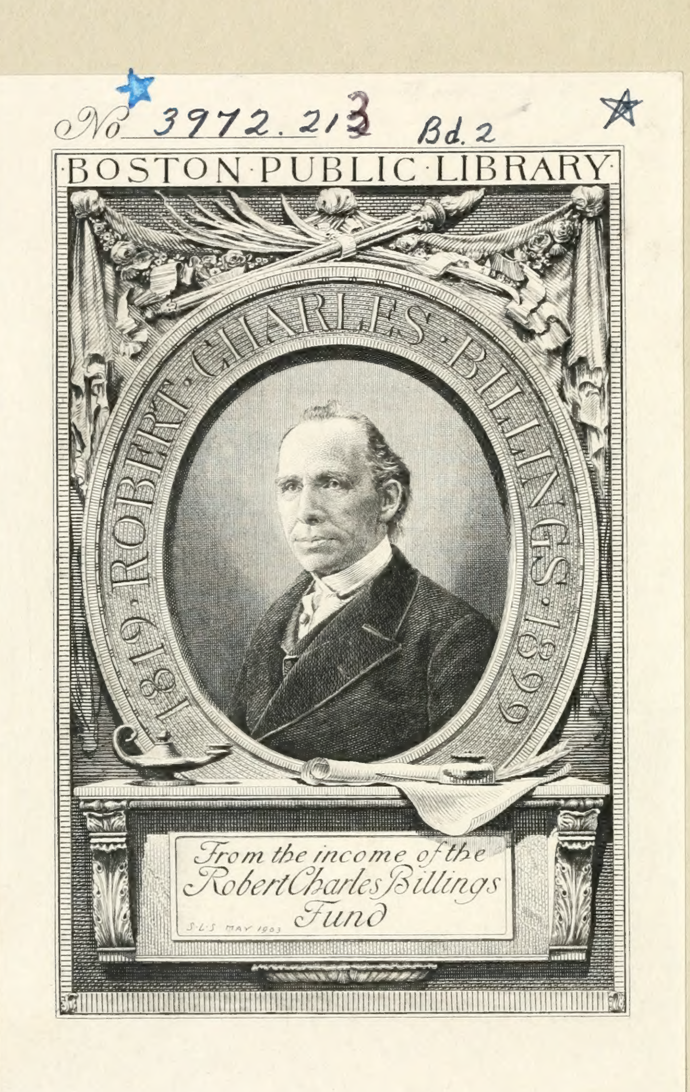
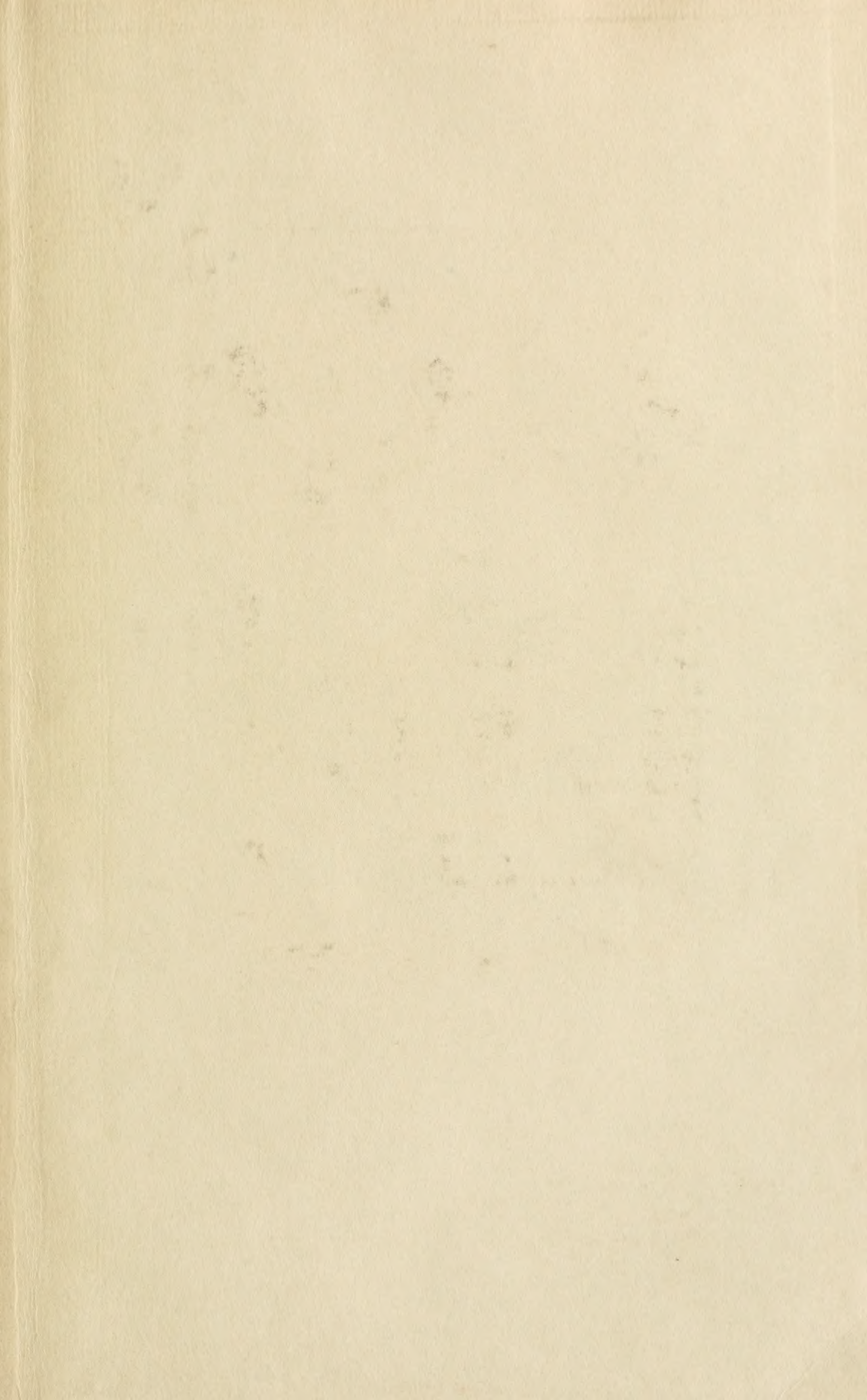



BOSTON·PUBLIC·LIBRARY
1819·ROBERT·CHARLES·BILLINGS·1899
From the income of the
Robert Charles Billings
Fund
S·L·S MAY 1903





ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

ZWEITER ERGÄNZUNGSBAND.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

ZWEITER ERGÄNZUNGSBAND,

ENTSPRECHEND DEM ZWEITEN BANDE DES HAUPTWERKES.

SCHLUSSTERMIN FÜR DIE
VOLLSTÄNDIGE BERÜCKSICHTIGUNG DER LITTERATUR: 1. JANUAR 1901.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.
COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.
1903.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT.

Specieller Theil.

Aromatische Reihe.

V. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XII—XVIII.*)

☛ *Nur die Monoamino-Derivate und ihre Abkömmlinge sind an dieser Stelle behandelt, die Diamino-, Triamino-Derivate u. s. w. der Kohlenwasserstoffe dagegen im vierten Bande.*

VI. Phenole mit einem Atom Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XVIII—XXIII.*)

VII. Phenole mit zwei Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIII—XXV.*)

VIII. Phenole mit drei Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXV.*)

IX. Phenole mit vier Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXV—XXVI.*)

X. Phenole mit fünf Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVI.*)

XI. Phenole mit sechs Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVI.*)

XIII. Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVI—XXVII.*)

XIV. Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVII—XXVIII.*)

XV. Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVIII.*)

XVI. Alkohole mit vier Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVIII.*)

XVII. Phenolalkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVIII.*)

XVIII. Phenolalkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVIII.*)

XIX. Phenolalkohole mit vier Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVIII.*)

XX. Phenolalkohole mit fünf Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXVIII—XXIX.*)

XXI. Phenolalkohole mit sechs Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIX.*)

XXII. Phenolalkohole mit sieben Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIX*)

XXIII. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXIX—XXXV.*)

XXIV. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXXV—XLII.*)

XXV. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XLII—XLVIII.*)

XXVI. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XLVIII—L.*)

XXVII. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. L—LII.*)

XXVIII. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LII—LIII.*)

XXIX. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LIV—LV.*)

XXX. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LV.*)

XXXI. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LV.*)

XXXII. Säuren mit elf Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. LV—LVI.*)

XXXIII. Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LVI.*)

XXXIV. Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LVI.*)

XXXV. Säuren mit vierzehn und mehr Atomen Sauerstoff.

XXXVI. Einzelne Säuren.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LVI.*)

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

I. Verzeichniss der Litteratur-Quellen mit ihren Abkürzungen für das Hauptwerk und die Ergänzungsbände.

(Die für die Ergänzungsbände seit 1. Januar 1897 [s. Vorwort, Ergänzungsband I S. V-VI, VIII-IX] regelmässig und im Original benutzten Zeitschriften sind durch Cursivdruck kenntlich gemacht.)

Abkürzung	Titel	Für den II. Ergänzungsband vollständig bearbeitet bis
A.	*Liebig's Annalen der Chemie*	**314**, 258
A. ch.	*Annales de chimie et de physique*	[7] **20**, 574
Am.	*American chemical Journal*	**24**, 529
Am. Soc.	*Journal of the American chemical Society*	**22**, 814
A. Pth.	*Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*	**45**, 155
Ar.	*Archiv der Pharmacie*	**238**, 699
B.	*Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*	**33**, 3469
Bl.	*Bulletin de la société chimique de Paris*	[3] **23**, 928
Bulet.	Buletinul societații de sciințe din Bucuresci.	
C.	*Chemisches Centralblatt*	**1900** II, 1300
C. r.	*Comptes rendus de l'Académie des sciences*	**131**, 1326
Ch. J.	*Chemische Industrie*	**23**, 572
Ch. Z.	*Chemiker-Zeitung* (*Cöthen*)	**24**, 1148
Chem. N.	*Chemical News*	**82**, 316
D.	DINGLER's Polytechnisches Journal.	
D.R.P.	Patentschrift des Deutschen Reiches.	
El. Ch. Z.	*Elektrochemische Zeitschrift*	**7**, 211
Fr.	(*Fresenius'*) *Zeitschrift für analytische Chemie*	**39**, 794
Frdl.	FRIEDLÄNDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrication (Berlin, SPRINGER).	
G.	*Gazzetta chimica italiana*	**30** II, 494
Gm.	L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Band 1—4 (1848—1870) u. Supplementband 1—2 (1867—1868).	
Grh.	GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bde. (1853—1856).	
H.	(*Hoppe-Seyler's*) *Zeitschrift für physiologische Chemie*	**31**, 226
J.	Jahresbericht der Chemie.	
J. pr.	*Journal für praktische Chemie*	[2] **62**, 577
J. Th.	Jahresbericht der Thierchemie.	
L. V. St.	*Landwirthschaftliche Versuchsstationen*	**54**, 479
M.	*Monatshefte für Chemie*	**21**, 1036
P.	POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie.	
P. C. H.	*Pharmaceutische Centralhalle*	**41**, 808
P. Ch. S.	*Proceedings of the Chemical Society*	**16**, 218
Ph. Ch.	*Zeitschrift für physikalische Chemie*	**35**, 724
R.	*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*	**19**, 338
R. A. L.	*Atti della reale Accademia dei Lincei* (*Rendiconti*)	[5] **9** II, 378
Soc.	*Journal of the chemical Society of London*	**77**, 1334
W.	*Annalen der Physik* (früher WIEDEMANN, z. Zt. DRUDE)	[4] **3**, 766
Z.	Zeitschrift für Chemie.	
Z. a. Ch.	*Zeitschrift für anorganische Chemie*	**25**, 467
Z. Ang.	*Zeitschrift für angewandte Chemie*	**1900**, 1316
Z. B.	*Zeitschrift für Biologie*	**40** (N. F. **22**), 391
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	**7**, 388.
Z. Kr.	*Zeitschrift für Krystallographie*	**33**, 659
Ж.	*Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft*	**32**, 744

☛ **Zeittafel der für die chemische Litteratur wichtigsten Journale von 1850—1899 s. Ergänzungsband I, S. 9.**

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_4 = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. von BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie).
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
% = Procent.
%*ig* = procentig.
rac. = racemisch.
s. = symmetrisch.
Schmelzp. = Schmelzpunkt
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.
i. D. = im Dampf.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage. Vier Bände. Hamburg und Leipzig. 1893—1899).

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer*: {..}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursivschrift gesetzt.

AROMATISCHE REIHE.

Einleitung (*S. 1—14*).

Constitution des Benzols:

Litteratur: W. Marckwald: Die Benzoltheorie (1. Heft des II. Bandes der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von F. B. Ahrens. Stuttgart 1897).

Neue Anschauungen über die Constitution des Benzols sind unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Formel im Anschluss an die Annahme von „Partialvalenzen (Affinitätsresten)" bei Doppelbindungen entwickelt worden. Von dieser Annahme ausgehend, gelangt man zu der Folgerung, dass bei der Gruppirung der Doppelbindungen, wie sie im Benzolmolekül sich findet, die Partialvalenzen durch gegenseitige Sättigung vollständig bezw. bis auf geringe Reste verschwinden, und damit zu einer Erklärung des gesättigten Charakters der aromatischen Verbindungen. S. hierüber: Thiele, *A.* **306**, 125; **311**, 252; Knoevenagel, *A.* **311**, 224.

H. Kauffmann (*B.* **33**, 1725) stellte „Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols" an auf Grund der Fähigkeit gewisser aromatischer Verbindungen, in Dampfform unter dem Einfluss von Teslaströmen schon unter Luftdruck Lichterscheinungen zu zeigen. Die Verbindungen, welche diese Eigenschaft besitzen, enthalten nach Kauffmann den Benzolkern in einem eigenthümlich gelockerten Zustand (*X*-Zustand), in welchem er prädisponirt ist, in Ringe von chinonartiger Structur überzugehen.

Betrachtungen zur Stereochemie des Benzols vgl. ferner: Vaubel, *J. pr.* [2] **44**, 137, 572; **49**, 308; **50**, 58; **52**, 548; **55**, 221; Collie, *Soc.* **71**, 1013; Erlenmeyer jr., *A.* **316**, 57.

S. 4, Z. 25 v. o. u. ff.: Zu den hier mitgetheilten Schlüssen bezüglich der Existenz von zwei symmetrischen Wasserstoffatompaaren vgl.: Liebermann, B. ***9****, 1778;* ***10****, 77, 611.*

S. 4, Z. 19 v. u. statt: „Thymochinon" lies: „Oxythymochinon".

S. 10, Z. 4—3 v. u. statt: „Ist ein Benzolderivat C_6H_5X *durch directe Oxydation in einen Körper* $C_6H_4X.OH$ *überführbar, so . . . ." lies: „Ist in einem Benzolderivat* C_6H_5X *das HX durch directe Oxydation in HXO überführbar (z. B.* $HNO_2 + O = HNO_3$*), so . . . ."*

S. 12, Z. 8 v. o. statt: „$C_6H_5.N:NH.C_6H_5$*" lies: „*$C_6H_5.N:N.NH.C_6H_5$*".*

S. 12, Z. 10 v. o. statt: „$CH_3.C_6H_4.N:NH.C_6H_4.CH_3$*" lies: „*$CH_3.C_6H_4.N:N.NH.C_6H_4.CH_3$*".*

S. 12, Z. 11 v. o. statt: ⬡ *N:NH* ⬡ *lies:* ⬡ *N:N.NH* ⬡.

S. 12, Z. 12 v. o. statt: „Diazaominobenzol" lies: „Diazoaminobenzol".

S. 12, Z. 13 v. o. statt: „CH_3 ⬡ *N:NH* ⬡ CH_3*" lies: „*CH_3 ⬡ *N:N.NH* ⬡ CH_3*".*

S. 12, Z. 23 v. u. statt: „CH_3Cl_3*" lies: „*CH_3Cl*".*

Bezeichnung der aromatischen Verbindungen (S. 13—14).* Die einwerthigen Reste der aromatischen Kohlenwasserstoffe (Phenyl, Tolyl u. s. w.), deren freie Valenz dem Benzolkern angehört, werden von Vorländer (*J. pr.* [2] **59, 247) Arryl-Reste — zweckmässiger erscheint die Schreibweise: „Aryl" — genannt; für diejenigen einwerthigen Reste (Benzyl u. s. w.), deren freie Valenz der Seitenkette angehört, ergiebt sich daraus die Bezeichnung „Aralkyle" (= arylirte Alkyle).

I. *Kohlenwasserstoffe (*S. 14—40*).

A. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (*S. 14—16*)

Isomere Kohlenwasserstoffe s. im Hptw. Bd. I, S. 109—125 u. Spl. dazu!

Die im Erdöl vorkommenden, gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} werden als „Naphtene" bezeichnet (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *B.* **16** Ref., 1876).

Vorkommen der Naphtene: Im californischen Petroleum: MABERY, *Am.* **19**, 796; im Schiefertheer: HEUSLER, *B.* **30**, 2746; in den leichten Oelen, welche aus schweren Mineralölen durch mässige Ueberhitzung der Dämpfe (Crackingprocess) erhalten werden: ENGLER, *B.* **30**, 2908.

Darstellung der Naphtene aus kaukasischer Naphta: Man gewinnt sie in annähernd reinem Zustand, indem man die Naphta-Oele zunächst von 10° zu 10° fractionirt, die Fractionen dann mit 10 Gewichtsprocenten Schwefelsäure (zur Entfernung ungesättigter Kohlenwasserstoffe), darauf mit dem halben Volum Salpeterschwefelsäure (zur Entfernung aromatischer Kohlenwasserstoffe) schüttelt, endlich einer sorgfältigen Dephlegmation unterwirft. Zur Gewinnung ganz reiner Präparate stellt man zunächst die Chloride $C_nH_{2n-1}Cl$ durch Chloriren der Kohlenwasserstoffe dar, führt diese durch Erhitzen mit 6 Vol. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130—140° (24 Stunden) in die Jodide $C_nH_{2n-1}J$ über und reducirt die reinen Jodide wieder mit dem Kupferzinkpaar und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *Ж.* **30**, 59; *C.* **1898** II, 576; *A.* **301**, 154; **301**, 1).

Durch feuchtes Chlor werden die Naphtene bei 25° leicht in die Chloride $C_nH_{2n-1}Cl$ verwandelt. Brom in Gegenwart von etwas $AlBr_3$ verwandelt in die Perbromderivate der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe (manchmal unter Isomerisation), z. B. Dimethylnaphtene $C_6H_{10}(CH_3)_2$ in Tetrabromxylol $C_6Br_4(CH_3)_2$. Durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,025—1,075) auf 115—125° entstehen Mononitroderivate $C_nH_{2n-1}(NO_2)$ und zwar aus Naphtenen mit Seitenketten hauptsächlich solche mit tertiär gebundener Nitrogruppe. Von alkalischer und neutraler Kaliumpermanganatlösung werden die Naphtene kaum oxydirt, während Salpetersäure zu Dicarbonsäuren oxydirt (M.).

1. *Kohlenwasserstoffe C_6H_{12} (*S. 14*).

1) ****Hexahydrobenzol*** von WREDEN, ZNATOWICZ (*A.* **187**, 163) und KIJNER (*Ж.* **23**, 20; **24**, 450) (*S. 14*). *Die im Hptw an dieser Stelle beschriebene, durch Reduction von Benzol mit Jodwasserstoffsäure bei 280° erhaltene Verbindung ist als Methylcyclopentan* $CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}$ *erkannt worden und daher hier zu streichen. Vgl. Kijner, J. pr.* [2] ***56****, 364. Vgl. auch Spl. Bd. I, S. 19, Nr. 7.*

2) ***Cyclohexan, Hexanaphten, Hexamethylen*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH_2$. *V.* Im amerikanischen (YOUNG, *Soc.* **73**, 906; FORTEY, *Soc.* **73**, 932), sowie im rumänischen (PONI, *C.* **1900** II, 452) und galizischen (FORTEY) Petroleum und im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, *B.* **28**, 577). — *B.* Durch Reduction von Jodcyclohexan (S. 3) mit Zink und Eisessig (BAEYER, *A.* **278**, 110) oder mit Zink und Salzsäure (ZELINSKY, *B.* **28**, 1022). Man tröpfelt eine Lösung von 20 g 1,6-Dibromhexan (Spl. Bd. I, S. 47) in 20 g m-Xylol auf 10 g. unter m-Xylol befindliches, staubförmiges Natrium (PERKIN jr., *B.* **27**, 217; HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 599). — *Darst.* Aus der Naphta-Hexanaphtenfraction 80—82° durch Chloriren zu $C_6H_{11}Cl$, Ueberführung des Chlorids in Jodid $C_6H_{11}J$ (mittels HJ bei 145°) und Reduction des Jodids mittels Zinkkupfer und Salzsäure (M., *Ж.* **30**, 151; *A.* **302**, 1).

Erstarrungspunkt: —11° (MARKOWNIKOW, *Ж.* **31**, 356; *C.* **1899** II, 19). Schmelzp.: +4,7° (YOUNG, FORTEY, *Soc.* **75**, 873). Kp: 79,5° (corr.) (BAEYER). Kp_{740}: 81—82° (ZELINSKY). Kp_{760}: 80,85° (Y., F., *Soc.* **75**, 873). $Kp_{761,15}$: 80,5—80,8° (M.). D^0_4: 0,79675 (Y., F.). D^{15}_{15}: 0,7771 (F., *Soc.* **73**, 932). D^{20}_4: 0,790 (BRÜHL, *B.* **27**, 1066); 0,7764 (Z.); 0,7727 (M.). n_D: 1,4258 (Z.); 1,42446 (F.). Mol. Brechungsvermögen: 27,66 (B.). Absorptionsspectrum: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **77**, 846. Mol. Verbrennungswärme: 946,2 Cal. (ZOUBOW, *Ж.* **30**, 188, 926; *C.* **1899** I, 586; vgl. auch STOHMANN, *J. pr.* [2] **48**, 450). Dampfdruck, spec. Volum und kritische Constanten: Y., F., *Soc.* **75**, 873. Brechungsvermögen, magnetische Rotation: Y., F., *Soc.* **77**, 372. — Salpeterschwefelsäure und rauchende Salpetersäure in der Kälte wirken nicht ein. Beim Kochen giebt Salpetersäure hauptsächlich Adipinsäure (Spl. Bd. I, S. 293). Durch Chlor wird bei etwas erhöhter Temperatur $C_6H_{11}Cl$ und $C_6H_{10}Cl_2$ (S. 3) gebildet. Brom wirkt bei 100—110° ein, wobei gleich Polybromide ent-

stehen. Brom bei Gegenwart von $AlBr_3$ erzeugt krystallinische Bromderivate des Methylpentamethylens. Jodwasserstoffsäure im Einschlussrohr wirkt nicht ein; aus den Derivaten aber bildet sich reichlich Methylpentamethylen und wenig Hexan (M.).

Chlorcyclohexan $C_6H_{11}Cl$. *B.* Aus Cyclohexan durch Einwirkung von Chlor im diffusen Lichte (FORTEY, *Soc.* **73**, 940; MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 9). Aus Cyclohexanol (Spl. Bd. I, S. 83) durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° (M.). — Farblose, etwas ätzend riechende Flüssigkeit. Kp_{768}: 143°. D^{15}_{15}: 0,978 (M.). Kp_{768}: 141,3—141,6°. D^{15}_{15}: 0,9800. n_D: 1,45552. Brechungsvermögen, magnetische Drehung: F., *Soc.* **73**, 940; YOUNG, F., *Soc.* **77**, 373. Einwirkung von HJ: M., *A.* **302**, 36. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht Hexanaphtylen (S. 7) und der Aether $C_6H_{11}.O.C_2H_5$. Bei der Einwirkung von Zinkmethyl entsteht, neben geringen Mengen ungesättigter Verbindungen, Methylcyclohexan (s. u.); bei der Umsetzung mit Zinkäthyl entstehen dagegen nur 30% Aethylcyclohexan, neben bedeutenden Mengen Hexanaphtylen, Aethylen und Grenzkohlenwasserstoffen (KURSANOW, *B.* **32**, 2973).

Dichlorcyclohexan $C_6H_{10}Cl_2$. *B.* Aus Cyclohexan durch Chlorirung im diffusen Lichte (FORTEY, *Soc.* **73**, 943). — Kp: 193—194°. D^{15}_{15}: 1,1678. n_D: 1,48862 (F.). Brechungsvermögen, magnetische Rotation: F., *Soc.* **73**, 943; YOUNG, F., *Soc.* **77**, 373.

Bromcyclohexan $C_6H_{11}Br$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Vol. Cyclohexanol mit 5 Vol. rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° im Rohr (BAEYER, *A.* **278**, 107). Aus Tetrahydrobenzol (S. 7) durch Bromwasserstoffsäure (FORTEY, *Soc.* **73**, 946). — Oel. Kp: 165° bis 166° (corr.) unter geringer Zersetzung (B.). Kp: 162—163° unter geringer Zersetzung. D^{15}_{15}: 1,3290. n_D: 1,49564 (F.). Bei der Destillation mit Chinolin entsteht Tetrahydrobenzol.

1,2-Dibromcyclohexan $C_6H_{10}Br_2$. *B.* Aus Brom und Tetrahydrobenzol (BAEYER, *A.* **278**, 108; MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 29; FORTEY, *Soc.* **73**, 948). — Kp_{100}: 145—146° (F.).

1,4-Dibromcyclohexan $C_6H_{10}Br_2$. a) ***Cis-Form.*** *B.* Entsteht neben der Trans-Form bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 5 g Cis- oder Trans-Chinit (Spl. Bd. I, S. 94) mit 25 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure (BAEYER, *A.* **278**, 94). Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Soda und saugt die flüssige Cis-Form von der festen Trans-Form ab. — Flüssig.

b) ***Trans-Form.*** *B.* s. die Cis-Form (BAEYER). — Krystalle aus Aether. Schmelzpunkt: 113°. Beim Erhitzen mit Chinolin auf 190° entsteht Dihydrobenzol (S. 12).

Tetrabromcyclohexan, Dihydrobenzoltetrabromid $C_6H_8Br_4$. *B.* Aus Dihydrobenzol (S. 12) und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (BAEYER, *A.* **278**, 96). — Oktaëderähnliche Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 184—185°. Wird von Zinkstaub + Eisessig zu Dihydrobenzol reducirt.

Jodcyclohexan $C_6H_{11}J$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclohexanol mit Jodwasserstoffsäure im Wasserbade (BAEYER, *A.* **278**, 107). Aus Chlorcyclohexan und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Einschlussrohr bei 145° (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 12). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: ca. 180° (B.). Kp_{765}: 193°. Kp_{40}: 96°. D^{15}_{15}: 1,626 (M.). Liefert durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 230° neben einem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ einen Kohlenwasserstoff C_6H_{12} (wahrscheinlich Methylpentamethylen) (ZELINSKY, *B.* **30**, 388).

1,4-Dijodcyclohexan $C_6H_{10}J_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chinit mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (BAEYER, *A.* **278**, 96).

a) ***Cis-Form.*** Flüssig.

b) ***Trans-Form.*** Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°.

Nitrocyclohexan $C_6H_{11}.NO_2$. *B.* Aus Salpetersäure (D: 1,075) und Hexanaphten bei 120° (Ausbeute ca. 11%; daneben wird viel Adipinsäure gebildet) (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 15). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrungspunkt: —34° (M., *Ж.* **31**, 356; *C.* **1899 II**, 19). Kp_{768}: 205,5—206°. Kp_{40}: 109°. D^{20}_{20}: 1,0616. Mit alkoholischem Natriumhydroxyd entsteht ein weisser Niederschlag. Durch Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig entsteht Cyclohexanon (Spl. Bd. I, S. 516) und Aminocyclohexan (Spl. Bd. I, S. 620).

2. *Methylcyclohexan, Hexahydrotoluol, Heptanaphten C_7H_{14} (*S. 14—15*). *V.*

Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* **73**, 906). — *B.* Durch gelindes Erwärmen von Chlorcyclohexan (s. o.) mit Zinkmethyl, neben geringen Mengen ungesättigter Producte und unter reichlicher Gasentwickelung (Methan?) (KURSANOW, *B.* **32**, 2973). Bei 12-stdg. Erhitzen auf 250° eines bei 0° mit HJ-Gas gesättigten Gemisches aus 1 Vol. Suberylalkohol (Spl. Bd. I, S. 84) und 7 Vol. wässeriger Jodwasserstoffsäure (MARKOWNIKOW, *Ж.* **25**, 551). Aus 1-Methyl-3-Bromcyclohexan (S. 4) durch Reduction mit Zn + HCl (ZELINSKY, *B.* **30**, 1537). Aus 1-Methyl-2-Jodcyclohexan sowie aus 1-Methyl-3-Jodcyclohexan durch Einwirkung von Bromaluminium bei gewöhnlicher Temperatur (Z.). Aus 1-Methyl-3-Jodcyclohexan durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 159).

Aus 1-Methylcyclohexylhydrazin(3) durch Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lösung (KIJNER, Ж. 31, 1038; C. 1900 I, 957). Aus Hexahydro-o-Toluylsäure (10 g) (Hptw. Bd. II, S. 1127) durch Destillation mit Chlorzink (3 g) unter Entwickelung von Kohlensäure (EINHORN, A. 300, 161). — Ligroïnartig riechende Flüssigkeit. Kp: 97—99° (E.); 98—100° (M.). Kp_{748}: 101—102° (KIJNER). Kp_{752}: 101—102° (KURS.). Kp_{760}: 101° (Z.); 103° (corr.) (KNOEV.). D^0: 0,7791 (M.). D^0_0: 0,7804 (KURS.); 0,7887 (KIJNER). D^{15}: 0,7666 (M.). $D^{18,5}_4$: 0,7662 (KNOEV.). D^{20}_4: 0,7694 (Z.); 0,7641 (KURS.). D^{20}_0: 0,7715 (KIJNER). n_D: 1,41705 (KNOEV.). n_D^{19}: 1,4243 (Z.). — Liefert mit Brom und $AlBr_3$ Pentabromtoluol (S. 32). Löst sich in rauchender, stickoxydfreier Salpetersäure erst nach längerem Stehen. Gegen Bromdämpfe indifferent.

***Chlorhexahydrotoluol** $C_7H_{13}Cl$ (*S. 15, Z. 1—3 v. o.*). Liefert, mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 12 Stunden lang auf 250° erhitzt, ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Heptanaphten und Dimethylpentamethylen (MARKOWNIKOW, B. 30, 1217).

Chlorhexahydrotoluol $C_7H_{13}Cl = CH_3.C_6H_{10}Cl$ s. *Heptinhydrochlorid, Hptw. Bd. I, S. 162, Nr. 6, 4.*

1-Methyl-1-Chlorcyclohexan $C_7H_{13}Cl = CH_3.C_6H_{10}Cl$. Kp_{40}: 53—55°. Kp: 148° bis 151° (MARKOWNIKOW, TSCHERDYNZEW, Ж. 32, 302; C. 1900 II, 630).

1-Methyl-3-Chlorcyclohexan $C_7H_{13}Cl = CH_3.C_6H_{10}Cl$. *B.* Aus 1-Methylcyclohexanol(3) (Spl. Bd. I, S. 84) und conc. Salzsäure bei 100° (KNOEVENAGEL, A. 297, 153). — Farbloses Oel. Kp_{10}: 56—57°. D^{15}_4: 0,9706.

1-Methyl-3,3-Dichlorcyclohexan $C_7H_{12}Cl_2 = CH_3.C_6H_9Cl_2$. *B.* Aus 1-Methylcyclohexanon(3) (Spl. Bd. I, S. 517) und PCl_5 in Petroleumäther (KLAGES, B. 32, 2568). — Sehr unbeständiges Oel.

1-Methyl-3-Bromcyclohexan $C_7H_{13}Br = CH_3.C_6H_{10}Br$. *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol (Spl. Bd. I, S. 84) durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure (ZELINSKY, B. 30, 1534; KONDAKOW, SCHINDELMEISER, J. pr. [2] 61, 482, 576). — Flüssigkeit. Kp_8: 61,5—62°. D^{19}_4: 1,2789 (Z.). Kp_{10}: 70—71°. D^{15}_4: 1,2543 (KNOEVENAGEL, A. 297, 153). Kp_{11}: 60°. D^{20}_{20}: 1,2634. n_D^{20}: 1,49794; $[\alpha]_D$: 1,23° (Ko., SCH.). Drehung im 2 dcm Rohr: +5,45° (Z.).

Methyldibromcyclohexan $C_7H_{12}Br_2 = CH_3.C_6H_9Br_2$. *B.* Aus 1-Methylcyclohexen(2 oder 3) (S. 8) und Brom (KNOEVENAGEL, A. 297, 159). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 117° bis 118°. D^{15}_4: 1,5178.

1-Methyl-3-Jodcyclohexan $C_7H_{13}J = CH_3.C_6H_{10}J$. *B.* Aus dem 1-Methylcyclohexanol(3) und Jodwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur (ZELINSKY, B. 30, 1534; KNOEVENAGEL, A. 297, 154). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{30-33}: 97—99°. Kp_{760}: 201—202° unter geringer Zersetzung (Z.). Kp_{10}: 82—83°. D^{15}_4: 1,5516 (KN.). Kp_{30}: 100—110° (WALLACH, A. 289, 343). Liefert mit Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur Methylcyclohexan und Isomere desselben (Z.).

1-Methyl-1-Nitrocyclohexan $C_7H_{13}O_2N = CH_3.C_6H_{10}.NO_2$. Erstarrt in der Kälte zur glasigen Masse vom Schmelzp.: —71°. Kp_{40}: 109—110°. D^0_0: 1,0367. D^{20}_0: 1,025 (MARKOWNIKOW, TSCHERDYNZEW, Ж. 32, 302; C. 1900 II, 630).

3. *Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} (*S. 15*).

1) ***1,3-Dimethylcyclohexan, Hexahydro-m-Xylol, Oktonaphten*** $C_6H_{10}(CH_3)_2$ (*S. 15*). *B.* Bei der Reduction von $C_8H_{15}J$ mit dem Zn-Cu-Paar oder mit Zink und Salzsäure (MARKOWNIKOW, B. 30, 1213, 1219 Anm.). Bei der Reduction des aus 1,3-Dimethylcyclohexanol(2) (Spl. Bd. I, S. 85) und conc. Jodwasserstoffsäure dargestellten Jodids (ZELINSKY, B. 28, 781). Aus 1,3-Dimethyl-5-Jodcyclohexan (S. 5) durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub (KNOEVENAGEL, A. 297, 167). Beim Erhitzen von Camphopyrsäure (Spl. Bd. I, S. 339) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,8) und etwas rothem Phosphor auf 280° (MARSH, GARDNER, Soc. 69, 81). — Kp_{738}: 118—119°. D^0_0: 0,7733. D^{20}_0: 0,7587 (MARKOWNIKOW). Kp_{751}: 119,5°. D^{19}_0: 0,7688 (Z.). Kp_{744}: 120°. D^{18}_4: 0,7736. n_D: 1,4270 (KN.). n_D^{20}: 1,4234 (Z., B. 30, 1539). Giebt beim Erwärmen mit Salpetersäure und Schwefelsäure Trinitro-m-Xylol vom Schmelzp.: 172—174°.

1,3-Dimethyl-Chlorcyclohexan $C_8H_{15}Cl$. Kp: 169—171°. D^0_0: 0,9433. D^{20}_{20}: 0,9247 (SHUKOWSKI, Ж. 27, 303). Kp: 173—175° (MARKOWNIKOW, B. 30, 1219). Beim Kochen mit Benzol und Zinkstaub entstehen zwei Oktonaphtylene (S. 9) und Dioktonaphtylen. Giebt, mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 10 Stunden auf 250—260° erhitzt, Dimethylcyclohexan neben niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen (Methylpentamethylen?).

1,3-Dimethyl-5-Bromcyclohexan $C_8H_{15}Br = C_6H_9(CH_3)_2Br$. *B.* Aus 1,3-Dimethylcyclohexanol(5) (Spl. Bd. I, S. 85) durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (KNOEVENAGEL, A. 297, 162). — Kp_6: 67—69°. Kp: 185—190°. D^{15}_4: 1,2037.

1,3-Dimethyl-5-Jodcyclohexan $C_8H_{15}J = C_6H_9(CH_3)_2J$. *B.* Aus 1,3-Dimethylcyclohexanol(5) und Jodwasserstoffsäure (Knoevenagel, *A.* **297**, 163). — Hellgelbes Oel. Kp_{10}: 92—93°. D^{15}_4: 1,4390.

3) ***1,4-Dimethylcyclohexan, Hexahydro-p-Xylol*** $C_6H_{10}(CH_3)_2$. *B.* Aus dem 1,4-Dimethylchinit (Spl. Bd. I, S. 95) durch folgeweise Umwandlung in das entsprechende Jodid und Reduction des letzteren mit Zinkpalladium in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure (Zelinsky, Naumow, *B.* **31**, 3207). — Kp_{732}: 119,5—120° (corr.). D^{20}_4: 0,7690. n_D^{20}: 1,4244. Leicht löslich beim Erwärmen in einem Gemisch von Salpeterschwefelsäure. Einwirkung von Brom bei Gegenwart von $AlBr_3$ liefert Tetrabrom-p-Xylol (S. 33).

Der im Hptw. unter dieser Nummer aufgeführte Kohlenwasserstoff (S. 15) ist höchstwahrscheinlich nicht Hexahydroxylol (Z., N.).

1,4-Dimethyl-2,5-Dibromcyclohexan $C_8H_{14}Br_2 = C_6H_8(CH_3)_2Br_2$. *B.* Aus dem Dimethylchinit durch kurze Einwirkung von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei 100° (Zelinsky, Naumow, *B.* **31**, 3206). — Von den zwei stereoisomeren Modificationen ist die eine flüssig, die andere schmilzt bei 93—94°.

4) ***Aethylcyclohexan*** $C_6H_{11}.C_2H_5$ (*vgl. auch Nr. 5*). *B.* Aus Chlorcyclohexan (S. 3) und Zinkäthyl, neben reichlichen Mengen Naphtylen, Aethylen und Grenzkohlenwasserstoffen (Kursanow, *B.* **32**, 2973; *Ж.* **31**, 534). — Kp_{755}: 132—133°. D^0_0: 0,7913. D^{20}_0: 0,7772.

5) ***Santoren*** (*Aethylcyclohexan* $C_6H_{11}.C_2H_5$ oder *1-Methyl-2-Aethylcyclopentan* $C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)$?). *B.* Aus dem Santoron $C_8H_{14}O$ (s. Hptw. Bd. II, S. 2068 u. Spl. dazu) durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure, Jod und rothem Phosphor. — Kp: 133—134° (Francesconi, *G.* **29** II, 249—250).

4. *Kohlenwasserstoffe C_9H_{18} (*S. 15*).

2) ****1,3,5-Trimethylcyclohexan, Hexahydromesitylen*** $C_6H_9(CH_3)_3$ (*S. 15*). *B.* Entsteht neben Pseudocumol und Hexahydropseudocumol(?) beim Erhitzen von Campholsäure (Spl. Bd. I, S. 203) mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) (Guerbet, *A. ch.* [7] **4**, 300). — D^4: 0,7867.

Chlorhexahydromesitylen $C_9H_{17}Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor, im Sonnenlicht, in mit wenig Jod versetztes Hexahydromesitylen (Guerbet, *A. ch.* [7] **4**, 299). — Flüssig. Kp: 189—192°.

3) ****1,2,4-Trimethylcyclohexan, Hexahydropseudocumol, Nonaphten*** $C_6H_9(CH_3)_3$ (*S. 15*). *B.* Beim Erhitzen von Campholen (Spl. Bd. I, S. 28) mit Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 275° (Guerbet, *A. ch.* [7] **4**, 345). Entsteht auch neben Dicampholen beim Schütteln von Campholen mit Vitriolöl (G.). Bei der Reduction von 1,2,4-Trimethylcyclohexanol(3) (Spl. Bd. I, S. 85) (Zelinsky, Reformatsky, *B.* **29**, 215). — Kp: 142—144°. D^{18}_4: 0,7807 (Z., R.). Brom + $AlCl_3$ erzeugt Tribrompseudocumol (Hptw. Bd. II, S. 67). {Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 120—130° entstehen} u. A. zwei Nitroderivate $C_9H_{17}O_2N$ (s. u.).

Jodnononaphten $C_9H_{17}J$ *s. Hptw. Bd. I, S. 199.*

Nitrononaphten $C_9H_{17}O_2N = C_6H_8(CH_3)_3.NO_2$. a) ***Secundäres Nitroderivat.*** *B.* Entsteht neben dem tertiären Nitroderivat und anderen Verbindungen beim Erhitzen von 4 ccm Nonaphten mit 20 ccm Salpetersäure (D: 1,075) auf 120—130° (Konowalow, *Ж.* **25**, 393). Man erwärmt den bei 155—165° (unter 120 mm Druck) siedenden Antheil des Productes mehrere Tage lang auf dem Wasserbade mit überschüssiger Kalilauge (1 Thl. KOH, 2 Thle. H_2O) und lässt 2 Wochen stehen. Das tertiäre Nitroderivat schwimmt als Oel auf der alkalischen Lösung, das secundäre fällt man aus der alkalischen Lösung durch H_2S. — Erstarrt nicht bei —18°. Kp_{40}: 130,5°. Kp: 224—226° (an der Luft, unter partieller Zersetzung). D^0: 0,9947. D^{20}_0: 0,9754. Mol. Brechungsvermögen: 47,40. Löslich in conc. Kalilauge. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung des Natriumsalzes, unter Kühlung, mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die flüssige, labile Modification aus (K., *B.* **29**, 2198). Brom erzeugt ein Substitutionsproduct. Bei der Reduction mit Sn und Salzsäure entstehen Aminononaphten (Spl. Bd. I, S. 621) und ein Keton $C_9H_{16}O$.

b) ***Tertiäres Nitroderivat.*** *B.* Siehe das secundäre Nitroderivat (Konowalow, *Ж.* **25**, 411). — Erstarrt nicht bei —18°. Kp_{40}: 129°. Kp: 220—226° (an der Luft, unter partieller Zersetzung). D^0: 0,9919. D^{20}_0: 0,9766. Mol. Brechungsvermögen: 47,41. Unlöslich in conc. Kalilauge.

Bromnitrononaphten $C_9H_{16}O_2NBr$. *B.* Man versetzt eine Lösung von secundärem Nitrononaphten in conc. Kalilauge bei 0° mit Brom (Konowalow, *Ж.* **25**, 408). — Flüssig D^0: 1,3330. D^{20}_0: 1,3112. Mol. Brechungsvermögen: 54,51.

4) ***1,1,3-Trimethylcyclohexan*** $C_6H_9(CH_3)_3$. *B.* Durch Einwirkung von Zink und Eisessig auf 1,1,3-Trimethyl-5-Jodcyclohexan (s. u.) (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 202). — Kp_{770}: 137,5—138,5°. Kp_{760}: 137—138° (corr.). D^{15}_4: 0,7848. n_D: 1,4324.

1,1,3-Trimethyl-5-Jodcyclohexan $C_9H_{17}J = C_6H_8(CH_3)_3J$. *B.* Aus cis-Dihydroisophorol (Spl. Bd. I, S. 86, Z. 1 v. o.) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 201). — Kp_{12}: 97—98°. D^{20}_4: 1,3804.

5) ***Methyläthylhexamethylen*** *s. Hptw. Bd. I, S. 122.* — **Jodderivat** *s. Hptw. Bd. I, S. 199.*

6) ***Propylhexamethylen*** *s. Hptw. Bd. I, S. 122.*

5. *Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ (*S. 15—16*).

1) ****1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexan, Hexahydro-p-Cymol, p-Menthan, Terpan*** $C_6H_{10}(CH_3)[CH(CH_3)_2]$ (*S. 15*). Bezifferung bei den Namen der Derivate, die aus dem Stammnamen Menthan oder Terpan gebildet werden: $C_{[7]}.C_{[1]}<^{C_{[2]}.C_{[3]}}_{C_{[6]}.C_{[5]}}>C_{[4]}.C_{[8]}<^{C_{[9]}}_{C_{[10]}}$ (BAEYER, *B.* **27**, 436; WAGNER, *B.* **27**, 1636 Anm.). *B.* Aus Menthol (Hptw. Bd. III, S. 465) durch bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure bei 200° (KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 257). Scheint sich auch unter den Producten der Einwirkung von Vitriolöl auf Menthol zu finden (TOLLOTSCHKO, *Ж.* **29**, 42). Entsteht neben Menthon und Menthylhydrazin beim Kochen von Menthonmenthylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 486) mit verdünnter Salzsäure (KIJNER, *J. pr.* [2] **52**, 425). Aus l-Menthylhydrazin oder Aethylmenthylhydrazin durch Oxydation in alkalischer Lösung mit $K_3Fe(CN)_6$. Ausbeute: 44%. Durch Oxydation in neutraler Lösung erhält man es neben Menthen (S. 10) (K., *Ж.* **31**, 1039; *C.* **1900** I, 957). — *Darst.* Beim Eintragen von Natriumstücken in mit 5 Vol. Alkohol verdünntes Menthylchlorid (s. u.) (JÜNGER, KLAGES, *B.* **29**, 317). — Kp: 167—169° (KOND., LU.). D^{15}: 0,796. n_D: 1,44003 (J., KL.). Erfolgt die Nitrirung des Menthans mit Salpetersäure von der D: 1,075 bei 110°, so erhält man 71% des tertiären und ca. 29% des secundären und primären Nitroproducts (KONOWALOW, *Ж.* **31**, 1027; *C.* **1900** I, 975).

*Die im Hptw. Bd. II. S. 15 sub **5**, 2 und S. 16 sub **5**, 5 beschriebenen Verbindungen sind mit vorstehendem Kohlenwasserstoff identisch.*

3-Chlormenthan, Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$ u. s. w. *s. Hptw. Bd. III, S. 466 u. Spl. dazu.*

2-Chlormenthan, Carvomenthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$ u. s. w. *s. Spl. zu Bd. III, S. 468.*

3,3-Dichlormenthan, Menthonchlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 478.*

2) ****Terpilenhydrür*** *ist identisch mit Hexahydrocymol (s. o.).*

4) **α-Dekanaphten*** (*S. 16, Nr. 4*) (*β-Dekanaphten s. S. 7 sub Nr. 8*). Kp: 162—164°. D^0: 0,7936 (SUBKOW, *Ж.* **25**, 383).

Chlor-α-Dekanaphten $C_{10}H_{19}Cl$. Kp: 206—209° (corr.). D^0: 0,9335. D^{20}: 0,9186 (SUBKOW, *Ж.* **25**, 383). Liefert mit Eisessig und Natriumacetat bei 210° zwei Dekanaphtylene $C_{10}H_{18}$ und α-Dekanaphtylacetat (Spl. Bd. I, S. 146).

Dichlor-α-Dekanaphten $C_{10}H_{18}Cl_2$. *B.* Durch Chloriren von α-Dekanaphten (SUBKOW, *Ж.* **25**, 383). — Kp_{60}: 160—165°. Liefert beim Erwärmen mit Chinolin ein Terpen $C_{10}H_{16}$.

Trichlor-α-Dekanaphten $C_{10}H_{17}Cl_3$. *B.* Durch Chloriren von α-Dekanaphten (SUBKOW). — Kp_{60}: 180—190°.

5) ****Menthonaphten*** (*S. 16, Nr. 5*) *ist identisch mit Hexahydrocymol (s. o.).*

6) ***1,3-Diäthylcyclohexan*** $C_6H_{10}(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Reduction des aus 1,3-Diäthylcyclohexanol(2) dargestellten Jodids mit Zink und Salzsäure (ZELINSKY, RUDEWITSCH, *B.* **28**, 1343). — Kp: 169—171°. D^{22}_4: 0,7957. n_D^{20}: 1,4388.

7) ***1-Methyl-3-Methoäthylcyclohexan, Hexahydro-m-Cymol, m-Menthan*** $C_6H_{10}(CH_3)(C_3H_7)$. *B.* Aus 1-Methyl-3-Methoäthyl-5-Jodcyclohexan (S. 7) durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 174). — Kp_{756}: 167—168°. D^{14}_4: 0,8033. n_D: 1,44204.

1-Methyl-3-Methoäthyl-5-Chlorcyclohexan, s-Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl = C_6H_9(CH_3)(C_3H_7)Cl$. *B.* Aus dem symmetrischen Menthol durch Salzsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 148; **297**, 171). — Farbloses Oel. Kp_{12}: 94—96°. D^{14}_4: 0,9720.

1-Methyl-3-Methoäthyl-5-Bromcyclohexan, s-Menthylbromid $C_{10}H_{19}Br = C_6H_9(CH_3)(C_3H_7)Br$. Kp_{12}: 104—106°. D^{15}_4: 1,1992 (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 149; **297**, 171).

1-Methyl-3-Methoäthyldibromcyclohexan, m-Menthendibromid $C_{10}H_{18}Br_2 = C_6H_8(CH_3)(C_3H_7)Br_2$. Kp_{19}: 153—155°. D^{16}_4: 1,5210 (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 174).

1-Methyl-3-Methoäthyl-5-Jodcyclohexan, s-Menthyljodid $C_{10}H_{19}J = C_6H_9(CH_3)(C_3H_7)J$. *B.* Aus dem symmetrischen Menthol durch Jodwasserstoffsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 171). — Kp_{12}: 133—134°. D^{16}_4: 1,4016.

8) ***β-Dekanaphten,*** wahrscheinlich ***1,3-Dimethyl-5-Aethylcyclohexan*** $C_6H_9(CH_3)_2(C_2H_5)$ (RUDEWITSCH, *Ж.* **30**, 586; *C.* **1899** I, 176). *V.* Im kaukasischen Petroleum (SUBKOW, *Ж.* **25**, 383). — Flüssig. Kp: 168—170°. D^0: 0,8073. D^{20}: 0,7929. Wasserfreies $CuSO_4$ wirkt bei 300° nicht ein. Br + $AlBr_3$ giebt $C_{10}H_{11}Br_3$ und $C_{10}H_{10}Br_4$. Rauchende Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung einer Sulfosäure.

Monochlorderivate des β-Dekanaphtens $C_{10}H_{19}Cl$. *B.* Aus β-Dekanaphten entstehen durch feuchte Chlorirung zwei Monochlorderivate, beide mit secundär gebundenem Chlor (RUDEWITSCH, *Ж.* **25**, 387; **30**, 586; *C.* **1899 I**, 176). — 1) Kp_{110}: 145—147°. $Kp_{ca. 760}$: 213—216°. D^{20}_0: 0,9464. D^0_0: 0,9612. 2) Kp_{110}: 147—149°. $Kp_{ca. 760}$: 216° bis 219°. D^0_0: 0,9637.

Dichlor-β-Dekanaphten $C_{10}H_{18}Cl_2$. *B.* Neben Monochloriden durch feuchtes Chloriren von β-Dekanaphten (RUDEWITSCH, *Ж.* **30**, 586; *C.* **1899** I, 176). — Kp_{60}: 164—167°. D^{20}_0: 1,0865. D^0_0: 1,1022.

Dibrom-β-Dekanaphten $C_{10}H_{18}Br_2$. *B.* Aus den Dekanaphtylenen (S. 12) und Brom (Nebenproduct $C_{10}H_{17}Br$) (RUDEWITSCH, *Ж.* **30**, 586; *C.* **1899** I, 176). — Kp_{23}: 135° bis 145°.

Secundäres Nitro-β-Dekanaphten $C_{10}H_{19}O_2N$. *B.* Entsteht beim Nitriren von β-Dekanaphten mit Salpetersäure (D: 1,075) bei 125° (RUDEWITSCH, *Ж.* **30**, 586; *C.* **1899** I, 176). — Kp_{40}: 148—150°. D^0_0: 0,9931. D^{20}_0: 0,9778. n_D^{20}: 1,45929. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht neben dem entsprechenden Amin ein Keton (Kp: 200° bis 215°).

Tertiäres Nitro-β-Dekanaphten $C_{10}H_{19}O_2N$. *B.* Entsteht beim Nitriren von β-Dekanaphten mit Salpetersäure (D: 1,075) bei 125° (RUDEWITSCH, *Ж.* **30**, 586; *C.* **1899** I, 176). — Kp_{40}: 146—148°. D^0_0: 0,9979. D^{20}_0: 0,9831. n_D^{20}: 1,46009. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht neben dem entsprechenden Amin ein Keton (Kp: 200° bis 210°).

Nitrobrom-β-Dekanaphten $C_{10}H_{18}O_2NBr$. *B.* Aus secundärem Nitro-β-Dekanaphten in KOH-Lösung und Brom unter Eiskühlung (RUDEWITSCH, *Ж.* **30**, 586; *C.* **1899** I 176). — Farbloses Oel mit charakteristischem Geruch. D^0_0: 1,3740. D^{20}_0: 1,3552.

9) ***Tetrahydrofenchen.*** *B.* Bei 15-std. Erhitzen auf 210° von je 5 g Fenchylalkohol oder Fenchon mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und 1 g rothem Phosphor (WALLACH, *A.* **284**, 326). — Flüssig. Kp: 160—165°. D^{22}: 0,7945. n_D: 1,4370.

6. * Hendekanaphten $C_{11}H_{22}$ (S. *16*).

Chlorderivat *s. Hptw. Bd. I, S. 163.*

B. * Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (*S. 16—19*).

Isomere Kohlenwasserstoffe s. im Hptw. Bd. I, S. 123—137 u. Spl. dazu!

Zu den Kohlenwasserstoffen dieser Zusammensetzung gehören auch die *gesättigten bicyclischen Kohlenwasserstoffe.* Zu einer allgemein anwendbaren *Nomenclatur* dieser Verbindungen (BAEYER, *B.* **33**, 3771) gelangt man, wenn man in ihrem Namen die Gesammtzahl der Ringkohlenstoffatome mit dem Praefix „Bicyclo" und einer „Charakteristik" vereinigt, welch' letztere durch Ziffern angiebt, wieviel Kohlenstoffatome auf jeder der drei Brücken sich zwischen die beiden tertiären, an den Stellen der Ringverzweigung befindlichen Kohlenstoffatome lagern. Beispiele:

$$CH_2<\begin{matrix}CH.CH_2.CH_2\\ \vdots \\ CH.CH_2.CH_2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_2.CH.CH_2\\ CH_2\\ CH_2.CH.CH_2\end{matrix} \qquad CH_2<\begin{matrix}CH.CH_2\\ \vdots\\ CH.CH_2\end{matrix}$$

Bicyclo-[0,1,4]-heptan Bicyclo-[1,2,2]-heptan Bicyclo-[0,1,2]-pentan

(Vor I.) Cyclohexen, Tetrahydrobenzol, Hexanaphtylen $C_6H_{10} = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH\\ \vdots \qquad \vdots\\ CH_2.CH_2.CH\end{matrix}$.

B. Bei der Destillation von 1 Thl. Bromcyclohexan (S. 3) mit 5 Thln. Chinolin (BAEYER,

A. **278**, 107). Aus Chlorcyclohexan durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge oder Chinolin (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 27; FORTEY, *Soc.* **73**, 941). Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorcyclohexan, neben Aethylcyclohexan, Aethylen und Grenzkohlenwasserstoffen (KURSANOW, *B.* **32**, 2974). — Flüssig. Kp: 82—84° (corr.) (B.); 82,3° (F.); Kp_{752}: 83—84° (M.). D^0_0: 0,80893 (M.). D^{20}_{20}: 0,7995 (F.). D^{20}_4: 0,8102 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **49**, 240). Brechungsvermögen: BRÜHL; FORTEY. Absorptionsspectrum: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **77**, 846. Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 892,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **48**, 450). Magnetische Drehung: FORTEY. Verbindet sich direct mit N_2O_4. Rauchende Salpetersäure wirkt energisch und giebt neben wenig Adipinsäure eine Säure vom Schmelzp.: 137—139°.

1-Chlorcyclohexen(1), Chlornaphtylen $C_6H_9Cl = \frac{CH_2.CH_2.CH}{CH_2.CH_2.CCl}$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf Cyclohexanon (Spl. Bd. I, S. 516) (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 11). — Flüssig. Kp_{762}: 142—143°.

Tetrahydrobenzolnitrosat $NO.C_6H_{10}.O.NO_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 ccm conc. Salpetersäure in ein stark gekühltes Gemisch aus 1 g Tetrahydrobenzol, 1,5 g Isoamylnitrit mit 2 g Eisessig (BAEYER, *A.* **278**, 109). — Nadeln. Schmelzp.: 150° (unter plötzlicher Zersetzung).

1. *Kohlenwasserstoffe C_7H_{12} (*S. 16—17*).

1 u. 2) ****Tetrahydrotoluole, Heptanaphtylene, Methylcyclohexene*** $CH_3.C_6H_9$ (*S. 16*). *Siehe auch Heptin Nr. 5 im Hptw. Bd. I, S. 135 u. Spl. Bd. I, S. 27.*

a) ***1-Methylcyclohexen(1), α-Heptanaphtylen*** $\frac{CH_2.CH_2.C.CH_3}{CH_2.CH_2.CH}$. *B.* Aus dem tertiären Aminoheptanaphten (MARKOWNIKOW, TSCHERDYNZEW, *Ж.* **32**, 302; *C.* **1900** II, 630). — Kp_{747}: 108°.

b) ***1-Methylcyclohexen(2 oder 3), β-Heptanaphtylen*** $\frac{CH_2.CH_2.CH(CH_3)}{CH_2.CH:CH}$ oder $\frac{CH_2.CH_2.CH.CH_3}{CH:CH.CH_2}$. *B.* Beim Erwärmen des aus 1-Methylcyclohexanol(3) mit Jod und gelbem Phosphor erhaltenen Jodids $C_7H_{13}J$ mit Chinolin (WALLACH, *A.* **289**, 343). Aus cis-1-Methylcyclohexanol(3) (Spl. I, S. 84) mittels P_2O_5 (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 155; **297**, 158, 183). Aus 1-Methyl-3-Bromcyclohexan (S. 4) durch alkoholisches Kali (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **61**, 485; vgl. auch MARKOWNIKOW, TSCHERDYNZEW, *Ж.* **32**, 302; *C.* **1900** II, 630). — Wasserhelle Flüssigkeit von ligroïnähnlichem Geruch. Kp_{753}: 103—104°. Kp_{760}: 105—106° (corr.). $D^{20,3}_4$: 0,8048. n_D: 1,4454 (K.). D^{20}: 0,806. n_D: 1,4445 (W.). D^{20}_{20}: 0,8022. n_D^{20}: 1,44236. $[\alpha]_D$: 80°46′ (K., SCH.).

1-Methyl-3-Chlorcyclohexen(2 oder 3) $C_7H_{11}Cl = CH_3^{[1]}.C_6H_8Cl^{[3]}$. *B.* 1-Methylcyclohexanon(3) (Spl. Bd. I, S. 517) wird mit PCl_5 behandelt und das Reactionsproduct auf dem Wasserbade erwärmt (KLAGES, *B.* **32**, 2568). — Kp_{29}: 76—79°. Kp: 160—170° (zers.). D^{18}: 1,021. n_D: 1,48891. Das beim Bromiren entstehende Bromid giebt, mit Chinolin gekocht, m-Chlortoluol (S. 26).

3) ***Methylenhexahydrobenzol*** $CH_2:C_6H_{10}$(?). *B.* In sehr geringer Menge aus o-Methylolhexahydrobenzoësäureester (10 g) (Spl. zu Bd. II, S. 1484) durch Erwärmen mit Chlorzink (3 g) unter Entwickelung von CO_2 neben verharzten, braunschwarzen Condensationsproducten: $C_6H_{10}(CH_2.OH)(CO_2H) = CO_2 + H_2O + C_6H_{10}:CH_2$ (EINHORN, *A.* **300**, 161, 178). — Leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, an die Petroleumkohlenwasserstoffe erinnerndem Geruch. Kp: 105—115°.

4) ***Norcaran, Bicyclo-[0,1,4]-heptan*** $\frac{^{[5]}CH_2.^{[6]}CH_2.^{[7]}CH}{^{[4]}CH_2.^{[3]}CH_2.^{[2]}CH} > ^{[1]}CH_2$. Muttersubstanz (noch nicht isolirt) der Gruppe der Pseudophenylessigsäure und des Carons (vgl. BRAREN, BUCHNER, *B.* **33**, 3454).

2. *Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} (*S. 17*).

1) *„*Tetrahydro-m-Xylol*“(?), Lauroleen*** (*S. 17*). *B.* Bei langsamer Destillation von Camphansäure (Spl. Bd. I, S. 381) im CO_2-Strom (ASCHAN, *A.* **290**, 187). — $D^{18,6}_4$: 0,80187. n^{18}: 1,4479. $[\alpha]_j$: —23°. Oxydirt sich äusserst leicht an der Luft. Addirt 2 At. Brom. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Essigsäure, Oxalsäure u. A.

Lauroleen aus Aminolauronsäure. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Aminolauronsäure (Spl. Bd. I, S. 665) und salpetriger Säure (NOYES, *B.* **28**, 553; *Am.*

17, 432; TIEMANN, *B.* **33**, 2945). — Kp: 122°. D^{15}: 0,8033. D^{20}: 0,8004 (N.). Kp: 121° bis 122°. $D^{17,5}$: 0,8008. n_D: 1,44376. Dreht im dm-Rohr +19,9° (T.).

Isolaurolen *s. Kohlenwasserstoff C_8H_{14} aus Camphersäure, Spl. Bd. I, S. 28, Nr. **7**, 7.*

3) ****Oktonaphtylen, 1,3-Dimethylcyclohexen(X)*** (*S. 17*). a) ***α-Oktonaphtylen.*** *B.* Entsteht neben β-Oktonaphtylen und Dioktonaphtylen bei 50-stdg. Kochen von 70 g 1,3-Dimethylchlorcyclohexan (S. 4) mit 80 g Benzol und 15 g Zinkstaub (SHUKOWSKI, *Ж.* **27**, 303). — Kp: 118—119°.

b) ***β-Oktonaphtylen.*** *B.* Entsteht neben α-Oktonaphtylen und Dioktonaphtylen beim Kochen von 1,3-Dimethylchlorcyclohexan mit Benzol und Zinkstaub (SHUKOWSKI, *Ж.* **27**, 304). Kp: 122—123°.

Dioktonaphtylen $(C_8H_{14})_2$. *B.* Siehe oben α- und β-Oktonaphtylen (SHUKOWSKI, *Ж.* **27**, 304). — Kp: 262—264°. D^0_0: 0,9001. D^{20}_0: 0,8855.

5) ***Tetrahydro-m-Xylol, 1,3-Dimethylcyclohexen(4)*** $CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3)$: $CH=CH-CH_2$.

B. Beim Erhitzen von 1,3-Dimethylcyclohexanol(5) (Spl. Bd. I, S. 85) mit P_2O_5 auf wenig über 100° (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 156; **297**, 166). Entsteht neben Tetrahydro-s-Xylenol beim Eintragen von 5 g Natrium in die Lösung von 8 g 1,3-Dimethyl-5-Chlorcyclohexadiën(3,5) (S. 13) in 100 g mit Wasser gesättigtem Aether (KN.). — Wasserhelle, nach Ligroïn riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 124—125°. D^{18}_4: 0,8005. n_D: 1,443. Verharzt äusserst leicht. Giebt ein Dibromid vom Kp_6: 105—107° und $D^{18,5}_4$: 1,5390. Wird durch 1 Vol. Schwefelsäure + 4 Vol. Alkohol erst roth bis violett, dann violett, schliesslich blau gefärbt. Mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht 2,4,6-Trinitro-1,3-Xylol (S. 60).

3. *Kohlenwasserstoffe C_9H_{16} (*S. 17*).

3) ***1,1,3-Trimethylcyclohexen(4 oder 5)*** $C_6H_7(CH_3)_3$ (*vielleicht identisch mit Isogeraniolen, Spl. I, S. 29*). *B.* Durch Einwirkung von P_2O_5 auf Trimethylcyclohexanol (cis- oder trans-Dihydroisophorol, Spl. Bd. I, S. 85) (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 199). — Ligroïnartig riechende Flüssigkeit. Kp_{759}: 139—141°. D^{23}_4: 0,7981. n_D: 1,4453.

4. *Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ (*S. 17—19*).

2) ****Hydrocamphen*** (*S. 18*). Nach BOUVEAULT (*Bl.* [3] **11**, 137) entsteht aus salzsaurem Terpentinöl und Natrium neben Camphen ein bei 148—149° siedendes Hydrocamphen. D^0: 0,85155. n_D: 1,4454. Verbindet sich nicht mit Brom.

*Dibromcamphylidenbromid, Tetrabromhydrocamphen, Tribromcamphenhydrobromid $C_{10}H_{14}Br_4$ (*S. 18*). a) **α-Derivat.** *B.* Durch Einwirkung von PCl_3 und Brom auf Borneol (MARSH, GARDNER, *Soc.* **71**, 285). — Farblose Krystalle. Triklin (MIERS, BOWMAN). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Chloroform. $[\alpha]_D$ in Chloroform: + 90,3°.

b) ****β-Derivat.*** *B.* Durch Einwirkung von PCl_3 und Brom auf Campher (MARSH, GARDNER, *Soc.* **71**, 286). — Farblos, rhombisch (MIERS, BOWMAN). Schmelzp.: 143—144°. Schwer löslich in Chloroform. $[\alpha]_D$ in Chloroform: + 7,6°.

3) ****Hydrocamphen*** (*S. 18*). Möglicherweise identisch mit der im Hptw. an dieser Stelle aufgeführten Verbindung sind:

a) Camphan von ASCHAN, *B.* **33**, 1009. *B.* Durch Reduction von Pinenjodhydrat (Spl. zu Bd. III, S. 521) mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure in Eisessig. — Sechsseitige Blätter aus Methylalkohol. Schmelzp.: 153—154°. Kp: ca. 160°. Inactiv.

b) Dihydrocamphen von SEMMLER

$$\begin{array}{l} CH_2-\!\!-CH-\!\!-CH_2 \\ |\quad\ \ CH_3.C.CH_3 \\ CH_2-\!\!-C(CH_3).CH_2 \end{array}$$

? *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf in Alkohol gelöstes Bornylchlorid (s. Spl. zu Bd. III, S. 520), Pinendibromid (Hptw. Bd. III, S. 521) oder Camphendibromid (Hptw. Bd. III, S. 535) (SEMMLER, *B.* **33**, 777, 3424, 3426). — Tafelförmige Krystalle von sechsseitigem Umriss aus 95%igem Alkohol. Schmelzp.: ca. 151°. Kp: ca. 160°. Optisch inactiv.

Derivate des dem Campher zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes

„Camphan" $C_{10}H_{18}$. (Bezifferung:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2(2) \\ |\qquad C(CH_3)_2 \ | \\ CH_2-C(CH_3).CH_2(1) \end{array}$$

; vgl. FORSTER, *Soc.* **77**, 252).

1-Nitrocamphan (stabile Form) $C_{10}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<\begin{array}{l}CH_2\\CH.NO_2\end{array}$. *B.* Aus Bromnitrocamphan (100 g) (s. u.) in 250 ccm Alkohol und 20 g Kali in wenig Wasser (FORSTER,

Soc. **77**, 256). — Farblose, campherartige Masse aus Alkohol. Schmelzp.: 147—148°. Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$ in Alkohol: $+4,6^0$ (0,4992 g in 25 ccm), in Benzol: $+20,4^0$ (0,5003 g in 25 ccm). Beim Auflösen in heissen, wässerigen Alkalien entstehen die Salze des Pseudonitrocamphans. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitroso-Reaction. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht beim Kochen Campher.

1-Pseudonitrocamphan $C_{10}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<{CH_2 \atop C:N(OH):O}$. *B.* Beim vorsichtigen Ansäuern einer Lösung von Nitrocamphan in Kalilauge (FORSTER, *Soc.* **77**, 258). — Schmelzp.: ca. 74° bei raschem Erhitzen. Sehr leicht löslich in organischen Solventien. Färbt sich mit $FeCl_3$ tiefroth. Wandelt sich schnell in die stabile Modification (s. o.) um. $KMnO_4$ oxydirt zu Campher. — Kaliumsalz $K.C_{10}H_{16}O_2N$ Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{18}$ in Alkohol: $-75,6^0$ (0,2781 g in 25 ccm).

Benzoylpseudonitrocamphan $C_{17}H_{21}O_3N = C_8H_{14}<{CH_2 \atop C:N(:O).O.CO.C_6H_5}$. *B.* Aus Nitrocamphan, in Alkali gelöst, und Benzoylchlorid (FORSTER, *Soc.* **77**, 261). — Dunkelgrünes, viscoses Oel. $[\alpha]_D^{21}$ in Alkohol: $-19,3^0$ (0,4947 g in 25 ccm).

1,1-Chlornitrocamphan $C_{10}H_{16}O_2NCl = C_8H_{14}<{CH_2 \atop CCl.NO_2}$. *B.* Aus Campheroxim (15 g) (Hptw. Bd. III, S. 499), in Kalilauge suspendirt (30 g Aetzkali), mit Natriumhypochloritlösung (2 L. von 0,4% Gehalt an wirksamem Chlor) (FORSTER, *Soc.* **77**, 263). Aus dem Kaliumsalz des Pseudonitrocamphans mittels Chlorwassers (F.). — Sechsseitige Platten aus Alkohol. Schmelzp: 217°. Flüchtig mit Wasserdampf. $[\alpha]_D^{20}$ in Alkohol: $-53,1^0$ (0,5095 g in 25 ccm), in Benzol: $-71,9^0$ (0,5096 g in 25 ccm).

1,1-Bromnitrocamphan $C_{10}H_{16}O_2NBr = C_8H_{14}<{CH_2 \atop CBr.NO_2}$. *B.* Aus Campheroxim oder aus 1-Nitrocamphan mittels KBrO (FORSTER, *Soc.* **77**, 264). — Weiche, weisse, krystallinische Masse aus Alkohol. Schmelzp.: 220° (F., *Soc.* **75**, 1145). $[\alpha]_D$: $-53,8^0$ in 2%iger alkoholischer Lösung. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaction. Mit Dampf flüchtig. Leicht löslich in Benzol. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{10}H_{14}ONBr$ (s. u.), mit Zinkstaub und Essigsäure Campheroxim, mit Zinkstaub allein Campheroxim, Bornylhydroxylamin oder Bornylamin (Hptw. Bd. IV, S. 56—57 u. Spl. dazu), je nach den Bedingungen.

Verbindung $C_{10}H_{14}ONBr$. *B.* 1,1-Bromnitrocamphan wird bei 0° in conc. Schwefelsäure eingetragen; man giesst dann auf Eis (FORSTER, *Soc.* **75**, 1145). — Lange, durchsichtige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 210—220°. Liefert beim Kochen in starker Salzsäure ein Isomeres (s. u.).

Isomere Verbindung $C_{10}H_{14}ONBr$. *B.* Vorstehende Verbindung wird mit starker Salzsäure einige Minuten gekocht und das Product aus Wasser krystallisirt (FORSTER). — Farblose Nadeln aus Wasser oder sechsseitige Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 240°. — Die Benzoylverbindung $C_{17}H_{18}O_2NBr$ schmilzt bei 174—176°.

Beide Isomere geben mit Natriumhydroxyd ein Nitril $C_9H_{13}N$ (Spl. Bd. I, S. 810).

1,1-Jodnitrocamphan $C_{10}H_{16}O_2NJ = C_8H_{14}<{CH_2 \atop CJ.NO_2}$. *B.* Aus Kalium-Pseudonitrocamphan in wässeriger Lösung und Jodjodkaliumlösung (FORSTER, *Soc.* **77**, 265). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Benzol. $[\alpha]_D^{19}$ in Alkohol: $-10,8^0$ (0,2497 g in 25 ccm), in Benzol: $-15,0^0$ (0,5 g in 25 ccm).

7) * ***Menthen, p-Menthen(3), Tetrahydro-p-Cymol, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexen(3)*** $CH_3.CH<{CH_2.CH \atop CH_2.CH_2}>C.CH(CH_3)_2$ (*S. 18—19*) (BAEYER, *B.* **26**, 824). (Bezüglich der Bezifferung vgl. Menthan, S. 6). *V.* Im Thymianöl (LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 1010). — *B.* Reichlich aus salzsaurem d-Menthylamin, in geringer Menge aus salzsaurem l-Menthylamin (Hptw. Bd. IV, S. 41), mit KNO_2 (KIJNER, *Ж.* **27**, 473; WALLACH, *C.* **1898** I, 570). Durch Destillation der aus Menthyltrimethylammoniumjodid durch feuchtes Ag_2O entstehenden Base (W.). — *Darst.* Man erhitzt Menthol (Hptw. Bd. III, S. 465) mit wasserfreiem Kupfervitriol (URBAN, KREMERS, *Am.* **16**, 397; HELBING, *Am.* **18**, 762). Aus Menthol durch 6—8-stdg. Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure + 2 Thle. Wasser) auf 60—100° unter beständigem Rühren. Ausbeute: 90% (KONOWALOW, *Ж.* **32**, 76; *C.* **1900** I, 1101). Man kocht Menthol mit $KHSO_4$ (RICHTMANN, *Am.* **18**, 763). Man kocht Menthylchlorid (Hptw. Bd. III, S. 466) 6—8 Stunden mit Anilin (TOLLOTSCHKO, *Ж.* **29**, 48) oder besser mit Chinolin (SLAWINSKY, *Ж.* **29**, 118; *C.* **1897** I,

1058). Durch Destillation von Menthylxanthogensäuremethylester oder Menthyldixanthogenat (Spl. zu Bd. III, S. 467) und Kochen des Productes mit Natrium (TSCHUGAEW, *B.* **32**, 3334).

Kp_{754}: 167,5—168,5°. D^{18}: 0,813 (SLAWINSKI). D: 0,811. n_D: 1,45209 (WALLACH). Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung entstehen Menthenglykol und Menthenketol (Spl. Bd. I, S. 95, 96), Essigsäure, β-Methyladipinsäure (Spl. Bd. I, S. 301) und Oxymenthylsäure (Spl. Bd. I, S. 249). Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,075) im Rohr auf 100° entsteht Nitromenthen (s. u.) (KONOWALOW, *Ж.* **26**, 381).

Die nach den obigen Methoden erhaltenen Präparate zeigen verschiedenes Drehungsvermögen; es wurden folgende Werthe gefunden: Menthen aus Menthol und Kupfervitriol (URBAN, KREMERS) $[\alpha]_D$: +32,77°; Menthen aus Menthylchlorid und Chinolin (SLAWINSKI) $[\alpha]_D$: 35,40°; Menthen aus l-Menthyltrimethylammoniumjodid (WALLACH) $[\alpha]_D$: 89,307°; Menthen aus Menthylxanthogensäureester (TSCHUGAEW) $[\alpha]_D$: ca. 115,5°. Ferner unterscheidet sich das aus d-Menthylamin oder d-Menthyltrimethylammoniumjodid hergestellte Menthen dadurch von dem aus den entsprechenden l-Verbindungen analog gewonnenen Menthen, dass es ein festes Nitrosochlorid liefert (W.).

***Hydrochlorid** $C_{10}H_{19}Cl$ (*S. 19*) *ist hier zu streichen; vgl. Menthylchlorid Hptw. Bd. III, S. 466 u. Spl. dazu.*

3-Chlormenthen(3) *s. Chlorid* $C_{10}H_{17}Cl$, *Hptw. Bd. III, S. 478, Z. 15 v. u.*

Nitrosomenthen $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}{:}N.OH$. *B.* Beim Behandeln von Menthenisonitrosochlorid (s. u.) oder Menthennitrosat (s. u.) mit alkoholischem Kali (KREMERS, URBAN, Privatmitth.). Bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von 50 g Menthenisonitrosochlorid mit 250 ccm alkoholischer Kalilauge von 10% (RICHTMANN, KREMERS, *Am.* **18**, 769). Beim Kochen von Menthenisonitrosochlorid mit Alkohol (KIJNER, *Ж.* **27**, 488). — Lange, flache, durchsichtige Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 67° (R., KR.); 63—65° (K.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Nitrosomenthen aus rechtsdrehendem Menthenisonitrosochlorid ist linksdrehend (R., KR.). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht ein flüssiges Keton $C_{10}H_{16}O$ (Kp: 210—212°; D^{20}: 0,9150), das mit NH_3O wieder Nitrosomenthen liefert (U., KR., *Am.* **16**, 401).

Menthennitrosat $C_{10}H_{18}O_4N_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 4 ccm Salpetersäure, verdünnt mit 6 ccm Eisessig, in ein stark abgekühltes Gemisch aus 15 ccm Menthen, 15 ccm Eisessig und 11 ccm Aethylnitrit (KREMERS, URBAN, Privatmitth.). — Würfel. Schmelzp.: 97,5—98°. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in etwa 80 Thln. Aether und in 9 Thln. $CHCl_3$. Unbeständig. Wird von alkoholischem Kali in KNO_3 und Nitrosomenthen zerlegt.

***Isonitrosochlorid** $C_{10}H_{18}ONCl$ (*S. 19, Z. 24 v. o.*). *B.* Bei 6-tägigem Stehen von Menthenbisnitrosochlorid (s. u.) mit ätherischer Salzsäure (BAEYER, *B.* **29**, 11). — $[\alpha]_D$: 13,76° (URBAN, KREMERS, *Am.* **16**, 395). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Nitrosomenthen (s. o.).

Actives und inactives Isonitrosochlorid: RICHTMANN, KREMERS, *Am.* **18**, 765. Das aus d-Menthen von $[\alpha]_D$: 115° dargestellte Isonitrosochlorid schmilzt bei 127° und zeigt $[\alpha]_D$: +242,5° (in Benzol; c = 3,26) (TSCHUGAEW, *B.* **32**, 3335).

Menthenbisnitrosochlorid $(C_{10}H_{18}ONCl)_2$ = $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) & CH_2 & CH_2. \\ CH_2\,.\,CCl(C_3H_7)\,. & CH\,.\,N_2O_2\,. & CH\,. \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH(CH_3)-CH_2 \\ CCl(C_3H_7).CH_2 \end{matrix}$? Schmelzp.: 143,5° (BAEYER, *B.* **26**, 2561; **29**, 11). Geht beim Stehen mit ätherischer Salzsäure in Menthenisonitrosochlorid über.

Nitromenthen $C_{10}H_{17}O_2N$. *B.* Aus Menthen durch Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,075) im Rohr (KONOWALOW, *Ж.* **26**, 381). — $Cu(C_{10}H_{16}O_2N)_2$.

8) ***Carvomenthen, p-Menthen(1), Tetrahydro-p-Cymol, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexen(1)*** $CH_3.C{<}\begin{matrix} CH\,.\,CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}{>}CH.CH(CH_3)_2$ (BAEYER, *B.* **26**, 824). *B.* Aus Carvomenthyl-Chlorid oder -Bromid (Spl. zu Bd. III, S. 468) durch alkoholisches Kali bei 170—180° (KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 273; vgl. BAEYER, *B.* **26**, 824). Durch Erhitzen von Carvomenthol mit $KHSO_4$ (WALLACH, *A.* **277**, 132). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{750}: 172—174,5°. $D^{16,5}_4$: 0,8230. n_D: 1,45979. $[\alpha]_D$: —2°4′. Verändert sich an der Luft. Reagirt leicht mit $KMnO_4$ und mit Brom. Die Halogenwasserstoffadditionsproducte sind identisch (bis auf das Drehungsvermögen) mit den Einwirkungsproducten dieser Säuren auf Carvomenthol.

2-Chlorderivat, 2-Chlormenthen(1) $C_{10}H_{17}Cl$ = $\begin{matrix} H_2C\,.\,C(CH_3):CCl \\ H_2C.CH(C_3H_7).CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf Tetrahydrocarvon (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2551). — Kp_{20}:

112°. Kp: 210—211°. D^{18}: 1,001. n_D: 1,52301. Giebt bei Einwirkung von 90%iger Schwefelsäure Tetrahydrocarvon zurück.

Derivate eines Tetrahydro-p-Cymols, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexens von unbekannter Stellung der Doppelbindung.

3-Chlormenthen $C_{10}H_{17}Cl = CH_3.C_6H_7Cl.C_3H_7$. *B.* Beim Destilliren des aus Menthon mit PCl_5 dargestellten Dichlorhexahydrocymols mit Chinolin (Jünger, Klages, *B.* **29**, 316). — Kp: 210—212°. Kp_{35}: 110—111°. D: 0,970. n_D: 1,48001. Mit Brom entsteht eine Verbindung, die beim Destilliren mit Chinolin Dihydrochlorcymol liefert.

Monobrom-2-Chlormenthen $C_{10}H_{16}ClBr$. *B.* 11,5 g 2-Chlormenthen(1) (s. o.) werden in 25 g Petroleumäther gelöst, die Lösung wird unter Kühlung mit 10 g Brom versetzt. Nach beendeter HBr-Entwickelung wird in Eiswasser gegossen (K., K., *B.* **32**, 2553). — D^{18}: 1,423.

9) ***m*-Menthen, Tetrahydro-*m*-Cymol, 1-Methyl-3-Methoäthylcyclohexen (4 oder 5)** $C_6H_8(CH_3)(C_3H_7)$. *B.* Aus symmetrischem Menthol durch Erhitzen mit P_2O_5 (Knoevenagel, *A.* **289**, 160; **297**, 173, 183). — Kp_{746}: 167—168°. Kp: 169—170° (corr.). D^{16}_4: 0,8197. n_D: 1,45609.

10) ***Isodihydrocamphen.*** *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen von Isoborneol (Hptw. Bd. III, S. 473) mit der doppelten Menge Zinkstaub im Rohr auf ca. 220°, neben Camphen (Semmler, *B.* **33**, 776). — Farnkrautblätterähnliche Krystallaggregate aus 95%igem Alkohol. Schmelzp.: 85°. Kp: 162°.

11) ***Fenchan*** (dem Fenchon zu Grunde liegender, an sich noch nicht bekannter Kohlenwasserstoff).

Tribromfenchan $C_{10}H_{15}Br_3$. *B.* 100 g Fenchon (Hptw. Bd. III, S. 505), gelöst in 90 g Phosphortrichlorid, werden mit 250 g Brom vermischt, wobei die Temperatur bei 30—40° gehalten wird; dann wird die Reaction auf dem Wasserbade zu Ende geführt (Czerny, *B.* **33**, 2293). — Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Giebt beim Kochen mit Zink + Eisessig eine bei 115—116° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{15}Br$ (s. Bromfenchen, Spl. zu Bd. III, S. 529).

12) ***Dekanaphtylene*** $C_{10}H_{18}$. *B.* Aus Monochlor-β-Dekanaphten (S. 7) und $CH_3.CO_2Na$ im Einschlussrohr oder mit Chinolin (Rudewitsch, *Ж.* **30**, 586; *C.* **1899** I, 176). Aus tertiärem β-Dekanaphtenol und PCl_5 neben einem zersetzlichen Chlorid (R.). — Kp: 167,5—171°. D^0_0: 0,8316. Addiren leicht Brom.

Verbindung $C_{10}H_{17}Br$. *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Brom auf Naphtylene $C_{10}H_{18}$ (Rudewitsch). — Kp_{23}: 100—110°.

5. *Tetrahydrosesquiterpen $C_{15}H_{28}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 539.*

C. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} (*S. 19—20*).

Isomere Kohlenwasserstoffe s. im Hptw. Bd. I, S. 138—140 u. Spl. dazu.

I. *Kohlenwasserstoffe C_6H_8 (*S. 19*).

1) ****Dihydrobenzol*** (*S. 19*) aus 1,4-Dibromcyclohexan. *B.* Bei der Destillation von 10 g 1,4-Dibromcyclohexan (S. 3) mit 50 g Chinolin (Baeyer, *A.* **278**, 94). — Lauchartig riechendes Oel. Kp: 84—86° (corr.). Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 848,0 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **48**, 450). D^{20}_4: 0,8478. Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] **49**, 239. Die alkoholische Lösung wird durch Vitriolöl violettroth gefärbt.

Nach Markownikow (A. ***302****, 33) ist das Dihydrobenzol von Baeyer wahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren (s. Nr. 2).*

2) ***Dihydrobenzole*** aus Dichlorcyclohexanen, welche durch Chloriren von Cyclohexan (S. 2) dargestellt waren (Markownikow, *A.* **302**, 29; Fortey, *Soc.* **73**, 944).

a) Hexaterpen $\begin{matrix} CH:CH.CH \\ \vdots \qquad \quad \ddot{} \\ CH_2.CH_2.CH \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Dichlorhexanaphten (Fract. 190—192°) durch Chinolin (Markownikow, *A.* **302**, 29). — Kp_{767}: 83—86°. D^{20}_0: 0,853. Zieht Wasser an, oxydirt sich an der Luft. Giebt mit Schwefelsäure in Alkohol himbeerrothe Färbung. Giebt ein Tetrabromid (Schmelzp.: 184°), welches aber nicht einheitlich ist, sondern sich in Fractionen von verschiedenem Schmelzpunkt spalten lässt.

b) Hexaterpen $\begin{matrix} CH.CH_2.CH \\ \cdot\cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ CH.CH_2.CH \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Dichlorhexanaphten (Fract. 196—198°) durch Chinolin (MARKOWNIKOW). — Kp_{757}: 83—86°. $D^{20}{}_0$: 0,8463. Giebt mit Alkohol-Schwefelsäure dunkelviolettblaue Färbung. Tetrabromid flüssig.

Chlorkohlenstoff C_6Cl_8 *s. Hptw. Bd. III, S. 112 (Oktochlorcyclohexadiën).*

2. * Kohlenwasserstoffe C_7H_{10} (*S. 19*).

1) ***Dihydrotoluol*** $C_6H_7.CH_3$ (*S. 19*). **Dihydro-m-Chlortoluol, 1-Methyl-3-Chlor-cyclohexadiën(1,3)** $C_7H_9Cl = CH_3.C_6H_6Cl$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 12 g PCl_5 in die Lösung von 10 g 1-Methylcyclohexen(1)-on(3) (Hptw. Bd. III, S. 111) in 30 g trockenem $CHCl_3$ (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 3021). Man erwärmt $^1/_4$ Stunde lang auf 100°, giesst das Gemisch in Eiswasser, extrahirt mit Aether und destillirt den gewaschenen und gut entwässerten ätherischen Auszug, zuletzt im Vacuum. — Flüssig. Kp: 160—170° (unter Zersetzung). Kp_{25}: 78—80°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von Schwefelsäure von 95 % in Methylcyclohexenon zurückverwandelt. Bildet ein Dibromid, das beim Erwärmen in Bromwasserstoffsäure und in m-Chlortoluol (S. 26) zerfällt.

2) ***Kohlenwasserstoff*** C_7H_{10}. *B.* Entsteht bei der trockenen Destillation des teresantalsauren Calciums (Spl. zu Bd. II, S. 2113) für sich oder mit essigsaurem Calcium (MÜLLER, *Ar.* **238**, 378). — Kp: 105—110°. D^{15}: 0,818.

3. * Kohlenwasserstoffe C_8H_{12} (*S. 19*).

2) ****Dihydro-m-Xylol, 1,3-Dimethylcyclohexadiën(1,3)*** $\begin{matrix} CH_3.C = CH \quad CH_2 \\ CH:C(CH_3).CH_2 \end{matrix}$ (*S. 19*). *B.* Entsteht neben Polydihydroxylol beim Erwärmen von 40 g 2-Methylhepten(2)-on(6) mit 120 g $ZnCl_2$ ({WALLACH, *A.* **258**, 326;} TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2136) oder bei $^1/_4$-stdg. Schütteln von 400 g 2-Methylhepten(2)-on(6) mit 600 g Schwefelsäure (von 75 %) (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 180). — Flüssig. Kp: 131°. D^{10}: 0,838. $n_D{}^{23}$: 1,441. — Beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht 4,6-Dinitro-1,3-Xylol (Hptw. Bd. II, S. 100). Beim Behandeln mit CrO_2Cl_2 und dann mit Wasser entstehen m-Toluylaldehyd und ein Chlorid $C_8H_{11}Cl$ (Kp_{30}: 105—110°).

4) ***Dihydro-m-Xylol, 1,3-Dimethylcyclohexadiën(3,5)*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CH_2.C(CH_3) \\ CH:CH.CH \end{matrix}$. **5-Chlorderivat** $C_8H_{11}Cl = (CH_3)_2C_6H_5Cl$. *B.* Aus 10 g 1,3-Dimethylcyclohexen(3)-on(5) (Spl. I, S. 524), gelöst in 30 g $CHCl_3$, und 17 g PCl_5 bei 0° (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 3023). — Kp: 176—178° (fast unzersetzt). Kp_{15}: 78—80°. Wird von Schwefelsäure (von 95 %) in 1,3-Dimethylcyclohexen(3)-on(5) zurückverwandelt. Mit Brom entsteht 5-Chlorxylol (S. 28). Beim Kochen mit Salpetersäure (von 30 %) entstehen Chlorpikrin, 5-Chlornitroxylol und 1,3,5-Chlortoluylsäure. Liefert mit Salpeter-Schwefelsäure 5-Chlor-2,4,6-Trinitroxylol (S. 60).

4. * Kohlenwasserstoffe C_9H_{14} (*S. 20*).

2) ***1,1,3-Trimethylcyclohexadiën*** $C_6H_5(CH_3)_3$. **5-Chlorderivat** $C_9H_{13}Cl = (CH_3)_3C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf Isophoron (Spl. Bd. I, S. 526) (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 191). — Flüssig. Kp_{12}: 62°.

3) ***Santene.*** a) Santen s. Spl. zu Bd. III, S. 549.

b) α-Santen C_9H_{14}. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Teresantalsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2113) mit verdünnter Schwefelsäure (MÜLLER, *Ar.* **238**, 380). — *Identisch mit Santen?* Kp: 140°. D^{15}: 0,870.

Hydrochlor-α-Santen $C_9H_{14}.HCl$. Schmelzp.: ca. 65° (MÜLLER, *Ar.* **238**, 381).

Tribromid des α-Santens $C_9H_{13}Br_3$. Krystalle. Schmelzp.: 53—54° (MÜLLER, *Ar.* **238**, 380).

5. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$.

1) ***Dihydro-m-Cymol, 1-Methyl-3-Methoäthylcyclohexadiën(4,6)*** $\begin{matrix} (CH_3)_2CH.CH.CH_2.C(CH_3) \\ CH:CH.CH \end{matrix}$. **5-Chlorderivat** $C_{10}H_{15}Cl = C_6H_5(CH_3)(C_3H_7)Cl$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 14 g PCl_5 in die Lösung von 10 g 1-Methyl-3-Methoäthyl-cyclohexen(6)-on(5) (Spl. Bd. I, S. 527) in 30 g wasserfreiem $CHCl_3$ (GUNDLICH, KNOEVE-

NAGEL, *B.* **29**, 169). Man erwärmt im Vacuum auf 100°. — Oel. Kp_{15}: 106°. Mit Schwefelsäure von 95% wird 1-Methyl-3-Methoäthylcyclohexen(6)-on(5) zurückgebildet.

2) Derivate von ***Dihydro-p-Cymol, 1-Methyl-4-Methoäthylcyclohexadiën, p-Menthadiën*** (bezüglich der Bezifferung vgl. Menthan, S. 6).

1-Methyl-4-Methoäthyl-2-Chlorcyclohexadiën(1,3), 2-Chlormenthadiën(1,3) $C_{10}H_{15}Cl = \begin{matrix} H_2C.C(CH_3):CCl \\ H_2C.C(C_3H_7):CH \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf Carvenon oder Dihydrocarvon (Hptw. Bd. III, S. 503—504) (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2559). — Kp_{16}: 105°. Kp: 207—208°. D^{20}: 1,023. n_D: 1,51620. Giebt bei Einwirkung von Schwefelsäure Carvenon zurück. Durch Einwirkung von Brom entsteht Monobrom-2-Chlormenthadiën (s. u.), welches beim Kochen mit Chinolin 2-Chlorcymol (S. 28) liefert.

2-Chlormenthadiën $C_{10}H_{15}Cl$. *B.* Durch Kochen von Monobrom-2-Chlormenthen (S. 12) (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2554). — Kp: 210—212°. D^{18}: 1,01. n_D: 1,51202.

3-Chlormenthadiën $C_{10}H_{15}Cl$. *B.* Man behandelt Chlortetrahydrocymol (erhalten durch Destillation des aus Menthon (Hptw. Bd. III, S. 478) und PCl_5 dargestellten Chlorids) mit 1 Mol.-Gew. Brom und destillirt das Product mit Chinolin (JÜNGER, KLAGES, *B.* **29**, 316). — Kp: 212°. Kp_{35}: 112°. D_4: 0,990. n_D: 1,49712. Beim Behandeln mit 1 Mol.-Gew. Brom und Destillation des Productes mit Chinolin entsteht 3-Chlorcymol (S. 29).

Monobrom-2-Chlormenthadiën $C_{10}H_{14}ClBr$. *B.* Beim Bromiren von 2-Chlormenthadiën (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2554). — D^{18}: 1,543.

3) ***1-Methyl-4-Methoäthencyclohexen(2), Menthadiën(2,[4:8])*** $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3).CH \\ CH_2.C[:C(CH_3)_2].CH \end{matrix}$. **3-Chlorderivat** $C_{10}H_{15}Cl = C_6H_6(CH_3)(:C_3H_6)Cl$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf Pulegon (Hptw. Bd. III, S. 509) (KLAGES, *B.* **32**, 2565). — Kp_{25}: 101°. D^{19}: 0,983. n_D: 1,49928. Giebt beim Bromiren ein Tetrabromid $C_{10}H_{11}ClBr_4$. Beim Kochen mit Ameisensäure entsteht 1-Methylcyclohexanon(3) (Spl. Bd. I, S. 517)

4) ***1,2,4,5-Tetramethylcyclohexadiën(2,5)*** $\begin{matrix} CH_3.CH.C(CH_3):CH \\ CH:C(CH_3).CH.CH_3 \end{matrix}$. **1,4-Dichlorderivat**(?) $C_{10}H_{14}Cl_2$. *B.* Man sättigt unter zeitweiligem Kühlen ein Gemisch aus Acetylchlorid und wenig $ZnCl_2$ mit Propylen, giesst in Wasser, neutralisirt und fractionirt das ausgeschiedene Oel im Vacuum (KONDAKOW, *Ж.* **26**, 15). — Oel. Kp_{20}: 78—82°.

5) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{10}H_{16}$ (*s. auch Hptw. Bd. III, S. 536, Nr. 20 u. 21*). *Darst.* Aus Dichlor-β-Dekanaphten (S. 7) und Chinolin (aus $C_{10}H_{18}Br_2$ und Chinolin entsteht $C_{10}H_{18}$) (RUDEWITSCH, *Ж.* **30**, 586; *C.* **1899** I, 176). — Flüssigkeit, welche nach Terpentin riecht und sich an der Luft oxydirt. Kp_{747}: 173—177°.

6) ***Terpene*** $C_{10}H_{16}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 516 ff.*

6. 1-Methyl-2-Isobutylcyclohexadiën

$C_{11}H_{18} = CH_3.C_6H_6.CH_2.CH(CH_3)_2$ (oder $C_{11}H_{20}$?, vgl. *A.* **297**, 175). *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-3-Isobutylcyclohexenol(5) (oder Methylisobutylcyclohexanol [vgl. Spl. Bd. I, S. 86]?) mit P_2O_5 auf 150° (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 163). — Kp: 185°. $D^{21,5}$: 0,8089. $n_D{}^{21,5}$: 1,4501. Wird durch 1 Vol. Schwefelsäure + 2 Vol. Alkohol erst gelb, dann gelbroth und schliesslich violettroth gefärbt.

1-Methyl-3-Isobutyl-5-Chlorcyclohexadiën(4,6) $C_{11}H_{17}Cl = \begin{matrix} (CH_3)_2CH.CH_2.CH.CH_2.C.CH_3 \\ CH:CCl.CH \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-3-Isobutylcyclohexen(6)-on(5) (Spl. Bd. I, S. 528, Nr. 6a) und PCl_5 (GUNDLICH, KNOEVENAGEL, *B.* **29**, 171). — Oel. Kp_{15}: 113—115°. Mit Schwefelsäure von 95% wird 1-Methyl-3-Isobutylcyclohexen(6)-on(5) zurückgebildet.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{20}$.

Dekahydrobiphenyl(?) *s. Dodekon aus Carbazolin, Hptw. Bd. I, S. 139, sub* ***8, 1.***

8. 1-Methyl-3-Hexylcyclohexadiën

$C_{13}H_{22} = CH_3.C_6H_6.C_6H_{13}$ (oder $C_{13}H_{24}$?, vgl. *A.* **297**, 175). *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-3-Hexylcyclohexenol(5) (oder Methylhexylcyclohexanol [vgl. Spl. Bd. I, S. 87]?) mit P_2O_5 auf 165° (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 165). — Kp: 228—230°. $D^{21,5}$: 0,8216. $n_D{}^{21,5}$: 1,4562.

1-Methyl-3-Hexyl-5-Chlorcyclohexadiën(4,6) $C_{13}H_{21}Cl = \begin{matrix} C_6H_{13}.CH.CH_2.C.CH_3 \\ CH:CCl.CH \end{matrix}$. *B.*

Aus 1-Methyl-3-Hexylcyclohexenon(5) (Spl. Bd. I, S. 528) und PCl_5 (GUNDLICH, KNOEVENAGEL, *B.* **29**, 171). — Kp_{25}: 148—150°.

9. Oktohydro-p-Dimethyläthylnaphtalin $C_{14}H_{24} = (CH_3)_2C_{10}H_{13}.C_2H_5$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von 250 g Santonin (Hptw. Bd. II, S. 1785) mit 2,5 L. rauchender Salzsäure, 400 g Zinn und 2,5 g $CuCl_2$ (ANDREOCCI, *B.* **28** Ref., 622). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Kp: 247—248°.

10. Fichtelit $C_{18}H_{32}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 177.*

11. Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{36} = \frac{CH_3.CH.CH_2.CH — CH — CH.CH_2}{CH_2.CH_2.C(C_3H_7).C(C_3H_7).CH_2.CH_2}$? *B.* Aus den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Menthol (Hptw. Bd. III. S. 465) entstehenden Producten durch fractionirte Destillation (TOLLOTSCHKO, *Ж.* **29**, 39; *C.* **1898** I, 105; KANONNIKOW, *Ж.* **31**, 619; *C.* **1899** II, 860). — Geruchlose Flüssigkeit. Kp_{20}: 190—191°. D^{20}_4: 0,8814. D^{22}_4: 0,8801. D^0_4: 0,8944. n_D^{22}: 1,4841.

D. * Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 20—40*).

Isomere Kohlenwasserstoffe s. im Hptw. Bd. I, S. 140—141 u. Spl. dazu.

V. Im nordamerikanischen (MABERY, *Am.* **19**, 419) und im rumänischen Petroleum (EDELEANU, FILITI, *Bl.* [3] **23**, 382).

Bildungsweisen. *FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaction (*S. 20, Z. 20 v. o. bis Z. 1 v. u.*). Ueber die Umwandlungen des Isoamyl- und Isobutyl-Radicals bei der Einführung in den Benzolkern durch Vermittelung von $AlCl_3$ s. KONOWALOW, EGOROW, *Ж.* **30**, 1031; *C.* **1899** I, 776; KONOWALOW, *Ж.* **30**, 1036; *C.* **1899** I, 777.

S. 20, Z. 14 v. u. statt: „ACCl$_3$" lies: „AlCl$_3$".

*Pyrogenetische Bildungsweisen (*S. 21, Nr. 6*). Aromatische Kohlenwasserstoffe finden sich reichlich im Vorlauf des Braunkohlentheers, dagegen nur in geringer Menge im Vorlauf des Schiefertheers (HEUSLER, *B.* **30**, 2744); daraus ist zu schliessen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe der Theere zum Theil als primäre Destillationsproducte von aromatischen Stoffen, welche in den Kohlen vorhanden sind, anzusehen sind. Aromatische Kohlenwasserstoffe finden sich ferner in den leichten Oelen, welche aus schweren Mineralölen durch mässige Ueberhitzung der Dämpfe (Crackingprocess) oder durch Destillation unter Ueberdruck erhalten werden (ENGLER, *B.* **30**, 2908). Neben anderen Kohlenwasserstoffen entstehen sie bei der Destillation von Fetten unter Druck (ENGLER, LEHMANN, *B.* **30**, 2368).

Aus in o,o'-Stellung zur CO-Gruppe substituirten Ketonen wie $CH_3\langle C_6H_2(CH_3)_2\rangle CO.CH_3$ entstehen Benzolkohlenwasserstoffe durch Kochen mit syrupöser Phosphorsäure (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1551).

S. 21, Z. 13 v. u. statt: „Müller" lies: „Miller".

Bei der *Oxydation* mit Kaliumpersulfat wird den Seitenketten Wasserstoff entzogen, und es tritt Vereinigung der Reste zu Verbindungen mit der doppelten Zahl von Kohlenstoffatomen ein; so geht Toluol in Dibenzyl, Aethylbenzol in α,α'-Dimethyldibenzyl über (nebenher entstehen aromatische Aldehyde und Säuren) (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 432).

{Beim Erhitzen mit überschüssiger, conc. *Jodwasserstoffsäure* .... C_nH_{2n}, dieselben, welche .... aufgefunden haben.} Hierbei treten an den Homologen des Benzols auch Verschiebungen oder Abspaltungen von CH_3-Gruppen ein, auch Umwandlungen in Pentamethylenderivate finden statt (MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 1216; KIJNER, *J. pr.* [2] **56**, 364).

Durch Einwirkung von *Bromcyan* (Spl. I, S. 800) in Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen als Hauptproducte Kyaphenin (Hptw. Bd. II, S. 1215) bezw. dessen Homologe, als Nebenproducte Nitrile R.CN und Monobromderivate R.Br (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1052).

1. *Benzol, Benzen C_6H_6 (*S. 22—24*). *V.* Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* **73**, 906).

Befreiung von Thiophen. Zur Befreiung des käuflichen Benzols aus Steinkohlentheer vom Thiophen wird dasselbe mit $AlCl_3$ gekocht und dann vom $AlCl_3$ direct abdestillirt (Haller, Michel, *Bl.* [3] **15**, 1067; D.R.P. 79505; *Frdl.* **IV**, 31). — Man kocht 1 kg Benzol ½ Stunde lang mit einer Lösung von 40 g HgO in 300 ccm Wasser + 40 ccm Eisessig unter Umrühren; das Thiophen scheidet sich als $C_4H_2S(Hg.O.CO.CH_3).Hg.OH$ ab, während sehr geringe Mengen Phenylquecksilberacetat gelöst bleiben (Dimroth, *B.* **32**, 759).

Bestimmung des Thiophens im Benzol: s. Thiophen, Hptw. Bd. III, S. 739.

* Nachweis von Benzol (*S. 23*) in der kaukasischen Naphta: Das Kohlenwasserstoffgemenge wird mit einem Gemisch von 2 Vol. Schwefelsäure + 1 Vol. rauchender Salpetersäure behandelt. Das Säuregemenge, in Wasser gegossen, giebt Dinitrobenzol (Markownikow, *A.* **301**, 162 ff.).

Quantitative Bestimmung von Benzoldampf in Gasgemengen durch Ueberführung in Dinitrobenzol: Harbeck, Lunge, *Z. a. Ch.* **16**, 26. Bestimmung des Benzoldampfes im Leuchtgas: Pfeiffer, *C.* **1899** II, 976; Haber, *C.* **1900** I, 1309.

Schmelzp.: $+5,4^0$ (Linebarger, *Am.* **18**, 437). Aenderung des Schmelzpunktes durch Druck: Hulett, *Ph. Ch.* **28**, 653; Tammann, *W.* **66**, 481. Kp: $80,20^0$ (Louguinine, *A. ch.* [7] **3**, 289). $Kp_{757,3}$: $80,12^0$. $D^{25}{}_{25}$: 0,87661 (Linebarger, *Am.* **18**, 437). $D^{20}{}_4$: 0,8799 (Brühl, *B.* **27**, 1066). $D^{8,5}{}_4$: 0,89137 (Perkin, *Soc.* **77**, 273). 1000 ccm Wasser lösen 0,82 ccm Benzol. 1000 ccm Benzol lösen 2,11 ccm Wasser (Herz, *B.* **31**, 2671). $n_\alpha{}^{20}$: 1,4967 (Brühl). $n_\alpha{}^{18}$: 1,50043 (Eykman, *R.* **12**, 174). Brechungsvermögen vgl. ferner: Perkin; Chilesotti, *G.* **30** I, 151. Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1; Hartley, Dobbie, *Soc.* **73**, 695. Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 586; Woringer, *Ph. Ch.* **34**, 257. Spec. Wärme, Verdampfungswärme: Louguinine, *A. ch.* [7] **13**, 289. Kryoskopisches Verhalten in Anilin und Dimethylanilinlösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 39, 51. Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309, 313; Turner, *Ph. Ch.* **35**, 412. Magnetisches Drehungsvermögen: 11,29 bei $12,8^0$ (Perkin, *Soc.* **69**, 1241).

Zersetzung des Benzols durch elektrische Schwingungen: de Hemptinne, *Ph. Ch.* **25**, 298. Elektrische Absorption des Stickstoffs durch Benzol: Berthelot, *C. r.* **124**, 528. Einwirkung von dunklen elektrischen Entladungen in Gegenwart von Argon und Quecksilber: B., *C. r.* **129**, 78. Bei der {Einwirkung von Ozon auf Benzol} entsteht Ozobenzol (S. 17) neben wenig Phenol. *Beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch ein Gemisch einer alkoholischen Benzollösung mit wässeriger Schwefelsäure entsteht Hydrochinon* (Hptw. Bd. II, S. 938) (Gattermann, Friedrichs, *B.* **27**, 1942). Benzol entfärbt augenblicklich ein Gemisch von „Caro'schem Reagens" mit $KMnO_4$-Lösung (Baeyer, Villiger, *B.* **33**, 2496). Reagirt mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosulfat bei 45^0 heftig unter Bildung von Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon und eines amorphen Productes, das beim Erhitzen mit Kalilauge auf 200^0 vorwiegend Brenzcatechin (Hptw. Bd. II, S. 907) liefert (Cross, Bevan, Heiberg, *B.* **33**, 2017). — Addirt in Berührung mit Platin- oder Palladium-Schwarz Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (Lunge, Akunow, *Z. a. Ch.* **24**, 191). — Bei der Einwirkung von Chlormonoxyd entstehen α- und β-Benzolhexachlorid (S. 24), eine Verbindung $C_6H_6OCl_4$ (S. 17), sowie kleine Mengen von Phenol und 2,4,6-Trichlorphenol (Scholl, Nörr, *B.* **33**, 723). — Chlorschwefel (S_2Cl_2) in Gegenwart von amalgamirtem Aluminium erzeugt Diphenylendisulfid (Hptw. Bd. II, S. 913) (Cohen, Skirrow, *Soc.* **75**, 887). Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge aus Benzol und Sulfurylchlorid entstehen Chlorbenzol (S. 25), Benzolsulfonsäurechlorid und wenig Sulfobenzid (Hptw. Bd. II, S. 812) (Töhl, Eberhard, *B.* **26**, 2941); durch Erhitzen mit SO_2Cl_2 entsteht bei 160^0 glatt Chlorbenzol. — Benzol giebt bei der Reaction mit Chlorkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid Triphenylchlormethan (Hptw. Bd. II, S. 287) (Gomberg, *B.* **33**, 3144). In Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht bei der Reaction mit Hexachloräthan, Pentachloräthan oder Perchloräthylen Anthracen (Hptw. Bd. II, S. 256), mit Pentachloräthan daneben Triphenylmethan (Hptw. Bd. II, S. 286) (Mouneyrat, *Bl.* [3] **19**, 554, 557), mit Trichloräthan: Diphenylmethan, Dibenzyl und Anthracen; aus Benzol und Dichloräther: Toluol, Aethylbenzol, Diphenylmethan, Dibenzyl und Anthracen (Gardeur, *C.* **1898** I, 439). Die Einwirkung von Aethylchlormethyläther in Gegenwart von $AlCl_3$ liefert als Hauptproduct Diphenylmethan (Hptw. Bd. II, S. 228) (Verley, *Bl.* [3] **17**, 914). Benzol giebt bei Behandlung mit Chloral und Aluminiumchlorid: s-Tetraphenyläthan, s-Tetraphenyläthylen, Triphenylvinylalkohol, Diphenyldichloräthylen, Phenyldichloräthylen, Diphenylmethan, Triphenylmethan und andere Verbindungen (Biltz, *A.* **296**, 219). Bei der Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf siedendes Benzol entsteht als Hauptproduct Kyaphenin (Hptw. Bd. II, S. 1215), neben kleinen Mengen Brombenzol und Benzonitril (Scholl, Nörr, *B.* **33**, 1053). Bei der Einwirkung von Knallquecksilber (Spl. Bd. I, S. 803) mit $AlCl_3$, [bezw. einem Gemisch von $AlCl_3$, $AlCl_3 + 6H_2O$ und $Al(OH)_3$] auf Benzol entstehen, je nach den Versuchsbedingungen, Benzonitril oder ein Gemisch von

syn-Benzaldoxim, Benzonitril, Benzaldehyd und Benzamid (SCHOLL, *B.* **32**, 3495). {Aus Camphersäureanhydrid, Benzol und $AlCl_3$ entstehen ein bei 125—126° schmelzender Körper $C_{16}H_{20}O_3$ (BÜRCKER, *Bl.* [3] **4**, 112)} und Phenyldihydroisolauronolsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1435). — Durch Kochen von Benzol mit Eisenchlorid entsteht Monochlorbenzol (S. 25) (THOMAS, *C. r.* **126**, 1212). Einwirkung von $FeBr_3$: TH., *C. r.* **128**, 1577. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 280° entsteht Methylpentamethylen (Spl. Bd. I, S. 19), daneben vielleicht Hexamethylen (S. 2) (KIJNER, *J. pr.* [2] **56**, 364). — Einwirkungsproducte von Phosphorpentoxyd (GIRAN, *C. r.* **129**, 964) s. u. — Benzol liefert beim 7-stdg. Erhitzen mit Quecksilberacetat auf 110—120° Phenylendiquecksilberacetat (Hptw. Bd. IV, S. 1707, Z. 19 v. u.), neben Phenylquecksilberacetat (Hptw. Bd. IV, S. 1704, Z. 4 v. u.) (DIMROTH, *B.* **31**, 2154; **32**, 759). — Bei der Einwirkung von Brom auf Benzol im Sonnenlicht, Behandlung des Reactionsproductes mit Zinkäthyl und darauf folgender Oxydation entstehen o-Phtalsäure, Isophtalsäure und p-Brombenzoësäure (COLLIE, FRYE, *Soc.* **73**, 241).

*S. 24, Z. 22 v. u. statt: „22, 447" lies: „**23** Ref., 767".*

Verbindung mit Nickelcyanür und Ammoniak $Ni(CN)_2.NH_3.C_6H_6$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von $Ni(CN)_2$ in starkem Ammoniak mit Benzol (HOFMANN, KÜSPERT, *Z. a. Ch.* **15**, 206). — Bläulichweisses Pulver. Beim Kochen mit Wasser entweicht Benzol. Im Vacuum ist indessen kein merkbarer Dissociationsdruck vorhanden.

Benzolmonodimetaphosphorsäure $C_6H_5.P_2O_5H$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. P_2O_5 mit 3 Mol.-Gew. Benzol im Rohr auf 110—120° (GIRAN, *C. r.* **129**, 964). — Ziegelrothes, sehr zerfliessliches Pulver. Unlöslich in Benzol, Aether, CS_2 und Chloroform, sehr wenig löslich in Alkohol. Sehr unbeständig an der Luft, zersetzt sich mit Wasser zu Benzol und H_3PO_4, dissociirt in alkoholischer Lösung in Benzol und Benzoltetradimetaphosphorsäure (s. u.): $4C_6H_5.P_2O_5H = C_6H_2(P_2O_5H)_4 + 3C_6H_6$. — $C_6H_5.P_2O_5.NH_4$. Dunkelgelbe, sehr zerfliessliche Masse, dargestellt durch Uebergiessen der freien Säure mit viel Benzol und Sättigen des Gemisches mit trockenem Ammoniak.

Benzoltridimetaphosphorsäure $C_6H_3(P_2O_5H)_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. P_2O_5 mit 3 Mol.-Gew. Benzol im Rohr auf 200—210° (GIRAN). — Gelbes Pulver. — $C_6H_3(P_2O_5.NH_4)_3$.

Benzoltetradimetaphosphorsäure $C_6H_2(P_2O_5H)_4$. Das Baryumsalz $C_6H_2P_8O_{20}Ba_2$ ist aus der alkoholischen Lösung der Benzolmonodimetaphosphorsäure (s. o.) durch Behandlung mit $BaCO_3$ erhalten (GIRAN, *C. r.* **126**, 532; **129**, 965).

Ozobenzol $C_6H_6O_6$. *B.* Durch 10—12-stdg. Durchleiten bei höchstens 10° von trockenem Ozon durch reines Benzol (HOUZEAU, RENARD, *A.* **170**, 123; R., *Bl.* [3] **13**, 940). — Amorphes Pulver. Verpufft, rasch erhitzt, bei 50°. Explodirt sehr heftig beim Reiben und beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure oder conc. Kalilauge. Unlöslich in Alkohol, absolutem Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn. Wird durch Wasser sofort zersetzt unter Bildung von CO_2, Ameisensäure und Essigsäure.

Verbindung $C_6H_6OCl_4$ **(Tetrachlor-p-Hexamethylenoxyd)** =

```
HClC.CH.CHCl
      O        ?
HClC.CH.CHCl
```

B. Bei der Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol, neben α- und β-Benzolhexachlorid (S. 24), sowie kleinen Mengen Phenol und 2,4,6 Trichlorphenol (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 727). — Amorphes Pulver. Sintert gegen 60°, schmilzt bei 70—75°, zersetzt sich gegen 200°. Unlöslich in Ligroïn und wässerigen Flüssigkeiten, sonst leicht löslich.

2. *Toluol $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$ (*S. 24—25*).

V. Im amerikanischen Petroleum (YOUNG, *Soc.* **73**, 906). — *B.* Aus Benzol und Dichloräther in Gegenwart von $AlCl_3$ (neben anderen Producten, vgl. S. 16) (GARDEUR, *C.* **1898** I, 438).

Schmelzp.: —93,2° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **33** 638; vgl. ALTSCHUL, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **16**, 25). Kp: 110,8° (YOUNG, *Soc.* **73**, 906).

S. 25, Z. 10 v. o. statt: „1,47101" lies: „0,8656".
S. 25, Z. 11 v. o. statt: „Eykman" lies: „Brühl".

$Kp_{757,7}$: 110°. D^{25}_{25}: 0,85680 (LINEBARGER, *Am.* **18**, 437). D^4_4: 0,8812. D^{15}_{15}: 0,8723. D^{25}_{25}: 0,8649. D^{50}_{50}: 0,8490. D^{100}_{100}: 0,8237 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1241). $D^{8,5}_4$: 0,87757. Refraction: P., *Soc.* **77**, 273. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 586, 616; WORINGER, *Ph. Ch.* **34**, 257. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 38, 53. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Dielektricitätsconstante bei niederer Temperatur: ABEGG, *W.* **60**, 56. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,16 bei 13,1° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1241). — Toluol liefert mit $SCl_2 + AlCl_3$ Ditoluylendisulfid. Mit Isobutylbromid

und $AlCl_3$ entsteht Tertiärbutyltoluol (S. 21, Nr. 7 und 8), Tertiärbutylbenzol, Ditertiärbutylxylol, Ditertiärbutylbenzol und Ditertiärbutyltoluol (BAUR, *B.* 27, 1606). Durch Kochen mit $FeCl_3$ entsteht ein Gemisch von Chlortoluolen, aber kein Benzylchlorid (THOMAS, *C. r.* 126, 1213). Toluol liefert bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat Dibenzyl, neben Benzaldehyd und Benzoësäure (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* 32, 432), bei der Oxydation mit Braunstein, Schwefelsäure und Eisessig: o- und p-Tolylphenylmethan, Benzaldehyd, Benzoësäure, Benzylalkohol, Dihydroanthracen (?), höhere Kohlenwasserstoffe und Polycarbonsäuren (WEILER, *B.* 33, 464). Elektrolytische Oxydation: MERZBACHER, SMITH, *Am. Soc.* 22, 725. Toluol liefert, mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt, Hexahydrotoluol (S. 3), Dimethylpentamethylen und Methylpentamethylen (MARKOWNIKOW, KARPOWITSCH, *B.* 30, 1216). Beim Kochen mit Hg-Acetat entsteht ein Gemisch von o- und p-Tolylquecksilberacetat (DIMROTH, *B.* 32, 760).

Ozotoluol $C_7H_8O_6$. *B.* Durch Behandeln von reinem Toluol bei 0° mit Ozon (RENARD, *Bl.* [3] 15, 462). — Amorph. Explosiv. Wird von Wasser sofort zersetzt unter Bildung von Benzoësäure, Ameisensäure und wenig CO_2.

3. *Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} (*S. 25—27*).

1) ****Aethylbenzol*** $C_6H_5.C_2H_5$ (*S. 25—26*). *B.* Bei der Destillation von Paracumaron (Hptw. Bd. II, S. 1675), neben Cumaron, Phenol, o-Aethylphenol und anderen Producten (KRÄMER, SPILKER, *B.* 33, 2259). Aus Benzol und Dichloräther in Gegenwart von $AlCl_3$ (neben anderen Producten, vgl. S. 16) (GARDEUR, *C.* 1898 I, 438). Entsteht in geringer Menge bei der Reduction von Acetophenon mit Natrium + Alkohol, neben Methylphenylcarbinol (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* 31, 1003). — *Darst.* Durch allmähliches Eintragen von 100 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 5000 g Benzol und 500 g C_2H_5Br (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 207). Aus 150 g $AlCl_3$, 1 kg C_2H_5Br und 2 kg Benzol erst bei 7°, dann bei Zimmertemperatur. Die gebildeten, höher siedenden Producte werden 5 Stunden lang mit 12 g $AlCl_3$ und 500 g Benzol gekocht (RADZIEWANOWSKI, *B.* 27, 3235). Man sättigt ein Gemisch aus 400 g Benzol und 3 g Aluminiumspähnen mit HCl-Gas, tröpfelt nach einiger Zeit 200 g C_2H_5Br hinzu, versetzt das Gemisch nach 48 Stunden mit 500 g Benzol und 1 g Aluminiumspähnen und erhitzt schliesslich 2 Stunden lang auf 100° (R., *B.* 28, 1137). Durch allmähliches Eintragen unter Kühlung von 205 g C_2H_5Br in ein Gemisch aus 410 g Benzol, 6 g Aluminiumspähnen und 90 g $HgCl_2$ (R.). Man lässt einige Tage stehen. — Schmelzp: —93,2° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 33, 638). Kp: +135—136° (L., K., *B.* 32, 1821). Kp: 135,5° (i. D.). D^4_4: 0,8809. D^{15}_{15}: 0,8720. D^{25}_{25}: 0,8650. $D^{8,5}_4$: 0,87697. Refraction und magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 69, 1241; 77, 274. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: WORINGER, *Ph. Ch.* 34, 257. Magnetische Susceptibilität: FREITAG, *C.* 1900 II, 156. — Liefert durch Oxydation mit Kaliumpersulfat α,α'-Dimethyldibenzyl und Phenylacetaldehyd (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* 32, 433). Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht: RADZIEWANOWSKI, SCHRAMM, *C.* 1898 I, 1019.

2) ****Xylole*** $C_6H_4(CH_3)_2$ (*S. 26—27*). Durch Oxydation der Xylole mit CrO_3 in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure entstehen die Tetracetate der Phtalaldehyde (Spl. zu Bd. III, S. 92) (THIELE, WINTER, *A.* 311, 353).

Zum *Nachweis* des m- und p-Xylols im Xylolgemisch erhitzt man 50 ccm des Gemisches mit einem Gemenge von Chromsäure und Schwefelsäure, wobei o-Xylol völlig zu CO_2 verbrannt wird, während m-Xylol Isophtalsäure, p-Xylol Terephtalsäure liefert, die mit $BaCl_2$ getrennt werden (WORSTALL, BURWELL, *Am.* 19, 830).

a) ****o-Xylol*** (*S. 26*). Erstarrungstemperatur: —45° (ALTSCHUL, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 16, 24). Kp: 142,6° (i. D.). D^4_4: 0,8903. D^{15}_{15}: 0,8818. D^{25}_{25}: 0,8752. $D^{8,5}_4$: 0,8899. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1241; 77, 277. Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140; PERKIN. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: WORINGER, *Ph. Ch.* 34, 263. Magnetische Susceptibilität: FREITAG, *C.* 1900 II, 156. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. — o-Xylol giebt, mit gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 250—280° erhitzt, Toluol, Dimethylcyclohexan, Methylcyclohexan und methylirte Pentamethylene (MARKOWNIKOW, *B.* 30, 1218).

b) ****m-Xylol*** (*S. 27*). Erstarrt nicht bei —80° (ALTSCHUL, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 16, 25). Kp: 139,3° (i. D.). D^4_4: 0,8779. D^{15}_{15}: 0,8691. D^{25}_{25}: 0,8625. $D^{8,4}_4$: 0,87397. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 69, 1241; 77, 278. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* 130, 328. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: WORINGER, *Ph. Ch.* 34, 257. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309; TURNER, *Ph. Ch.* 35, 427. Magnetische Susceptibilität: FREITAG, *C.* 1900 II, 156. — {Beim Erhitzen .... Jodwasserstoffsäure auf 250—280° entsteht Hexahydroxylol = Dimethylcyclohexan (?)}, neben Benzol, Toluol, Methylcyclohexan und methylirten Pentamethylenen (MARKOWNIKOW, *B.*

30, 1218). m-Xylol liefert bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht nicht so glatt Xylylchlorid, wie die isomere o- und p-Verbindung, sondern es entsteht ein Gemenge von m-Xylylchlorid mit Chlor-m-Xylol und Xylylenchlorid (S. 28) (RADZIEWANOWSKI, SCHRAMM, *C.* **1898** I, 1019). Mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ + CS_2 entstehen Acetyl-m-Xylol und Diacetyl-m-Xylol.

S. 27, Z. 16 v. o. statt: „*A.* **335**" *lies:* „*A.* **235**".

c) ****p*-Xylol*** (*S. 27*). Kp: 137.5° (i. D.). D^{15}_{15}: 0,8661. D^{25}_{25}: 0,8593. $D^{14,4}_{4}$: 0,86619. Refraction, magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1241; **77**, 278. Spec. Gewicht und Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: WORINGER, *Ph. Ch.* **34**, 257. Kryoskopisches Verhalten in Anilin und Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 38, 54. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Magnetische Susceptibilität: FREITAG, *C.* **1900** II, 156. — p-Xylol liefert beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 250—280° Benzol, Toluol, Methylcyclohexan und methylirte Pentamethylene (MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 1218).

3. * Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} (*S. 28—29*).

1) ***Propylbenzol*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 28*). *B.* Aus Normalpropylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ entsteht unter 0° nur Propylbenzol; oberhalb 0° wird daneben noch Isopropylbenzol (s. u.) gebildet (KONOWALOW, *Ж.* **27**, 457). Entsteht neben α,β-Diphenylpropan (Hptw. Bd. II, S. 239) beim Kochen von Allylbromid mit Benzol und Zinkstaub (SHUKOWSKI, *Ж.* **27**, 297). Findet sich unter den Reductionsproducten des Chinolins durch Jodwasserstoffsäure (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* **27**, 1477). — $D^{21,4}_{4}$: 0,8605. $D^{88,9}_{4}$: 0,8032. Mol. Brechungsvermögen: 65,50 (EYKMAN, *R.* **12**, 175). D^4_4: 0,8753. D^{15}_{15}: 0,8668. D^{25}_{25}: 0,8603. $D^{8,3}_{4}$: 0,8719. Refraction und magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1241; **77**, 274. D^0_0: 0,8792. D^{20}_{20}: 0,8643 (SH.). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: WORINGER, *Ph. Ch.* **34**, 263. Bleibt beim Kochen mit $AlCl_3$ in Benzol fast unverändert (ESTREICHER, *B.* **33**, 437).

2) ***Isopropylbenzol, Cumol*** $C_6H_5.CH(CH_3)_2$ (*S. 28*). *B.* Beim Kochen von Benzol mit Isopropylbromid und $AlCl_3$ entsteht nur Isopropylbenzol (KONOWALOW, *Ж.* **27**, 457). — *Darst.* Aus 300 g Benzol, 3 g Aluminiumspähnen, HCl-Gas und 77 g Isopropylchlorid (analog dem Aethylbenzol, S. 18) (RADZIEWANOWSKI, *B.* **28**, 1137). — Kp: 152,9° (i. D). D^4_4: 0,8753. D^{15}_{15}: 0,8668. D^{25}_{25}: 0,8603. $D^{7,9}_{4}$: 0,8727. Refraction, magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1241; **77**, 275. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: WORINGER, *Ph. Ch.* **34**, 263. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309.

3b) ****p*-Aethyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$ (*S. 28*). *Darst.:* BAYRAC, *Bl.* **13**, 889. — Erstarrt nicht bei —20° (DEFREN, *B.* **28**, 2649).

4a) ***1,2,4-Trimethylbenzol, Pseudocumol*** $C_6H_3(CH_3)_3$ (*S. 29*). Kp: 168,2° (i. D.). D^4_4: 0,8888. D^{15}_{15}: 0,8810. D^{25}_{25}: 0,8747. D^{50}_{50}: 0,8620. D^{95}_{95}: 0,8465. $D^{8,4}_{4}$: 0,88567. Refraction, magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1241; **77**, 279. Spec. Gewicht und Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 142. Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: WORINGER, *Ph. Ch.* **34**, 263. Magnetische Susceptibilität: FREITAG, *C.* **1900** II, 156. Salpetersäure (D: 1,075) erzeugt bei 120° zwei isomere Nitropseudocumole (KONOWALOW, *Ж.* **25**, 541). Verhalten gegen conc. Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur: K., MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 1220.

4b) ***1,3,5-Trimethylbenzol, Mesitylen*** $C_6H_3(CH_3)_3$ (*S. 29*). *V.* Im nordamerikanischen Petroleum (MABERY, *Am.* **19**, 419). — *B.* Beim Erhitzen von Mesitoyl- oder Benzoyl-Mesitylen mit conc. Mineralsäuren auf 160—190° (WEILER, *B.* **32**, 1908). Durch Kochen von Diacetomesitylen mit Phosphorsäure (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1563). — *Darst.* KÜSTER und STALLBERG (*A.* **278**, 210) versetzen allmählich 300 ccm Aceton mit einem vorher bereiteten und abgekühlten Gemisch von 300 ccm Vitriolöl und 150 ccm Wasser, lassen 24 Stunden stehen und destilliren dann langsam. Zur Darstellung aus Aceton s. ferner: NOYES, *Am.* **20**, 807. Zur Theorie der Bildung aus Allylen und aus Aceton vgl.: MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 441. — Schmelzp.: —57,5° (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **33**, 638). Erstarrt in flüssiger Luft zu einer durchsichtigen Masse, die erst bei höherer Temperatur krystallinisch wird. Kp: +164° (L., K., *B.* **32**, 1821). Kp: 164,1° (i. D.). D^4_4: 0,8768. D^{15}_{15}: 0,8685. D^{25}_{25}: 0,8620. D^{50}_{50}: 0,8493. D^{95}_{95}: 0,8328. $D^{7,6}_{4}$: 0,87397. Refraction, magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1241; **77**, 280. Kp_{747}: 163°. D^{20}: 0,864 (LUCAS, *B.* **29**, 2885). Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: WORINGER, *Ph. Ch.* **34**, 263. Magnetische Susceptibilität: FREITAG, *C.* **1900** II, 156. — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein, Schwefelsäure und Eisessig 13,6% der Theorie an Pentamethyldiphenylmethan,

etwas s-Dimethylbenzaldehyd und wahrscheinlich Dihydrotetramethylanthracen und höhere Kohlenwasserstoffe (vgl. Spl. zu Bd. II, S. 305). Verdünnt man die Schwefelsäure mit Wasser, statt mit Eisessig, so erhält man 31% s-Dimethylbenzaldehyd und 11,5% Pentamethyldiphenylmethan (Weiler, *B.* **33**, 465). Verhalten bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht: Radziewanowski, Schramm, *C.* **1898** I, 1019. Mit Acetylchlorid und $AlCl_3 + CS_2$ entsteht Diacetomesitylen.

5. *Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ (*S. 29—34*).

1) ***Normalbutylbenzol*** $C_6H_5.C_4H_9$ (*S. 30*). Kp: 183—185°. D^0_0: 0,8761. D^{20}_0: 0,86202 (Konowalow, *Ж.* **27**, 422).

2) ***Secundärbutylbenzol*** $C_6H_5.CH(CH_3).C_2H_5$ (*S. 30*). *B.* Aus Benzol und primärem oder secundärem Butylchlorid (Spl. Bd. I, S. 35, Nr. 4, 1 u. 4) in Gegenwart von Aluminiumspähnen und $HgCl_2$ (Estreicher, *B.* **33**, 439). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. $Kp_{742,4}$: 173,2—174,2°. D^0_4: 0,8763. D^{20}_4: 0,8606.

3) ***Isobutylbenzol*** $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 30*). D^0_0: 0,8752. D^{20}_0: 0,8596 (Konowalow, *B.* **28**, 1858). Kp: 169,2° (i. D.). D^4_4: 0,8796. D^{15}_{15}: 0,8714. D^{25}_{25}: 0,8650. $D^{7,9}_4$: 0,87620. Refraction und magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* **69**, 1241; **77**, 275. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: Woringer, *Ph. Ch.* **34**, 263.

S. 30, Z. 14 v. o. statt: „Leeds" lies: „Riess".

4) ***Tertiärbutylbenzol, Trimethyl-Phenylmethan*** $C_6H_5.C(CH_3)_3$ (*S. 30*). *B.* {Bei allmählichem . . . . . Butylchlorid (Schramm, *M.* **9**, 615;} Seńkowski, *B.* **23**, 2413; {vgl. Gossin, *Bl.* **41**, 446;} Konowalow, *Ж.* **27**, 457). — *Darst.* Ein Gemenge von 200 g Isobutylalkohol mit 1 kg Benzol wird mit 1 kg Schwefelsäure (30% Anhydridgehalt) unter Kühlung und Schütteln versetzt und nach ¾ Stunde mit Wasser behandelt. Von dem gleichzeitig gebildeten Dibutylbenzol (S. 20) trennt man durch Fractionirung (Verley, *Bl.* [3] **19**, 72). — Kp_{22}: 70—75°. Kp: 165—166° (V.). Kp: 166—168°. D^{20}_0: 0,8686 (K., *Ж.* **27**, 422). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 130° das 1^2-Nitroderivat (S 63) (K., *B.* **28**, 1859).

7) ***p-Diäthylbenzol*** $C_6H_4(C_2H_5)_2$ (*S. 30*). $D^{18,2}_4$: 0,8645. Mol. Brechungsvermögen: 73,58 (Eykman, *R.* **12**, 175).

8) ***o-Methylpropylbenzol*** $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$ (*S. 31*). *B.* Entsteht neben Ditolylpropan (Spl. zu Bd. II, S. 241) beim Kochen von Allylbromid (Spl. Bd. I, S. 50) mit Toluol und Zinkstaub (Shukowski, *Ж.* **27**, 300). — D^0_0: 0,8891. D^{20}_{20}: 0,8748 (Sh.).

10) ***p-Methylpropylbenzol*** $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$ (*S. 31*). {*B.* Aus p-Bromtoluol, Propylbromid und Natrium (Widman, *B.* **24**, 443;} Bayrac, *Bl.* [3] **13**, 894). — Kp: 177,3° (i. D.). D^4_4: 0,8701. D^{15}_{15}: 0,8619. D^{25}_{25}: 0,8558. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,25 bei 15,7° (Perkin, *Soc.* **69**, 1242).

S. 31, Z. 12 v. o. statt: „Wichmann" lies: „Widmann".

11) ***m-Methylisopropylbenzol, m-Cymol*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ (*S. 31*). {*B.* Beim Erhitzen von 20 g Fenchon $C_{10}H_{16}O$ mit 30 g P_2O_5 auf 120° (Wallach, *A.* **275**, 158;} **284**, 324). Aus Carvestren (Baeyer, *B.* **31**, 1402) oder aus Sylvestren (B., *B.* **31**, 2067) durch folgeweise Anlagerung von Bromwasserstoffsäure, Bromirung und Reduction.

S. 31, Z. 18 v. o. statt: „Armstrong, Spica" lies: „Armstrong, Miller".
S. 31, Z. 28 v. o. statt: „B. 221" lies: „A. 221".

12) ***p-Methylisopropylbenzol, p-Cymol*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ (*S. 31*). *V.* Im ätherischen Oel von Monarda fistulosa (Kremers, *C.* **1897** II, 41) und von Monarda punctata (Schumann, Kr., *C.* **1897** II, 42). Ist der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles, welches bei der Darstellung der Sulfitcellulose aus Tannenholz erhalten wird (Klason, *B.* **33**, 2343). — *B.* Bei der Destillation von Harzöl unter Druck, neben anderen Producten (Krämer, Spilker, *B.* **33**, 2267). Aus Sabinol (Spl. zu Bd. III, S. 511) durch kurzes Erwärmen mit 10%iger Salzsäure (Fromm, Lischke, *B.* **33**, 1209) oder mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure (Semmler, *B.* **33**, 1463). Aus 1-Methyl-4-Isopropylidencyclohexen(1)-ol(3) durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln (Verley, *Bl.* [3] **21**, 410). Bei der Einwirkung von Säuren auf Citral (vgl. Tiemann, *B.* **32**, 108). Durch Erhitzen von Carvenon $C_{10}H_{16}O$ mit Benzoylchlorid (Marsh, Hartridge, *Soc.* **73**, 856). — Schmelzp.: —73,5° (Ladenburg, Krügel, *B.* **33**, 638). $D^{7,9}_4$: 0,86700. Refraction: Perkin, *Soc.* **77**, 279. Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: Woringer, *Ph. Ch.* **34**, 263. Verhalten im Thierkörper: Hildebrandt, *B.* **33**, 1209.

S. 31, Z. 20 v. u. statt: „B. 1" lies: „B. 2".

13) ***1,2-Dimethyl-4-Aethylbenzol** $C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$ (*S. 32*). *B.* Aus Euterpen durch folgeweise Anlagerung von Bromwasserstoffsäure, Bromirung und Reduction (Baeyer, *B.* **31**, 2076). — Kp: 185—191°.

15) ***1,3-Dimethyl-5-Aethylbenzol** $(CH_3)_2C_6H_3.C_2H_5$ (*S. 32*). *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Einleiten von Aethylen in ein siedendes Gemisch von m-Xylol und $AlCl_3$ (Gattermann, Fritz, Beck, *B.* **32**, 11).

17) *Der Artikel ist zu streichen.*

18) ***(v)-1,2,3,4-Tetramethylbenzol (Prehnitol)** $C_6H_2(CH_3)_4$ (*S. 33*). *Darst.* aus Durol (s. u.): Man verwandelt den Kohlenwasserstoff nach {Jacobsen (*B.* **19**, 1209)} in ein Gemisch von Prehnitol- und Pseudocumol-Sulfosäure; spaltet aus diesem durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (3 Vol. conc. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) auf 120° die SO_3H-Gruppen ab und trennt das erhaltene Gemenge von Prehnitol und Pseudocumol durch fractionirte Destillation (V. Meyer, Molz, *B.* **30**, 1278). — Kp: 202—204°.

19) ***(a)-1,2,3,5-Tetramethylbenzol** (*S. 33*). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen 3,4,5-, 2,3,5- und 2,4,6-Trimethylbenzoësäure (Jannasch, Weiler, *B.* **27**, 3443).

20) ***(s)-1,2,4,5-Tetramethylbenzol, Durol** (*S. 33*). *B.* Durch Kochen von Diaceto- oder Dipropionyl-Durol mit Phosphorsäure (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1563). — $D^{81,3}_4$: 0,8380. Mol. Brechungsvermögen: 73,72 (Eykman, *R.* **12**, 175). Oberflächenspannung: Dutoit, Friderich, *C. r.* **130**, 328. Bei kurzem Behandeln mit wenig $AlCl_3$ und Harnstoffchlorid entsteht nur Durolcarbonsäure, bei längerer Einwirkung von viel überschüssigem $AlCl_3$ und Harnstoffchlorid entsteht ausserdem wenig Prehnitolcarbonsäure.

6. *Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$ (*S. 34—36*).

4) ***Dimethyläthylphenylmethan, Tertiäramylbenzol** $C_6H_5.C(CH_3)_2.CH_2.CH_3$ (*S. 34*). *B.* Aus Isoamylchlorid (Spl. Bd. I, S. 36) und Benzol in Gegenwart von frisch bereitetem $AlCl_3$; es entsteht hierbei neben Isoamylbenzol (Hptw. Bd. II, S. 34) und Methylisopropylphenylmethan, von denen es dadurch getrennt wird, dass es beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 105° nicht nitrirt wird (Konowalow, Egorow, *Ж.* **30**, 1031; *C.* **1899** I, 776). — Kp: 189—191°. D^0: 0,8889. D^{20}: 0,8740.

5) *Der im Hptw. an dieser Stelle als* ***Pseudoamylbenzol*** *beschriebene Kohlenwasserstoff ist ein Gemisch von Isoamylbenzol* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, *Methylisopropylphenylmethan* $C_6H_5.CH(CH_3)CH(CH_3)_2$ *und Dimethyläthylphenylmethan* $C_6H_5.C(CH_3)_2.C_2H_5$ (*s. oben Nr. 4*) (Konowalow, Egorow, *Ж.* **30**, 1031; *C.* **1899** I, 776).

7) *Die im Hptw. an dieser Stelle als p-Isobutyltoluol angeführte Verbindung ist* ***p-Pseudobutyltoluol, 1-Methyl-4-Tertiärbutylbenzol*** $(CH_3)_3C.C_6H_4.CH_3$ (Konowalow, *Ж.* **30**, 1066; *C.* **1899** I, 777). *B.* Aus Toluol und tertiärem Butylchlorid oder Isobutylchlorid (Spl. Bd. I, S. 35) in Gegenwart von etwas sublimirtem Eisenchlorid (Bialobrzeski, *B.* **30**, 1773). Bei der Einwirkung von Isobutylchlorid auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ neben m-Pseudobutyltoluol (s. u.) (K., *Ж.* **30**, 1036; *C.* **1899** I, 777). — *Darst.* 1 kg Toluol wird mit 250 g Isobutylalkohol gemischt und mit 1 kg Schwefelsäure (25% Anhydridgehalt) in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt (Verley, *Bl.* [3] **19**, 67). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 94°. Kp: 190°. D^0: 0,8771 (V.). Kp_{758}: 189—190°. D^0: 0,8784. D^{23}: 0,8611 (B.). Flüchtig mit Wasserdampf. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 p-Tertiärbutylbenzoësäure, neben einer geringen Menge gelber, ananasartig riechender Krystalle, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

8) ***m-Pseudobutyltoluol, 1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzol** $(CH_3)_3C.C_6H_4.CH_3$ (*S. 34*). *B.* Bei der Einwirkung von Isobutylchlorid auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ {vgl. Kelbe, Baur, Pfeiffer} neben p-Pseudobutyltoluol (s. o.) (Konowalow, *Ж.* **30**, 1036; *C.* **1899** I, 777).

9) ***Isobutyltoluol** (*S. 35*), *identisch mit p-Pseudobutyltoluol (s. o. Nr. 7)?*

10) ***1-Methyl-3,5-Diäthylbenzol** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5)_2$ (*S. 35*). *Darst.* Durch 3—4-stdg. Einleiten von Aethylen in eine siedende Mischung von Toluol und $AlCl_3$ (Gattermann, Fritz, Beck, *B.* **32**, 1125).

20) ***Pentamethylbenzol** $C_6H(CH_3)_5$ (*S. 35*). $D^{107,2}_4$: 0,8472. Mol. Brechungsvermögen: 81,62 (Eykman, *R.* **12**, 175). Oberflächenspannung: Dutoit, Friderich, *C. r.* **130**, 328.

22) ***o-Normalbutyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus o-Xylylbromid (Hptw. Bd. II, S. 63) und n-Propylbromid durch Natrium (NIEMCZYCKI, *C.* **1900** II, 468). — Oel. Kp: 200—201°. $D^{18,8}$: 0,87135. $n_D^{18,3}$: 1,49662.

23) ***m-Normalbutyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus m-Xylylbromid und n-Propylbromid durch Natrium (N., *C.* **1900** II, 468). — Oel. Kp: 197—198°. $D^{18,4}$: 0,86354. $n_D^{18,4}$: 1,49315.

24) ***p-Normalbutyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. (*Nicht identisch mit dem im Hptw. S. 34 unter Nr. 6 angeführten Kohlenwasserstoff von Kelbe und Baur.*) *B.* Aus p-Xylylbromid und n-Propylbromid durch Natrium (N., *C.* **1900** II, 468). — Oel. Kp: 198—199°. $D^{14,2}$: 0,8618. $n_D^{14,2}$: 1,4912.

25) ***1,3,5-Trimethyl-2-Aethylbenzol*** $C_6H_2(CH_3)_3(C_2H_5)$. *B.* Bei 2—3-std. Erhitzen auf 180° von 25 g Brommesitylen (S. 33) mit 32 g C_2H_5J, 14 g Natrium und 25 ccm Xylol (JANNASCH, WIGNER, *B.* **28**, 2028; TÖHL, TRIPKE, *B.* **28**, 2462). — Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 212—214° (J., W.); 207—209° (T., T.).

26) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{11}H_{16}$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Destillation von Alantolsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1594) mit Zinkstaub (BREDT, POSTH, *A.* **285**, 380). — Kp_{10}: 93—94°.

7. * Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$ (*S. 36—37*).

9) ****Aethylbutylbenzol*** $C_2H_5.C_6H_4.C_4H_9$ (*S. 36*). *Darst.* Man vermischt 200 g Aethylbenzol (S. 18) mit 40 g tert. Butylchlorid (Spl. Bd. I, S. 35), setzt 5 g sublimirtes $FeCl_3$ hinzu, stellt in ein Kältegemisch von —10° und lässt 2 Tage stehen (BAUR, *B.* **27**, 1612). — Kp: 205—206°.

10) ****1,3,5-Triäthylbenzol*** $(C_2H_5)_3C_6H_3$ (*S. 36*). *B.* Durch Kochen seiner Diacetoverbindung mit Phosphorsäure (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1564). — *Darst.* Durch 3—4-stdg. Einleiten von Aethylen in eine siedende Mischung von 50 g Benzol und 60 g $AlCl_3$ (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1122). — Kp: 218° (G., F., B., *B.* **32**, 1124). Kp: 217° (corr.). D^{20}_4: 0,8633 (KL., L.).

11) ****s-Tert. Butyl-m-Xylol*** $(CH_3)_2C_6H_3.C(CH_3)_3$ (*S. 37*). *B.* Findet sich unter den Producten, welche bei der Einwirkung von Isobutylbromid und $AlCl_3$ auf Toluol entstehen (BAUR, *B.* **27**, 1606).

15) ***Sec. Hexylbenzol, 1¹-Methopentylbenzol*** $C_6H_5.CH(CH_3).C_4H_9$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von ½ Thl. Hexen(1) in ein Gemisch aus 1 Thl. Benzol und 0,1 Thl. Schwefelsäure von 66° Bé. (BROCHET, *Bl.* [3] **9**, 687). — Flüssig. Kp: 208°.

16) ***Aethylcymol, 1-Methyl-2-Aethyl-4-Isopropylbenzol*** $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)$. *B.* Aus Cymylglyoxylsäureäthylester unter längerer Einwirkung von $AlCl_3$ (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 911). Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Aethoxalylchlorid und $AlCl_3$ auf p-Cymol (S. 20) (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 941). — Kp_{10}: 97°. Kp: 205° (B.). Kp_{21}: 104° bis 105°. Kp_{760}: 204°. D^0: 0,8797 (V.).

17) ***Propylmesitylen*** $(CH_3)_3C_6H_2.CH_2.C_2H_5$. *B.* Aus Brommesitylen (S. 33), Propylbromid (Spl. Bd. I, S. 43) und Natrium in ätherischer Lösung (THÖL, TRIPKE, *B.* **28**, 2459). — Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 220—221°. D^{20}: 0,8773. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht Mesitylencarbonsäure.

18) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{12}H_{18}$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Destillation von Alantolsäureanhydrid mit Zinkstaub (BREDT, POSTH, *A.* **285**, 381). — Kp_{10}: 122°.

9. * Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$ (*S. 38*).

1) ****n-Oktylbenzol*** $C_6H_5.C_8H_{17}$ (*S. 38*). *B.* Aus Brombenzol (S. 33), 1-Jodoktan (Spl. Bd. I, S. 55) und Natrium (LIPINSKI, *B.* **31**, 938).

4) ****Tertiäres Dibutylbenzol*** $C_6H_4[C(CH_3)_3]_2$ (*S. 38*). *B.* S. Tertiärbutylbenzol, S. 20 (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 72). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 71°. Kp_{20}: 116° bis 117° (V.). Schmelzp.: 76° (BAUR, *B.* **27**, 1609).

7) ****1,2,3,4-Tetraäthylbenzol*** $C_6H_2(C_2H_5)_4$ (*S. 38*). $D^{19,6}_4$: 0,88664. Refraction und magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **77**, 280.

11) Ein ***Kohlenwasserstoff*** $C_{14}H_{22}$ findet sich im Fichtentheer (RENARD, *Bl.* [3] **11**, 1150). — Flüssig. Kp: 254—257°. D^0: 0,9419. Beim Schütteln mit 2 Mol.-Gew.

Vitriolöl entstehen eine Sulfonsäure und ein indifferenter Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$ (Kp: 250—253°).

Sulfonsäure $C_{14}H_{21}.SO_3H$. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Unlöslich.

10. *Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$ (*S. 39*).

2) ***p-Normaloktyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.C_8H_{17}$. *B.* Aus p-Bromtoluol (S. 31), 1-Jodoktan (Spl. Bd. I, S. 55) und Natrium in absolutem Aether (LIPINSKI, *B.* **31**, 940). — Schmelzp.: 11—12°. Kp: 281—283°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Terephtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1831).

3) ***p-Oktyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.C_8H_{17}$. *B.* Entsteht neben einer Verbindung vom Kp: 281—283° beim Kochen von 100 g Dimethyl-Chlorcyclohexan (S. 4) mit 94 g Toluol und 20 g Zinkstaub (SHUKOWSKI, *Ж.* **27**, 305). — Dickflüssig. Kp: 269—271°. D^0_0: 0,9057. D^{20}_{20}: 0,8994. Mol. Brechungsvermögen: 67,59.

4) ***Ditertiärbutyltoluol*** $[(CH_3)_3C]_2C_6H_3.CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Kochen von Toluol mit Isobutylbromid und $AlCl_3$ (BAUR, *B.* **27**, 1609). — Oel.

11. *Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{26}$ (*S. 39*).

1) ****Pentaäthylbenzol*** $C_6H(C_2H_5)_5$ (*S. 39*). $D^{20,3}_4$: 0,8963. $D^{107,9}_4$: 0,8336. Mol. Brechungsvermögen: 120,46 (EYKMAN, *R.* **12**, 175).

12. *Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{30}$ (*S. 39*).

2) ****Hexaäthylbenzol*** $C_6(C_2H_5)_6$ (*S. 39*). *Darst.* Durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf in Aether gelöstes Benzol (JANNASCH, BARTELS, *B.* **31**, 1716). — Kp: 298—299° (J., B.). $D^{130,4}_4$: 0,8305. Mol. Brechungsvermögen: 135,48 (EYKMAN, *R.* **12**, 175). Geht beim Verreiben mit Jod + Brom in Tetraäthyl-p-Dibrombenzol (S. 35, Nr. 9[2]) über. Liefert beim Eintragen in ein gekühltes Gemisch von conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure Tetraäthyl-p-Dinitrobenzol (Spl. zu Bd. II, S. 107), während beim Nitriren in der Wärme eine in feinen Nadeln vom Schmelzp.: 111° krystallisirende Nitroverbindung entsteht.

13. *Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{34}$ (*S. 39*).

2) *Dicamphenhydrür (*S. 39*).

Hydrodicamphen von ETARD und MEKER. *Darst.* 100 Thle. Pinenhydrochlorid werden zum Schmelzen erhitzt und unter beständigem Rühren mit 15 Thln. Natrium versetzt, das Einwirkungsproduct mit Benzol aufgenommen und die Benzollösung fractionirt (E., M., *C. r.* **126**, 526). — Cubische Krystalle. Schmelzp.: 75°. Kp: 326—327°. D^{15}: 1,001. $[\alpha]_D$: +15°27′—15°56′.

14. *Cetylbenzol $C_{22}H_{38} = C_{16}H_{33}.C_6H_5$ (*S. 39*). Kp_0: 136—137° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1326).

16. *Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{42}$ (*S. 40*).

1) ****Oktadekylbenzol*** $C_{18}H_{37}.C_6H_5$ (*S. 40*). Kp_0: 147° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1326).

2) ****1,3-Dimethyl-4-Hexadekylbenzol*** $C_{16}H_{33}.C_6H_3(CH_3)_2$ (*S. 40*). Kp_0: 149° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1326).

17. *1,3,5-Trimethyl-6-Hexadekylbenzol $C_{25}H_{44} = C_{16}H_{33}.C_6H_2(CH_3)_3$ (*S. 40*). Kp_0: 154—155° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1326).

II. *Haloid-, Nitroso- und Nitro-Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 40—107*).

A. *Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 40—41*).

B. Die Diazoniumchloride tauschen beim Erwärmen ihrer verdünnten, wässerigen Lösungen mit Flusssäure die Diazogruppe gegen Fluor aus (VALENTINER, SCHWARZ, D.R.P. 96153; *C.* 1898 I, 1224).

S. 40, Z. 19 v. u. statt: „B. 235“ lies: „A. 235“.

1. *Derivate des Benzols (*S. 40*).

*Fluorbenzol C_6H_5Fl (*S. 40*). *Darst.* Durch Zersetzen einer Benzoldiazoniumchloridlösung mit Flusssäure (VALENTINER, SCHWARZ, D.R.P. 96153; *C.* **1898** I, 1224; V., *Z. Ang.* **1899**, 1158). — D^4_4: 1,0418. D^{15}_{15}: 1,0290. D^{25}_{25}: 1,0200. Magnetisches Drehungsvermögen: 9,96 bei 19° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1243).

2. *Derivate des Toluols (*S. 40*).

*p-Fluortoluol $C_7H_7Fl = C_6H_4Fl.CH_3$ (*S. 40*). *B.* Durch Erwärmen der wässerigen Lösung von p-Toluoldiazoniumchlorid mit Flusssäure (VALENTINER, SCHWARZ, D.R.P. 96153; *C.* **1898** I, 1224).

ω-Difluortoluol $C_7H_6Fl_2 = C_6H_5.CHFl_2$. *B.* Aus $1^1,1^1$-Difluor-1^1-Chlortoluol (S. 27) in alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgam (SWARTS, *C.* **1900** II, 667). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 133,5°. Wird von warmer, conc. Schwefelsäure, sowie von Wasser bei 200° in Fluorwasserstoffsäure und Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) gespalten.

ω-Trifluortoluol $C_7H_5Fl_3 = C_6H_5.CFl_3$. *B.* Aus Benzotrichlorid (S. 27) und Antimonfluorür neben Difluorchlortoluol (SWARTS, *C.* **1898** II, 26). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 103,5°. D^{14}: 1,19632. n: 1,41707. Sehr widerstandsfähig gegen Wasser, Alkalien, Arylamine, Phenole und Kupfer. Bildet mit Salpetersäure ein m-Nitroproduct (S. 56, Nr. 3b).

2a. p-Fluor-m-Xylol

$C_8H_9Fl = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_3.Fl^4$. Flüssig. Kp: 143° (TÖHL, *B.* **25**, 1525). Wird durch Jodwasserstoffsäure bei 302° nicht angegriffen (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 328).

3. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} (*S. 41*).

*Fluorpseudocumol $C_9H_{11}Fl = C_6H_2(CH_3)_3^{1,2,4}.Fl^5$ (*S. 41*). *B.* Durch Erwärmen der wässerigen Lösung von Pseudocumoldiazoniumchlorid mit Flusssäure (VALENTINER, SCHWARZ, D.R.P. 96153; *C.* **1898** I, 1224). — Schillernde Blättchen. Schmelzp.: 24°. Kp: 172° (V., SCH.). Schmelzp.: 26°. Kp: 172° (TÖHL, *B.* **25**, 1525).

Fluormesitylen $C_9H_{11}Fl = C_6H_2(CH_3)_3^{1,3,5}.Fl^2$. Kp: 171—172° (TÖHL, *B.* **25**, 1525).

B. *Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 41—56*).

Dichlorderivate und höher chlorirte Derivate des Benzols entstehen beim Erhitzen der entsprechenden Nitroderivate mit conc. Salzsäure auf 250° (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* **15**, 84): $C_6H_4(NO_2)_2 + 2HCl = C_6H_4Cl_2 + 2HNO_2$.

Chlorirung verschiedener Benzolhomologen im Sonnenlicht: RADZIEWANOWSKI, SCHRAMM, *C.* **1898** I, 1019).

Abspaltung von Halogenen aus dem Benzolkern. An den Benzolkern gebundene Halogenatome werden beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor leichter durch Wasserstoff ersetzt, wenn Alkyle in o- oder p-Stellung zum Halogen stehen. Die Abspaltung von Halogen findet beim Benzol selbst sehr schwierig statt. Die Abspaltbarkeit steigt vom Fluor zum Jod mit dem Atomgewicht. Die Halogenatome haben auf einander keinen Einfluss, ebenso wenig Carboxylgruppen; dagegen erleichtern Hydroxylgruppen, besonders in o- und p-Stellung, die Abspaltung von Halogen noch mehr als Alkyle (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 307).

Beim Erhitzen von Chlorbenzol, Brombenzol und Jodbenzol mit *Natriumamylat in Amylalkohol* zeigte sich, dass die Zersetzung beim Durchleiten von Luft sehr viel rascher verläuft, als bei Luftabschluss, dass ferner Jodbenzol viel rascher als Brombenzol, letzterer wieder viel rascher als Chlorbenzol zersetzt wird (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **29**, 401).

1. *Derivate des Benzols (*S. 42—45*).

*Additionsproducte (*S. 42—43*). *Benzolhexachloride $C_6H_6Cl_6$. Zur Configuration vgl.: MATTHEWS, *P. Ch. S.* Nr. 185.

a) *(α)-***Trans-Verbindung*** (*S. 42*). *B.* Bei der Zersetzung einer Lösung von Chlorstickstoff in Benzol im Sonnenlicht (HENTSCHEL, *B.* **30**, 1436). Neben der β-Verbindung und anderen Producten, bei der Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 725).

b) *(β)-***Cis-Verbindung*** (*S. 42—43*). *B.* S. die α-Verbindung (SCH., N.).

*Substitutionsproducte (*S. 43—45*).

S. 43, Z. 27 v. o. statt: „A. ch. [4] ***14***“ *lies: „A. ch. [4]* ***15***“.

1) ***Monochlorbenzol** C_6H_5Cl (*S. 43*). *B.* Aus Benzol durch Kochen mit $FeCl_3$ (THOMAS, *C. r.* **126**, 1212). — *Darst.* Chlor wird in ein auf 50—55° erhitztes Gemenge von 1000 g Benzol mit 30 g $AlCl_3$ eingeleitet, bis die Gewichtszunahme der Theorie entspricht (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **127**, 1026). Durch Elektrolyse einer stark salzsauren Lösung von Kupferchlorid mit Kupferkathode in Gegenwart von Benzoldiazoniumchlorid (VOTOČEK, ZENIŠEK, *C.* **1899** I, 1146). — Schmelzp.: —45° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 232). Kp_{757}: 131,8—131,9° (LINEBARGER, *Am.* **18**, 437). D^4_4: 1,1230. D^{15}_{15}: 1,1125. D^{25}_{25}: 1,1042. D^{50}_{50}: 1,0868. D^{100}_{100}: 1,0623. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,50 bei 17,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1243). Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 387. — Monochlorbenzol erleidet auch bei langem Kochen für sich keine Halogenabspaltung (VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 438). Wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 302° nicht verändert (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 319). Einwirkung von Jod und Schwefelsäure in der Hitze liefert unter anderen Producten Chlordijodbenzol (S. 36) und Chlortrijodbenzol (Schmelzp.: 162—164°) (ISTRATI, *C.* **1897** I, 1161). Liefert mit absoluter Salpetersäure bei 0° 30,1% o- und 69,9% p-Nitrochlorbenzol und bei —30° 26,9% o- und 73,1% p-Nitrochlorbenzol (S. 50) neben etwas Dinitroverbindung (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **19**, 193).

2) *Dichlorbenzole $C_6H_4Cl_2$ (*S. 43—44*). a) ****o-Dichlorbenzol*** (*S. 43*). Einwirkung von Diphenylaminkalium vgl.: HÄUSSERMANN, *B.* **33**, 939.

b) ****m-Dichlorbenzol*** (*S. 44*). *Darst.* Man trägt etwas über 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$, verrieben mit der doppelten Gewichtsmenge Alkohol, in ein Gemisch aus 1 Thl. 2,4-Dichloranilin (Hptw. Bd. II, S. 315), 5 Thln. Alkohol und 2 Thln. conc. Salzsäure unter Abkühlung ein, lässt 1 Stunde stehen und destillirt dann im Dampfstrom (CHATTAWAY, EVANS, *Soc.* **69**, 850).

c) ****p-Dichlorbenzol*** (*S. 44*). *B.* Aus Monochlorbenzol durch Kochen mit $FeCl_3$ (THOMAS, *C. r.* **126**, 1212). — *Darst.* Entsteht neben m- und o-Dichlorbenzol beim Einleiten von Chlor in ein auf 60° erwärmtes Gemisch von 1000 g Benzol oder Monochlorbenzol und 30 g $AlCl_3$, bis die Gewichtszunahme der Theorie entspricht (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **127**, 1026). — $D^{21,5}$: 1,526 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 361). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2103. Kp: 173,7° (i. D.). D^{55}_{55}: 1,2675. D^{90}_{90}: 1,2545. Magnetisches Drehungsvermögen: 13,49 bei 64,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1243). Liefert beim Erhitzen mit Diphenylaminkalium auf 240—245° ein Gemisch von p- und m-Tetraphenylphenylendiamin (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **32**, 1912).

3) *Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ (*S. 44*). a) ****1,2,3-(v)-Trichlorbenzol*** (*S. 44*). *B.* Entsteht in geringer Menge beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus m-Dichlorbenzol und $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **127**, 1027).

b) ****1,2,4-(a)-Trichlorbenzol*** (*S. 44*). *B.* Aus 4-Chlor-m-Phenylendiamin (Spl. zu Bd. IV, S. 569) durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür (COHN, FISCHER, *M.* **21**, 278). — *Darst.* Aus einem Gemenge von m- und p-Dichlorbenzol durch Einleiten von Chlor in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **127**, 1027). — Schmelzpunkt: 17° (M., P.).

c) ****1,3,5-(s)-Trichlorbenzol*** (*S. 44*). *B.* Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf 1,3,5-Trichlor-2-Jodbenzol (S. 36) (JACKSON, GAZZOLO, *Am.* **22**, 53). — *Darst.* Aus m-Dichlorbenzol durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **127**, 1027). Aus Tribrombenzoldiazoniumchlorid (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1523) durch Lösen in Alkohol, Einleiten von Salzsäure, Stehenlassen und Erwärmen (HANTZSCH, *B.* **30**, 2351). Man versetzt die Lösung von 30 g 2,4,6-Trichloranilin (Hptw. Bd. II, S. 315) in 500 ccm Weingeist allmählich mit 17 ccm conc. Schwefelsäure, fügt 17 g pulverisirtes $NaNO_2$ hinzu und lässt 8 Stunden stehen (JACKSON, LAMAR, *Am.* **18**, 667). — Schmelzpunkt: 63°. Kp: 209° (M., P.).

4) *Tetrachlorbenzol $C_6H_2Cl_4$ (*S. 44*). b) ****1,2,3,5-(a)-Tetrachlorbenzol*** (*S. 44*). *B.* Beim Erhitzen von 2,4,6-Trichlorphenol (Hptw. Bd. II, S. 670) mit $PCl_3 + PCl_5$ auf 200—300° (ZAHARIA, *Bulet.* **4**, 131).

c) ****1,2,4,5-(s)-Tetrachlorbenzol*** (*S. 44*). *B.* Entsteht beim Einleiten von Chlor in Benzol oder seine Chlorderivate in Gegenwart von $AlCl_3$ oder durch Erhitzen mit $FeCl_3$ (THOMAS, *C. r.* **126**, 1212; MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **127**, 1027). Durch Destillation der bei der Einwirkung von $SbCl_5$ auf Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) auftretenden, höher siedenden Aldehyde (GNEHM, BÄNZIGER, *A.* **296**, 67). — Nadeln aus warmem Benzol. Schmelzp.: 137,5° (G., B.). Schmelzp.: 140—141°. $D^{21,5}$: 1,858. Isomorph dem 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (S. 30) (FELS, *Z. Kr.* **32**, 365).

5) *Pentachlorbenzol C_6HCl_5 (*S. 44—45*). *B.* Aus Tetrachlorbenzol durch Erhitzen mit $FeCl_3$ (THOMAS, *C. r.* **126**, 1212). Entsteht beim Einleiten von Chlor in Benzol oder seine Chlorderivate bei Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **127**, 1027).

6) *Perchlorbenzol C_6Cl_6 (*S. 45*). *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von $SbCl_5$ auf Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) (GNEHM, BÄNZIGER, *A.* **296**, 64). Aus Pentachlorbenzol durch Erhitzen mit $FeCl_3$ (THOMAS, *C. r.* **126**, 1212). Entsteht beim Einleiten von Chlor in Benzol oder seine Chlorderivate bei Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **127**, 1027). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 227°. $D^{23,5}$: 2,044 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 367).

S. 45, Z. 15 v. o.: „Diphenyl" ist zu streichen.

Hexachlorbenzol-p-Dichlorid $C_6Cl_6.Cl_2^{(1,4)}$ *s. Oktochlorcyclohexadiën, Hptw. Bd. III, S. 112 u. Spl. dazu.*

2. *Derivate des Toluols (*S. 45—50*).

*Substitutionsproducte. 1) *Monochlortoluol C_7H_7Cl. a) ***o-Chlortoluol*** $C_6H_4Cl.CH_3$ (*S. 45*). D^4_4: 1,0973. D^{15}_{15}: 1,0877. D^{25}_{25}: 1,0801. Magnetisches Drehungsvermögen: 13,72 bei 15,4° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1243). Wird bei 302° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Toluol reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 322).

b) ***m-Chlortoluol*** $C_6H_4Cl.CH_3$ (*S. 45*). *B.* Aus dem Dibromid des Dihydro-m-Chlortoluols (S. 13) durch Kochen mit Chinolin (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 3022). — Beim Nitriren entsteht ein Gemenge von o- und p-Nitrochlortoluol, beim Nitriren in Gegenwart von Schwefelsäure entsteht 2,4-Dinitro-5-Chlortoluol (S. 57) (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2505).

c) ***p-Chlortoluol*** $C_6H_4Cl.CH_3$ (*S. 45—46*). D^4_4: 1,0847. D^{15}_{15}: 1,0749. D^{25}_{25}: 1,0672. Magnet. Drehungsvermögen: 13,25 bei 15,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1243). Wird bei 302° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Toluol reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 322).

d) ***Benzylchlorid, 1¹-Chlortoluol*** $C_6H_5.CH_2Cl$ (*S. 46*). *B.* Aequimolekulare Mengen Chlormethylalkohol (Spl. Bd. I, S. 78) und Benzol werden in CS_2-Lösung mit Chlorzink oder Zinkstaub und Salzsäure behandelt (GRASSI, MASELLI, *G.* **28** [2] 498). Aus Benzylamin (Hptw. Bd. II, S. 513) und NOCl in ätherischer Lösung bei — 15° bis — 20° (SOLONINA, *Ж.* **30**, 431; *C.* **1898** II, 887). Aus Benzylamin und Königswasser in geringer Menge neben anderen Producten (S., *Ж.* **30**, 822; *C.* **1899** I, 254). — Schmelzpunkt: —43,2° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp: 179° (i. D.). D^4_4: 1,1135. D^{15}_{15}: 1,1040. D^{25}_{25}: 1,0967 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1243). Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,01 bei 15,3° (P.). Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 387. Zersetzung durch langes Kochen: VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 438. Durch Kochen mit Hydrazinhydrat in wässerig-alkoholischer Lösung entsteht α-Dibenzylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 811) (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2702).

S. 46, Z. 12 v. o. statt: „A. ch. [3] 45, 768" lies: „A. ch. [3] 45, 468".

2) *Dichlortoluole $C_7H_6Cl_2$ (*S. 47*). a) ***2,3-Dichlortoluol*** $C_6H_3Cl_2.CH_3$ (*S. 47*). Bildungen: WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**. — Kp: 207—208°.

d) ***2,6-Dichlortoluol*** $C_6H_3Cl_2.CH_3$ (*S. 47*). *B.* Aus 6-Nitro-2-Aminotoluol (Hptw. Bd. II, S. 456) (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**). — Kp: 199—200°.

f) ***3,5-Dichlortoluol*** $C_6H_3Cl_2.CH_3$ (*S. 47*). *B.* Aus 3,5-Dichlor-2-Aminotoluol (Hptw. Bd. II, S. 453) (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**). Entsteht aus 3,5-Dibromtoluol-2-Diazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1530), wenn man unter Kühlung etwa 3 Stunden in die alkoholische Lösung Salzsäure einleitet, schliesslich bis zum Sieden erwärmt und dann mit Wasser fällt. In ähnlicher Weise entsteht es aus 3,5-Dibromtoluol-4-Diazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1531) (HANTZSCH, *B.* **30**, 2345, 2346). — Kp: 201—202° (W., G.).

*S. 47, Z. 24 v. o. statt: „A. **531**" lies: „A. **231**".*

g) ***p-Chlorbenzylchlorid, 1¹,4-Dichlortoluol*** $Cl.C_6H_4.CH_2Cl$ (*S. 47*). *Darst.* (Vgl. auch VAN RAALTE, *R.* **18**, 387.) Aus Toluol durch Chlor, erst in der Kälte, dann in der Siedehitze (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 187). Enthält immer etwas o-Verbindung. — Setzt sich in siedendem Alkohol mit KCN glatt um zu p-Chlorphenylessigsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1315).

h) ***Benzylidenchlorid, Benzalchlorid, 1¹,1¹-Dichlortoluol*** $C_6H_5.CHCl_2$ (*S. 47*). Schmelzp.: — 16,1° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 234). Erstarrungstemperatur: — 17° (ALTSCHUL, SCH., *Ph. Ch.* **16**, 24). Giebt, 10—20 Stdn. mit wasserfreiem Alkaliacetat auf 180—200° erhitzt, Zimmtsäure (Hptw. Bd. II, S. 1404) (Bad. Anilin- u. Sodaf. D.R.P. 17467, 18232; *Frdl.* I, 26—28). Bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (auch $SbCl_3$, $CuCl_2$, den Metallen selbst, ihren Oxyden, Bromiden oder anderen Salzen) reagirt es mit Essigsäure, Säureestern oder Alkoholen unter Bildung von Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3)

einerseits und andererseits Acetylchlorid und Salzsäure, bezw. Acetylchlorid und Alkylchloriden oder Alkylchloriden allein (E. JACOBSEN, D.R.P. 11494, 13127; *Frdl.* I, 24—26).

3) *Trichlortoluol $C_7H_5Cl_3$ (*S. 48—49*). b) ***2,3,4-Trichlortoluol*** $C_6H_2Cl_3.CH_3$ (*S. 48*). *Darst.* vgl.: PRENNTZELL, *A.* **296**, 180.

c) ****o-Chlorbenzylidenchlorid, 1¹,1¹,2-Trichlortoluol*** $Cl.C_6H_4CHCl_2$ (*S. 48*). *B.* Durch Ueberleiten von Chlor über o-Toluolsulfochlorid (Hptw. Bd. II, S. 131) bei 150—200° (GILLIARD, MONNET, CARTIER, D.R.P. 98433; *C.* **1898** II, 800).

f) ****p-Chlorbenzylidenchlorid, 1¹,1¹,4-Trichlortoluol*** $Cl.C_6H_4.CHCl_2$ (*S. 48*). *B.* Neben p-Chlorbenzotrichlorid (s. u.) durch Ueberleiten von Chlor über p-Toluolsulfochlorid (Hptw. Bd. II, S. 132) bei 150—200° (Gilliard, Monnet et Cartier, D.R.P. 98433; *C.* **1898** II, 800).

g) ****Benzotrichlorid, 1¹,1¹,1¹-Trichlortoluol*** $C_6H_5.CCl_3$ (*S. 48*). Schmelzp.: — 21,2° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 234). Erstarrungstemperatur: — 17° (ALTSCHUL, SCHN., *Ph. Ch.* **16**, 24). Einwirkung von Antimonfluorür: SWARTS, *C.* **1898** II, 26. Wird durch Erhitzen mit Wasser schon bei 90—95° in Benzoësäure übergeführt, wenn man geringe Mengen von Eisen oder Eisensalzen zusetzt (P. SCHULTZE, D.R.P. 82927, 85493; *Frdl.* **IV**, 143, 145). Bei Gegenwart von etwas Chlorzink (auch $SbCl_3$, $CuCl_2$, den Metallen selbst, ihren Oxyden, Bromiden oder anderen Salzen) giebt es mit 2 Mol.-Gew. Eisessig Benzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1136) neben $CH_3.COCl$ und Salzsäure, durch Erwärmen mit wenig Essigsäure unter Zufliessenlassen der nöthigen Menge Wasser glatt Benzoësäure, durch Einwirkung von Säureestern neben Alkylchloriden und Säurechloriden Benzoësäureester, z. B. $C_6H_5.CCl_3 + 2CH_3.CO_2C_2H_5 = C_6H_5.CO_2C_2H_5 + 2CH_3.COCl + C_2H_5Cl$ (E. JACOBSEN, D.R.P. 11494, 13127; *Frdl.* I, 24—26. {.... mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ Malachitgrün} (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 4322, 4988, 18959; *Frdl.* **I**, 40—41) {.... wirkt leicht auf Phenole ein .... (DOEBNER, *A.* **217**, 223)}, Act.-Ges f. Anilinf., D.R.P. 4322, 4988; *Frdl.* **I**, 40—41. Darstellung von „Benzorhodaminfarbstoffen" aus Benzotrichlorid und m-Dialkylaminophenolen vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 56018; *Frdl.* **III**, 167.

S. 48, Z. 26 v. u. statt: „A. 135, 50" lies: „A. 135, 80".
S. 48, Z. 3 v. u. statt: „B. 24, 3084" lies: „B. 24, 3684".

4) *Tetrachlortoluol $C_7H_4Cl_4$ (*S. 49*). f) ****p-Chlorbenzotrichlorid, 1¹,1¹,1¹,4-Tetrachlortoluol*** $C_6H_4Cl.CCl_3$ (*S. 49*). *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid (Hptw. Bd. II, S. 132) durch Ueberleiten von Chlor bei 150—200° (Gilliard, Monnet et Cartier, D.R.P. 98433; *C.* **1898** II, 800).

g) ***2,5-Dichlorbenzalchlorid, 1¹,1¹,2,5-Tetrachlortoluol*** $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$. *B.* Durch Zutropfenlassen von Chlorsulfonsäure (5 ccm) zu einer Lösung von 2,5-Dichlorbenzaldehyd (5 g) in Chloroform (20 ccm) (GNEHM, SCHUELE, *A.* **299**, 358). — Würfel aus Chloroform. Schmelzp.: 42°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, riecht schwach und nicht unangenehm.

1¹,1¹-Difluor-1¹-Chlortoluol $C_7H_5ClFl_2 = C_6H_5.CClFl_2$. *B.* Aus Benzotrichlorid (s. o.) und Antimonfluorür neben Trifluortoluol (S. 24) (SWARTS, *C.* **1898** II, 26; **1900** II, 667). — Farblose Flüssigkeit von stark reizendem Geruche. Kp_{770}: 142,6°. D^{13}: 1,25445. Mit Wasser entsteht Benzoësäure. Wird von Natriumamalgam zu Difluortoluol (S. 24) reducirt.

Dichlorfluortoluol $C_7H_5Cl_2Fl = C_6H_5.CCl_2Fl$. *B.* Durch Einwirkung von Antimonfluorür auf Benzotrichlorid (s. o.) bei niederer Temperatur (S., *C.* **1900** II, 667). — Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp: 178—180°. D^{11}: 1,3138. n_D: 1,5180.

3. *Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} (*S. 50—53*).

1) *Derivate des Aethylbenzols (*S. 50—51*).

*Dichloräthylbenzol $C_8H_8Cl_2$ (*S. 50—51*). b) ****Styrolchlorid, 1¹,1²-Dichloräthylbenzol*** $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$ (*S. 51*). *Darst.* Aus Styrol und Chlor in Chloroformlösung (BILTZ, *A.* **296**, 275). — Kp_{15}: 114,5—115,5°. Kp_{759}: 233—234°. D^{15}_4: 1,240. n_D: 1,554.

c) ****1¹,1¹-(α)-Dichloräthylbenzol*** $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ (*S. 51*). *B.* Bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Chlor auf 1 Mol.-Gew. Aethylbenzol (S. 18) im Sonnenlicht (RADZIEWANOWSKI, SCHRAMM, *C.* **1898** I, 1019). — Giebt bei der Einwirkung von Silberoxyd Acetophenon.

1¹,1²,1²-Trichloräthylbenzol, Phenyltrichloräthan $C_8H_7Cl_3 = C_6H_5.CHCl.CHCl_2$. *B.* Aus ω-Chlorstyrol und Chlor in kalter Chloroformlösung (BILTZ, *A.* **296**, 267). — Kp_{19}: 134°. Kp_{21}: 137°. Kp_{770}: 254,5°. D^{15}_4: 1,3622—1,3619. n_D: 1,5652—1,5640.

*Tetrachloräthylbenzol $C_8H_6Cl_4$ (*S. 51*). c) ***1¹,1²,1²,1²-Tetrachloräthylbenzol, Phenyltetrachloräthan*** $C_6H_5.CHCl.CCl_3$. *B.* Aus Phenyldichloräthylen in Chloroformlösung durch mehrere Wochen lange Einwirkung von Chlor (BILTZ, *A.* **296**, 269). — Kp_{11-12}: 138—139°. Kp_{21}: 148°. Kp_{773}: 267—268°. D^{15}_4: 1,453. n_D: 1,5718.

$1^1,1^1,1^2,1^2,1^2$-Pentachloräthylbenzol, Phenylpentachloräthan $C_8H_5Cl_5 = C_6H_5.CCl_2.CCl_3$. *B.* Aus Phenyltrichloräthylen und Chlor bei langer Einwirkung in Chloroformlösung (Biltz, *A.* **296**, 271). — Rhombische Krystalle (Deeke) aus Alkohol. Schmelzp.: 37—38°. Kp_{34}: 178—179°. Sehr leicht löslich in Aether, Ligroïn, Benzol, CS_2, Chloroform und Eisessig.

2) * **Derivate des 1,2-Xylols** (vgl. S. 18) $C_6H_4(CH_3)_2$ (*S. 51—52*).

Additionsproduct. **o-Xylolhexachlorid** $C_6H_4Cl_6(CH_3)_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Chlorirung von o-Xylol im Sonnenlicht (Radziewanowski, Schramm, *C.* **1898** I, 1019). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 194,5°. Kp: 260—265°.

Substitutionsproducte. * **Chlorxylole** C_8H_9Cl (*S. 51*). c) * ***1^1-Chlorxylol, o-Xylylchlorid*** $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ (*S. 51*). *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf o-Xylol im Sonnenlicht (Radziewanowski, Schramm, *C.* **1898** I, 1019).

* Dichlorxylol $C_8H_8Cl_2$ (*S. 51*). b) * ***$1^1,2^1$-Dichlorxylol, o-Xylylenchlorid*** $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (*S. 51*). *B.* Durch Chlorirung von o-Xylol im Sonnenlicht (R., Sch., *C.* **1898** I, 1019). — Lange Prismen. Schmelzp.: 55°. Kp: 240—260°.

* Tetrachlorxylol $C_8H_6Cl_4$ (*S. 52*). b) * ***$1^1,1^1,2^1,2^1$-(ω_2)-Tetrachlorxylol*** $C_6H_4(CHCl_2)_2$ (*S. 52*). Beim Erhitzen mit wässerigem N_2H_4 auf 150° entsteht Phtalazin (Hptw. Bd. IV, S. 899) (Gabriel, Pinkus, *B.* **26**, 2210).

3) * **Derivate des 1,3-Xylols** (vgl. S. 18) $C_6H_4(CH_3)_2$ (*S. 52*). * **Chlorxylol** C_8H_9Cl (*S. 52*). a) * ***4-Chlorxylol*** $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (*S. 52*). *B.* Aus 1,3,4-Xylidin, durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (Klages, *B.* **29**, 310). — Kp_{755}: 187—188°.

c) ***5-Chlorxylol*** $C_6H_3Cl(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Bromid des 5-Chlor-Dihydro-m-Xylols (S. 13) durch Kochen mit Chinolin (Klages, Knoevenagel, *B.* **27**, 3024). Aus 1,3,5-Xylidin, durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (K., *B.* **29**, 310). — Kp_{755}: 190—191°.

4) * **Derivate des 1,4-Xylols** (vgl. S. 19) $C_6H_4(CH_3)_2$ (*S. 52—53*). * **Chlorxylol** C_8H_9Cl (*S. 52*). b) * ***1^1-Chlorxylol, p-Xylylchlorid*** $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ (*S. 52*). *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf p-Xylol im Sonnenlicht (Radziewanowski, Schramm, *C.* **1898** I, 1019). Aus dem entsprechenden Alkohol durch Destillation mit Salzsäure (Curtius, Sprenger, *J. pr.* [2] **62**, 111). — Kp_{20}: 90° (C., Sp.). Kp: 200—202° (Radziewanowski, Schramm).

* Dichlorxylol $C_8H_8Cl_2$ (*S. 53*). b) * ***$1^1,4^1$-Dichlorxylol, p-Xylylenchlorid*** $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (*S. 53*). *B.* Aus p-Xylol durch Chlorirung im Sonnenlicht (R., Sch., *C.* **1898** I, 1019).

Tetrachlor-p-Xylol $C_6Cl_4(CH_3)_2$. *B.* Bei 3-tägigem Einleiten von Chlor unter Kühlung, in die mit 1 g Eisenpulver versetzte Lösung von 10 g p-Xylol in 100 ccm $CHCl_3$ (Rupp, *B.* **29**, 1628). — Seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol.

4. * Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} (*S. 53—54*).

3) * **Derivate des p-Aethyltoluols** (vgl. S. 19) $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$ (*S. 53*). **Chlor-p-Aethyltoluol** $C_9H_{11}Cl = CH_3.C_6H_3Cl.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Dichlor-p-Aethyltoluol beim Einleiten bei 0° von trockenem Chlor in p-Aethyltoluol + Jod (Defren, *B.* **28**, 2651). — Erstarrt nicht bei — 10°. Kp: 200—203°.

Dichlor-p-Aethyltoluol $C_9H_{10}Cl_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in p-Aethyltoluol in der Kälte oder in Chlor-p-Aethyltoluol + Jod (D.). — Oel. Kp. 240—243° (unter geringer Zersetzung).

S. 54, Z. 17 v. o. statt: „Schmelzp.: 41,5°, Siedep.: 260—265°" lies: Siedep.: „215—220".

5. * Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ (*S. 54—55*).

5) * Derivate des p-Cymols (vgl. S. 20) $(CH_3)^1.C_6H_4.[CH(CH_3)_2]^4$ (*S. 55*). * **Monochlorcymol** $C_{10}H_{13}Cl$ (*S. 55*). a) * ***2-Chlorcymol*** $CH_3.C_6H_3Cl.C_3H_7$ (*S. 55*). *B.* {Beim Chloriren von Camphercymol in Gegenwart von Jod (Gerichten, *B.* **10**, 1249;} Jünger, Klages, *B.* **29**, 315). Aus Carvenon (Hptw. Bd. III, S. 503) durch PCl_5 (Marsh, Hartridge, *Soc.* **73**, 854). Unter anderen Producten bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Chlorcamphen (Spl. zu Bd. III, S. 535) (M., H.). Durch Kochen von Monobrom-2-Chlor-Menthadiën (S. 14) oder von Carvondichlorid (Spl. zu Bd. II, S. 768) mit Chinolin (Klages, Kraith, *B.* **32**, 2554). Durch Einwirkung von PCl_5 auf Eucarvon (Hptw. Bd. II, S. 769 u. Spl. dazu) (K., K.). — Kp: 214—216°. Kp_{35}: 117,5° (J., K.). Kp_{19}: 103—105° (M., H.). D^{18}: 1,01. n_D: 1,50782 (Klages, Kraith).

b) **3-Chlorcymol* $CH_3.C_6H_3Cl.C_3H_7$ (*S. 55*). *B.* Beim Destilliren des aus 3-Chlormenthadiën (S. 14) und 1 Mol.-Gew. Brom erhaltenen Products mit Chinolin (Jünger, Klages, *B.* **29**, 316). — Kp_{35}: 113°. D: 1,018. n_D: 1,51796.

*Dichlorcymol $C_{10}H_{12}Cl_2$ (*S. 55*). a) **2,5-Dichlorcymol* $CH_3.C_6H_2Cl_2.C_3H_7$ (*S. 55*). *B.* Aus 6-Chlorthymol (Spl. zu Bd. II, S. 771) und PCl_5 (Bocchi, *G.* **26** II, 405). — Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht 2,5-Dichlorterephtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1836).

6) *Derivate des m-Cymols (vgl. S. 20) $CH_3{}^1.C_6H_4.[CH(CH_3)_2]^3$ (*S. 55*). **5-Chlor-1.3-Cymol** $C_{10}H_{13}Cl = CH_3.C_6H_3Cl.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dibromid des 5-Chlordihydro-m-Cymols (S. 13) und Chinolin (Gundlich, Knoevenagel, *B.* **29**, 170). — Flüssig. Kp: 222—223°.

6. *Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$ (*S. 55*).

1-Methyl-3-Isobutyl-5-Chlorbenzol $C_{11}H_{15}Cl = CH_3.C_6H_3Cl.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dibromid des 1-Methyl-3-Isobutyl-5-Chlorcyclohexadiëns (S. 14) und Chinolin (Gundlich, Knoevenagel, *B.* **29**, 171). — Kp: 234—235°.

α-Chloräthyl-Mesitylen, 1,3,5-Trimethyl-2-Chloroäthylbenzol $C_{11}H_{15}Cl = CH_3.CHCl.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäure in mit Eis gekühltes Methylmesitylcarbinol (Spl. zu Bd. II, S. 1067) (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1009). — Oel. Kp_{16}: 126—127°.

5-α-Chloräthyl-Pseudocumol, 1,2,4-Trimethyl-5-Chloroäthylbenzol $C_{11}H_{15}Cl = CH_3.CHCl.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf in $CHCl_3$ gelöstes Methylpseudocumylcarbinol (Spl. zu Bd. II, S. 1067) und beim Einleiten von Salzsäure in die auf 0° abgekühlte alkoholische Lösung des Carbinols (K., A., *B.* **31**, 1006). — Oel. Kp_{13}: 125—129°. Spaltet bei der Destillation leicht Salzsäure ab und geht in 1,2,4-Trimethyl-5-Vinylbenzol (Spl. zu Bd. II, S. 172) über.

7a. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{20}$.

1-Methyl-3-Hexyl-5-Chlorbenzol $C_{13}H_{19}Cl = CH_3.C_6H_3Cl.C_6H_{13}$. *B.* Aus dem Dibromid des 1-Methyl-3-Hexyl-5-Chlorcyclohexadiëns (S. 15) und Chinolin (Gundlich, Knoevenagel, *B.* **29**, 171). — Kp: 273—275°.

10. Chlorderivate eines Kohlenwasserstoffs $C_{27}H_{48}$. Dichlorcholestan $C_{27}H_{46}Cl_2$ und Trichlorcholestan $C_{27}H_{45}Cl_3$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 173.*

C. *Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 56—72*).

Bei der *Darstellung* aromatischer Bromderivate leistet als Bromüberträger auch amalgamirtes Aluminium gute Dienste (Cohen, Dakin, *Soc.* **75**, 893). Zur Bromirung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe eignet sich die Einwirkung von Bromschwefel in Gegenwart von Salpetersäure; hierbei wird die Seitenkette nicht verändert, während im aromatischen Kern meist ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt wird (Edinger, Goldberg, *B.* **33**, 2883). Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ auf Benzolkohlenwasserstoffe werden längere Seitenketten häufig abgespalten; so entsteht Tetrabromxylol $C_6Br_4(CH_3)_2$ aus Dimethyläthylbenzol (Bodroux, *Bl.* [3] **19**, 888).

Reactionsgeschwindigkeit der Bromirung des Benzols, mit und ohne Jodzusatz: Bruner, *C.* **1900** II, 257. Durch Gegenwart von Bromwasserstoff wird die Bromirung beschleunigt (Gustavson, *J. pr.* [2] **62**, 281).

Ueber *Ersatz der Bromatome gegen Wasserstoff* durch Jodwasserstoffsäure + Phosphor s. bei Chlorderivaten, S. 24.

Beim Erhitzen der Bromderivate mit Bleisalzen von *Thiophenolen* auf 230° entstehen Sulfide: $2C_6H_5Br + (C_6H_5S)_2Pb = PbBr_2 + 2(C_6H_5)_2S$.

I. *Derivate des Benzols C_6H_6 (*S. 57—59*).

*Additionsproduct. ***Benzolhexabromid** $C_6H_6Br_6$. a) **(α)-Trans-Derivat* (*S. 57*). Monokline (Gill, *Am.* **18**, 318) Tafeln (aus $CHCl_3$). — Giebt mit alkoholischem Kali 1,2,4-Tribrombenzol (s. S. 30) und p-Dibrombenzol. Durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff in alkoholischer Lösung entsteht Benzol (Matthews, *Soc.* **73**, 243).

b) *(β)-Cis-Derivat.* *B.* Entsteht in kleiner Menge neben dem α-Derivat bei allmählichem Eintragen von Brom in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus Benzol und Natronlauge von 1% (Orndorff, Howells, *Am.* **18**, 315). Man lässt das gebildete Oel an der

Luft erstarren, entfernt durch kochenden Alkohol Dibrombenzol und zieht durch $CHCl_3$ das α-Derivat aus. — Reguläre Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 253° (unter geringer Zersetzung). Unlöslich in Alkohol und Aether; weniger löslich in $CHCl_3$ und Benzol, als das α-Derivat. Wird von alkoholischem Kali in Bromwasserstoffsäure und 1,2,4-Tribrombenzol zerlegt.

Das β-Derivat konnte von MATTHEWS (*Soc.* **73**, 243) nicht erhalten werden.

*Substitutionsproducte. 1) ***Brombenzol** C_6H_5Br (*S. 57*). *Darst.* Man lässt Brom auf überschüssiges Benzol einwirken, in dem sich etwas amalgamirtes Aluminium befindet (COHEN, DAKIN, *Soc.* **75**, 894). Bei der Einwirkung von Bromschwefel und Salpetersäure auf Benzol (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2884). — Schmelzp.: —30,5° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 232). D^4_4: 1,5105. D^{15}_{15}: 1,4991. D^{25}_{25}: 1,4886. D^{50}_{50}: 1,4681. D^{100}_{100}: 1,4416. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,50 bei 14,4° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1243). Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 584. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 35, 56. Dielektricitätsconstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 386. — Monobrombenzol erleidet auch bei langem Kochen für sich keine Halogenabspaltung (VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 438). Wird durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 218° noch nicht verändert (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 319). Mit Diäthyloxalat + Natrium (und absolutem Aether) entstehen Benzoësäure und Triphenylcarbinol (Hptw. Bd. II, S. 1083) (FREY, *B.* **28**, 2515).

2) ***Dibrombenzol** $C_6H_4Br_2$ (*S. 57—58*). c) ****p-Dibrombenzol*** (*S. 58*). Monokline Tafeln (FELS, *Z. Kr.* **32**, 362). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106. Einwirkung von Chlorwasser im Sonnenlicht: KASTLE, BEATTY, *Am.* **19**, 143. p-Dibrombenzol wird durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 302° zu Benzol reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 320). Beim Erhitzen mit p-Toluidin und Natronkalk auf 355° entstehen Ammoniak und Di-p-Tolyl-m-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 572) (KYM, *J. pr.* [2] **51**, 333).

3) ***Tribrombenzol** $C_6H_3Br_3$ (*S. 58*). b) ****1,2,4-Tribrombenzol*** (*S. 58*). *Darst.*: JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **18**, 241.

4) ***Tetrabrombenzol** $C_6H_2Br_4$ (*S. 58*). a) ****1,3,4,5-Tetrabrombenzol*** (*S. 58*). Wird bei 302° durch Jodwasserstoff und Phosphor in Brombenzol und Benzol verwandelt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 320). Bei 2-tägigem Kochen mit Natriumäthylat entsteht 1,2,4-Tribrombenzol (JACKSON, CALVERT, *Am.* **18**, 309).

b) ****1,2,4,5-Tetrabrombenzol*** (*S. 58*). *B.* Durch Erhitzen von 2,4,5-Tribromnitrobenzol (S. 52) mit Brom auf 180° (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **18**, 250). Aus 2,4,5-Tribromanilin (Spl. zu Bd. II, S. 317) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (J., G.). — Monokline Prismen. D^{20}: 3,027 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 364). Beim Behandeln mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und Vitriolöl entsteht Hexabrombenzol (s. u.). Bei längerem Kochen mit Natriumäthylat entsteht eine kleine Menge 1,2,4-Tribrombenzol (s. o.) (J., CALVERT, *Am.* **18**, 310).

5) ***Pentabrombenzol** C_6HBr_5 (*S. 58—59*). *Die im Hptw. enthaltenen Angaben sind zu streichen, da sie sich auf Hexabrombenzol* (s. u.) *beziehen* (JACOBSON, LOEB, *B.* **33**, 702). *B.* Aus Pentabrombenzoldiazoniumsulfat (Spl. zu Bd. IV, S. 1523) durch warmen Alkohol (auch durch Zersetzung in wässeriger Lösung) oder direct aus Pentabromanilin (Hptw. Bd. II, S. 317) und salpetriger Säure in siedendem Alkohol (HANTZSCH, SMYTHE, *B.* **33**, 520). — *Darst.* Man löst 1 Thl. Pentabromanilin in 20 Thln. warmer conc. Schwefelsäure, trägt die Lösung in die gleiche Menge Wasser ein und leitet in die eisgekühlte Suspension salpetrige Säure ein, bis sie gelbgrün gefärbt erscheint, giebt darauf 40 ccm Alkohol (auf 1 g Pentabromanilin) hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade (J., L.). — Nadeln aus Eisessig oder viel Alkohol. Schmelzp.: 159—160°. Ziemlich löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroïn; sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf. Durch Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung wird annähernd 40% des vorhandenen Broms herausgenommen.

6) ***Perbrombenzol, Hexabrombenzol** C_6Br_6 (*S. 59*). *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 5 g Benzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1136), 2 g Eisen und 37,4 g Brom im geschlossenen Rohr auf 225° (WHEELER, MAC FARLAND, *Am.* **19**, 365). Durch Bromirung von p-Dibrombenzol (s. o.) in Gegenwart von amalgamirtem Aluminium (COHEN, DAKIN, *Soc.* **75**, 895). Durch mehrstündiges Erhitzen von 17 g Nitrobenzol (S. 47) mit 55 g Brom auf 250°, neben 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (s. o.) (JACOBSON, LOEB, *B.* **33**, 704). Aus Pentabrombenzoldiazoniumperbromid (Spl. zu Bd. IV, S. 1523) durch Erhitzen für sich oder mit Alkohol, und durch Ammoniak (HANTZSCH, SMYTHE, *B.* **33**, 521). — Monokline Prismen (FELS, *Z. Kr.* **32**, 368). Das Brom wird durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 302° herausgenommen (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 320).

*Chlorbrombenzol C_6H_4ClBr (*S. 59*). a) ***m-Chlorbrombenzol*** (*S. 59*). D^{14}: 1,6274. n_D^{15}: 1,578 (DOBBIE, MARSDEN, *Soc.* **73**, 255).

b) ***p-Chlorbrombenzol*** (*S. 59*). *B.* Bei der Einwirkung von wasserfreiem $FeCl_3$ auf p-Dibrombenzol (S. 30), sowie von $FeBr_3$ auf Chlorbenzol (S. 25) (THOMAS, *C. r.* **126**, 1213; **128**, 1576). — *Darst.* Durch Eintragen von 2 g $AlCl_3$ in kleinen Mengen in ein Gemenge von 250 g Chlorbenzol mit 320 g Brom (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **129**, 606; *Bl.* [3] **19**, 801). Durch Einwirkung von Brom auf überschüssiges Chlorbenzol in Gegenwart von etwas amalgamirtem Aluminium (COHEN, DAKIN, *Soc.* **75**, 895). — Farblose Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, Aether und Benzol (M., P.).

c) ***o-Chlorbrombenzol.*** *B.* Aus diazotirtem o-Bromanilin (Hptw. Bd. II. S. 315) und Kupferchlorür (DOBBIE, MARSDEN, *Soc.* **73**, 254). Aus dem 3-Chlor-4-Bromanilin (Spl. zu Bd. II, S. 317) durch Aethylnitrit und Salzsäure (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 272). — Strohgelbe, klare Flüssigkeit von starkem aromatischen Geruch. Erstarrt nicht bei —10°. Kp_{765}: 204° (D., M.). Kp_{772}: 201—204° (W., V.). $D^{12,5}$: 1,6555. n_D^{15}: 1,583 (D., M.). Wird bei 302° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Chlorbenzol reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 322). Giebt bei der Nitrirung anscheinend 3-Brom-4-Chlornitrobenzol und 3-Chlor-4-Bromnitrobenzol (W., V.).

1-Chlor-3,5-Dibrombenzol $C_6H_3ClBr_2$. *B.* Aus 3,5-Dibromanilin (Hptw. Bd. II, S. 316) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (HANTZSCH, *B.* **30**, 2350). — Schmelzp.: 96°.

***1-Chlor-2,4,6-Tribrombenzol** $C_6H_2ClBr_3$ (*S. 59*). Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 87°. Flüchtig mit Wasserdampf (WEGSCHEIDER, *M.* **18**, 217).

Chlorpentabrombenzol C_6ClBr_5. *B.* Aus Chlorbenzol (S. 25), überschüssigem Brom und $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **129**, 607). — Nadeln. Schmelzp.: 299—300°.

1,3-Dichlor-5-Brombenzol $C_6H_3Cl_2Br$. *B.* Man lässt das 2,4,6-Tribromdiazobenzolsalz $C_6H_2Br_3.N_2Cl.HCl$ (Hptw. Bd. IV, S. 1523) 5—6 Stunden mit Alkohol bei 6—8° stehen und erwärmt dann sehr langsam (HANTZSCH, *B.* **30**, 2351). — Schmelzpunkt: 82—84°.

1,4-Dichlor-2,5(?)-Dibrombenzol $C_6H_2Cl_2Br_2$. *B.* p-Dichlorbenzol (S. 25) wird mit Eisen und Brom erwärmt, das erstarrte Product ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt (WHEELER, MAC FARLAND, *Am.* **19**, 366). — Farblose Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in heissem Alkohol. Wird durch heisse Salpetersäure oder geschmolzenes Aetznatron nicht angegriffen.

***1,4-Dichlortetrabrombenzol** $C_6Cl_2Br_4$ (*S. 59, Z. 30 v. u.*). *B.* Aus p-Dichlorbenzol (S. 25), überschüssigem Brom und $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **129**, 607). — Nadeln. Schmelzp.: 278—278,5°.

1,3,5-Trichlor-2-Brombenzol $C_6H_2Cl_3Br$. *B.* Aus s-Trichloranilin mit Nitrit und Bromwasserstoffsäure (JACKSON, GAZZOLO, *Am.* **22**, 55). — Nadeln. Schmelzp.: 64—65° (sublimirbar). Löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol.

Trichlorbrombenzol $C_6H_2Cl_3Br$. *B.* Bei der Einwirkung von wasserfreiem $FeCl_3$ auf p-Dibrombenzol (S. 30) (THOMAS, *C. r.* **128**, 1576). — Nadeln. Schmelzp.: 93°.

Trichlorbrombenzol $C_6H_2Cl_3Br$. *B.* Bei der Einwirkung von wasserfreiem $FeCl_3$ auf p-Dibrombenzol (THOMAS, *C. r.* **128**, 1576). — Nadeln. Schmelzp.: 138°.

***1,3,5-Trichlor-2,4-Dibrombenzol** $C_6HCl_3Br_2$ (*S. 59*). *B.* Aus Pentabrombenzoldiazoniumchlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1523) durch Salzsäure in Alkohol (HANTZSCH, SMYTHE, *B.* **33**, 522).

1,2,4-Trichlortribrombenzol $C_6Cl_3Br_3$. *B.* Aus 1,2,4-Trichlorbenzol (S. 25), überschüssigem Brom und $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **129**, 607). — Schmelzp.: 260—261°.

***1,2,4,5-Tetrachlordibrombenzol** $C_6Cl_4Br_2$ (*S. 59, Z. 23 v. u.*). *B.* Aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (S. 25), überschüssigem Brom und $AlCl_3$ (M., P., *C. r.* **129**, 607). — Schmelzp.: 246—246,5°.

Pentachlorbrombenzol C_6Cl_5Br. *B.* Durch Erhitzen von Dibrombenzol (S. 30) mit 10—12 Thln. wasserfreiem Eisenchlorid (THOMAS, *C. r.* **127**, 184; *Bl.* [3] **21**, 185). — Weisse, sublimirbare Nadeln. Schmelzp.: 238° (TH., *C. r.* **128**, 1576 Anm.).

2. *Derivate des Toluols C_7H_8 (*S. 59—62*).

1) *Monobromtoluol C_7H_7Br (*S. 59—60*). a) ***o-Bromtoluol*** $C_6H_4Br.CH_3$ (*S. 59*). D^4_4: 1,4437. D^{15}_{15}: 1,4309. D^{25}_{25}: 1,4222. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,67 bei 16,7° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1243). Wird bei 250° durch Jodwasserstoff und Phosphor zu Toluol reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 322).

S. 59, Z. 4 v. u. statt: „*B.* **25**" *lies*: „*B.* **26**".

c) ***p-Bromtoluol*** $C_6H_4Br.CH_3$ (*S. 60*). D^{35}_{35}: 1,3959. D^{50}_{50}: 1,3856. D^{100}_{100}: 1,3637. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,06 bei 39° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1243). Wird

bei 250° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Toluol reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 322). Liefert bei der Einwirkung von Natrium neben p_2-Bitolyl (Hptw. Bd. II, S. 236) noch Bibenzyl (Hptw. Bd. II, S. 232), m,p-Bitolyl und p-Benzyltoluol (Hptw. Bd. II, S. 237) (WEILER, *B.* **32**, 1056).

S. 60, Z. 21 v. o. statt: „Hübnbr, Post, A. 196" lies: „Hübner, Post, A. 169".

2) *Dibromtoluole $C_7H_6Br_2$ (*S. 60—61*). k) ***$1^1,1^1$-Dibromtoluol, Benzylidenbromid, Benzalbromid*** $C_6H_5.CHBr_2$ (*S. 61*). *Darst.* aus Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) und PBr_5: CURTIUS, QUEDENFELDT, *J. pr.* [2] **58**, 389. — An der Luft rauchendes Oel. Kp_{23}: 156°. D^{15}: 1,51. n_D: 1,541. Wird durch kaltes Wasser sofort in Bromwasserstoffsäure und Benzaldehyd gespalten; mit Alkohol entstehen Bromäthyl und eine flüssige Verbindung vom Kp_{15}: 50° ($C_6H_5.CHBr.OC_2H_5$?), welche durch Wasser in Bromwasserstoffsäure und Benzaldehyd zerfällt.

5) *Pentabromtoluol $C_7H_3Br_5 = C_6Br_5.CH_3$ (*S. 62*). *B.* Aus Cycloheptan (Spl. Bd. I, S. 20) mit Brom und etwas $AlBr_3$ (MARKOWNIKOW, *Ж.* **25**, 544), desgleichen aus Methylcyclohexan (S. 3) (KURSANOW, *B.* **32**, 2973). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 282—283° (K.); 279—280° (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* **29**, 732). 1 Thl. löst sich bei 20° in 102 Thln. Benzol (M.). Wird bei 302° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Toluol reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 322).

6) *Chlorbromtoluol C_7H_6ClBr (*S. 62*). d) ***4-Chlor-Bromtoluol.*** *B.* Durch Einwirkung von Brom auf überschüssiges p-Chlortoluol (S. 26) in Gegenwart von amalgamirtem Aluminium (COHEN, DAKIN, *Soc.* **75**, 895). — Kp: 130—135°.

4-Chlor-Dibromtoluol $C_7H_5ClBr_2$. Schmelzp.: 94° (COHEN, DAKIN, *Soc.* **75**, 895).

2-Chlor-3,4,5,6-Tetrabromtoluol $C_6ClBr_4.CH_3$. Schmelzp.: 258—259° (MOUNEYRAT, POURET, *C. r.* **129**, 607).

3. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} (*S. 62—66*).

1) *Derivate des Aethylbenzols $C_6H_5.C_2H_5$ (*S. 62—63*). *Bromäthylbenzol C_8H_9Br (*S. 62—63*). c) und d) *Die im Hptw. sub c beschriebene Verbindung ist* ***1^1-Bromäthylbenzol*** $C_6H_5.CHBr.CH_3$ *und mit der sub d aufgeführten identisch* (vgl. SCHRAMM, *B.* **26**, 1710).

*$1^1,1^2$-Dibromoäthylbenzol, Styrolbromid $C_8H_8Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ (*S. 63*). Mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak entsteht bei 140° Phenylacetylen (Hptw. Bd. II, S. 173).

S. 63, Z. 34 v. o. statt: „a) $1^1,1^1,2^1$-Tribromäthylbenzol" lies: „$1^1,1^2,1^2$-Tribromäthylbenzol".
S. 63, Z. 35 v. o. statt: „$C_6H_5.CBr_2.CH_2Br$" lies: „$C_6H_5.CHBr.CHBr_2$".
S. 63, Z. 35—36 v. o. statt: „α-Bromstyrol $C_6H_5.CBr:CH_2$" lies: „ω-Bromstyrol $C_6H_5.CH:CHBr$".

Tetrabromäthylbenzol $C_8H_6Br_4 = C_6HBr_4.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol (S. 18) bei Gegenwart von $AlBr_3$ (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1005). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 138—139°.

1^2-Chloro-$1^1,1^2$-Dibromoäthylbenzol $C_8H_7ClBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHClBr$. *B.* Aus ω-Chlorstyrol (Hptw. Bd. II, S. 166) und Brom in Chloroform-Lösung (BILTZ, *A.* **296**, 272). — Trikline Nadeln (DEEKE) aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 32°. Kp_{26}: 165°.

$1^2,1^2$-Dichloro-$1^1,1^2$-Dibromoäthylbenzol $C_8H_6Cl_2Br_2 = C_6H_5.CHBr.CCl_2Br$. *B.* Aus $1^2,1^2$-Dichlorstyrol (Spl. zu Bd. II, S. 166) und Brom in Chloroform-Lösung (BILTZ, *A.* **296**, 273). — Kp_{24}: ca. 175° unter starker Zersetzung.

$1^1,1^2,1^2$-Trichloro-$1^1,1^2$-Dibromoäthylbenzol $C_8H_5Cl_3Br_2 = C_6H_5.CClBr.CCl_2Br$. *B.* Phenyltrichloräthylen (Spl. zu Bd. II, S. 166) addirt Brom, aber sehr schwer (BILTZ, *A.* **296**, 273). — Rhombische Krystalle (DEEKE) aus Alkohol. Schmelzp.: 47—48°.

2) *Derivate des o-Xylols (*S. 63—64*). *Bromxylol C_8H_9Br (*S. 63*). *Die im Hptw. sub a aufgeführte Verbindung von Jacobsen, Deike ist 2-Brom-m-Xylol $C_6H_3(CH_3)_2^{1.3}Br^2$ (vgl. S. 33) und daher hier zu streichen.*

*Dibromxylol $C_8H_8Br_2$ (*S. 63—64*). c) ****$1^1,2^1$-Dibromxylol, o-Xylylenbromid*** $C_6H_4(CH_2.Br)_2$ (*S. 64*). Verhalten gegen primäre, secundäre und tertiäre Amine vgl.: M. SCHOLTZ, *B.* **31**, 414, 627, 1154. Vgl. auch: PARTHEIL, SCHUMACHER, *B.* **31**, 591. Ueber die Verwendbarkeit des o-Xylylendibromids zur Charakterisirung von Basen siehe: SCHOLTZ, *B.* **31**, 1707. Ueber Verbindungen des o-Xylylenbromids mit Alkaloiden siehe: SCHOLTZ, *Ar.* **237**, 200.

$1^1,1^1,2^1,2^1$-Tetrabrom-o-Xylol $C_8H_6Br_4 = CHBr_2.C_6H_4.CHBr_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 4 Mol.-Gew. Brom in 20 g, auf 140° erhitztes o-Xylol (S. 18) (GABRIEL, MÜLLER, *B.* **28**, 1830). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 115—117°.

Leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. — Mit Hydrazinsulfat und Kalilauge entsteht Phtalazin (Hptw. Bd. IV, S. 899).

3) * Derivate des m-Xylols (*S. 64—65*). * Bromxylol C_8H_9Br (*S. 64*). a) ***4-Bromxylol*** $C_6H_3Br(CH_3)_2$ (*S. 64*). *B.* Bei der Einwirkung von Bromschwefel und Salpetersäure auf in Benzin gelöstes m-Xylol (S. 18) (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2885). *Darst.* Durch Einwirkung von Brom auf überschüssiges m-Xylol in Gegenwart von etwas amalgamirtem Aluminium (COHEN, DAKIN, *Soc.* **75**, 894). — Kp: 205° (E., G.).

b) ***5-Bromxylol*** (*S. 64*). *B.* Durch Entamidiren des 1,3-Dimethyl-4-Amino-5-Brombenzols (Spl. zu Bd. II, S. 542) (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1973). — Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester und Natrium entsteht Mesitylensäureester (Hptw. Bd. II, S. 1378).

d) ***2-Bromxylol.*** *B.* Beim Versetzen einer heissen verd. Lösung des Natriumsalzes der 1,3-Xylolsulfonsäure(2) (Hptw. Bd. II, S. 143) mit einer Lösung von Brom in Salzsäure (JACOBSEN, DEIKE, *B.* **20**, 904). — Bleibt bei —10° flüssig. Kp: 206°.

* Dibromxylol $C_8H_8Br_2$ (*S. 64*). a) ***4,6-Dibromxylol*** $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$ (*S. 64*). *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf m-Xylol (S. 18) bei Gegenwart von etwas Jod (AUWERS, TRAUN, *B.* **32**, 3312). — Kp_{12}: 132°.

d) ***1¹,3¹-Dibromxylol, m-Xylylendibromid*** $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (*S. 64*). *B.* Bei der Einwirkung von (2 Mol.-Gew.) Brom in Dampfform auf siedendes m-Xylol (1 Mol.-Gew.) neben m-Xylylbromid $C_6H_4(CH_3)(CH_2Br)$ (PELLEGRIN, *R.* **18**, 458). — Kp_{20}: 135—140°. — Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Xylylenbromid und Brombenzol: PELLEGRIN.

* **2,4,5,6-Tetrabromxylol** $C_8H_6Br_4 = C_6Br_4(CH_3)_2$ (*S. 65, Z. 1 v. o*). *B.* Bei Einwirkung von Brom und $AlBr_3$ auf s-Tertiärbutyl-m-Xylol (S. 22) (BODROUX, *Bl.* [3] **19**, 889).

Chlor-Brom-m-Xylol $C_8H_8ClBr = C_6H_2(CH_3)_2BrCl$. *B.* Aus dem Brom-m-Xylidin von GENZ (Hptw. Bd. II, S. 542, Z. 2 v. u.) durch Ueberführung in das Hydrazin und Kochen desselben mit $CuSO_4$ in salzsaurer Lösung (NOYES, *Am.* **20**, 798). — Krystalle. Schmelzp.: 68°. Kp: 244°.

4) * Derivate des p-Xylols (*S. 65—66*). * Dibromxylol $C_8H_8Br_2$ (*S. 65*). b) ***2,5-Dibromxylol*** $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$ (*S. 65*). Kp_{15}: 141°. Kp_{21}: 149,5° (AUWERS, BAUM, *B.* **29**, 2343).

* **1¹,4¹,4¹-Tribromxylol** $C_8H_7Br_3 = CH_2Br.C_6H_4.CHBr_2$ (*S. 65*). Rhombische Tafeln (ALLAIN, *Bl.* [3] **11**, 382). — Schmelzp.: 116° (unter Zersetzung) (A.).

* Tetrabromxylol $C_8H_6Br_4$ (*S. 65*). a) ***2,3,5,6-Tetrabrom-p-Xylol*** $C_6Br_4(CH_3)_2$ (*S. 65, Z. 24 v. u.*). *B.* Bei Einwirkung von Brom, welches 1% $AlBr_3$ gelöst enthält, auf 1,4-Dimethyl-2-Aethylbenzol (Hptw. Bd. II, S. 33, Nr. 16) (BODROUX, *Bl.* [3] **19**, 888). Durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von $AlBr_3$ auf Hexahydro-p-Xylol (S. 5) (ZELINSKY, NAUMOW, *B.* **31**, 3208).

4. *Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} (*S. 66—68*).

1) * Derivate des Normalpropylbenzols (*S. 66*). **Pentabrompropylbenzol** $C_9H_7Br_5 = C_6Br_5.C_3H_7$. *B.* Beim Eintröpfeln von Propylbenzol (S. 19) in ein Gemisch aus Brom und $AlBr_3$ (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* **26**, 43). — Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

S. 66, Z. 14 v. u. statt: „2-Bromäthyltoluol“ lies: „Brom-2-Aethyltoluol“.

5) * Derivate des p-Aethyltoluols (*S. 66—67*). * Bromäthyltoluol $C_9H_{11}Br$. a) ***2-Bromäthyltoluol*** $(CH_3)^1.C_6H_3Br^2.(C_2H_5)^4$ (*S. 66*). *B.* Aus p-Aethyltoluol (S. 19) und Brom + Jod (DEFREN, *B.* **28**, 2651). — Erstarrt nicht bei —17,5°. Kp: 220—222° (corr.) (unter geringer Zersetzung).

S. 67, Z. 22 v. u. statt: „A. 151, 264“ lies: „A. 151, 267“.

8) * Derivate des Mesitylens (*S. 67—68*). * Brommesitylen $C_9H_{11}Br$ (*S. 67*). a) ***Brommesitylen*** $C_6H_2(CH_3)_3Br$ (*S. 67*). Liefert mit Natrium in siedendem Mesitylen neben regenerirtem Mesitylen (S. 19) hauptsächlich s-Tetramethylbibenzyl, ausserdem Pentamethyldiphenylmethan (Spl. zu Bd. II, S. 242) und ein gelbes, violett fluorescirendes Oel, in dem sich vielleicht Hexamethyldiphenyl befindet (WEILER, *B.* **33**, 334).

b) ***Mesitylbromid*** $C_6H_3(CH_3)_2.CH_2Br$ (*S. 67*). *Darst.* Durch Bromiren von siedendem Mesitylen. Ausbeute 65% (WEILER, *B.* **33**, 336). — Liefert mit Natrium in siedendem Mesitylen in reichlicher Ausbeute ein Gemisch von s-Tetramethylbibenzyl, Pentamethyldiphenylmethan und wenig Oel.

* Dibrommesitylen $C_9H_{10}Br_2$ (*S. 67—68*). a) ***2,4-Dibrommesitylen*** $C_6HBr_2(CH_3)_3$ (*S. 67—68*). Giebt bei der Einwirkung von Jodäthyl und Natrium in Xylollösung einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp.: 103—104° und Kp: 283—285° (JANNASCH, HEUBACH, *B.* **30**, 1073).

5. *Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ (*S. 68—70*).

1) *Derivate des Normalbutylbenzols $C_6H_5.C_4H_9$ (*S. 68*). $1^1,1^2,1^3,1^4$-Tetrabrombutylbenzol $C_{10}H_{10}Br_4 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus 1-Phenylbutadiën(1,3) (Spl. zu Bd. II, S. 175) und Brom in CS_2 (LIEBERMANN, RIIBER, *B.* **33**, 2401 Anm.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 142°.

S. 69, Z. 11 v. o. statt: „1848" lies: „848".

6) *Derivate des p-Diäthylbenzols (*S. 69*). $1^1,4^1$-Dibromdiäthylbenzol $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6H_4(CHBr.CH_3)_2$. *B.* Bei 20-stdg. Stehen in der Kälte von p-Bis-α-Oxyäthylbenzol (Hptw. Bd. II, S. 1099) mit bei 0° gesättigter Lösung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig (INGLE, *B.* **27**, 2528). Beim Stehen von p-Divinylbenzol (Spl. zu Bd. II, S. 175) mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure (I.). — Schmelzp.: 112°.

* $1^1,1^2,4^1,4^2$-Tetrabromdiäthylbenzol $C_{10}H_{10}Br_4 = C_6H_4(CHBr.CH_2Br)_2$ (*S. 69, Z. 23 v. o.*). *B.* Durch Bromiren von p-Divinylbenzol (Spl. zu Bd. II, S. 175) in Chloroformlösung (INGLE, *B.* **27**, 2528). — Schmelzp.: 156,5°.

S. 69, Z. 29 v. u. statt: „p-Aethylpropylbenzol" lies: „p-Methylpropylbenzol".

10) *Derivate des p-Methylisopropylbenzols, p-Cymols (*S. 69—70*). *Bromcymol $C_{10}H_{13}Br$. a) ****2-Bromcymol*** $(CH_3)^1.C_6H_3Br^2.(C_3H_7)^4$ (*S. 69*). *B.* Durch Einwirkung von PBr_5 auf Carvon (Hptw. Bd. II, S. 768 u. Spl. dazu) und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure aus dem Reactionsproduct (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2557).

11) *Derivate des 1,2-Dimethyl-4-Aethylbenzols $(CH_3)_2C_6H_3.C_2H_5$ (*S. 70*). *3,5,6-Tribromderivat, Tribromäthyl-o-Xylol $C_{10}H_{11}Br_3 = C_6Br_3(CH_3)_2(C_2H_5)$ (*S. 70*). Schmelzp.: 94—95° (BAEYER, *B.* **31**, 2079).

13) *Derivate des 1,3-Dimethyl-5-Aethylbenzols $C_6H_3(CH_3)_2.C_2H_5$ (*S. 70*). Wahrscheinlich identisch mit dem im Hptw. aufgeführten Tribromdimethyläthylbenzol $C_{10}H_{11}Br_3 = C_6Br_3(CH_3)_2.C_2H_5$, ist eine Verbindung $C_{10}H_{11}Br_3$ von RUDEWITSCH, *Ж.* **30**, 586; *C.* **1899** I, 176. *B.* Aus β-Dekanaphten (S. 7) durch Bromirung. — Nadeln. Schmelzp.: 218—220°.

15) *Derivate des Isodurols (1,2,3,5-Tetramethylbenzols) $C_6H_2(CH_3)_4$ (*S. 70*). *Dibromtetramethylbenzol $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6Br_2(CH_3)_4$ (*S. 70*). Wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 180° zu Isodurol (S. 21, Nr. 19) reducirt, bei 240° zu Mesitylen (S. 19) gespalten (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 327).

16) *Derivate des Durols (1,2,4,5-Tetramethylbenzols) $C_6H_2(CH_3)_4$ (*S. 70*). *Dibromdurol $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6Br_2(CH_3)_4$ (*S. 70*). *B.* Bei der Einwirkung von Bromschwefel und Salpetersäure auf in Benzin gelöstes Durol (S. 21) (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2885).

6. *Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$ (*S. 70—71*).

S. 71, Z. 27 v. o. statt: „$C_{11}H_{13}Br$" lies: „$C_{11}H_{13}Br_3$".
S. 71, Z. 32 v. o. statt: „2,5,6-Tribrom-2-Propyl-1,4-Xylol" lies: „3,5,6-Tribrom-2-Propyl-1,4-Xylol".

9) *Derivate des 1,2,5-Trimethyl-4-Aethylbenzols $C_6H_2(CH_3)_3.C_2H_5$ (*S. 71*). $4^1,4^2$-Dibromderivat, Trimethylstyroldibromid $C_{11}H_{14}Br_2 = C_6H_2(CH_3)_3.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus 1,2,4-Trimethyl-5-Vinylbenzol (Spl. zu Bd. II, S. 172) und Brom in $CHCl_3$ (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 100). — Glänzende Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Eisessig.

11) Derivate des 1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzols $CH_3.C_6H_4.C(CH_3)_3$. 5-Bromderivat $C_{11}H_{15}Br = CH_3.C_6H_3Br.C(CH_3)_3$. *B.* Aus m-Bromtoluol (Hptw. Bd. II, S. 60) und Isobutylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (Fabr. de Thann et Mulhouse, D.R.P. 86447; *Frdl.* **IV**, 1297). — Oel. Kp_{747}: 243—246°.

6-Bromderivat $C_{11}H_{15}Br = CH_3.C_6H_3Br.C(CH_3)_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in die wässerige Lösung von 1 Mol-Gew. m-pseudobutyltoluolsulfonsaurem Natrium (Hptw. Bd. II, S. 158) (BAUR, *B.* **27**, 1619). — Flüssig. Kp: 240—242°.

Dasselbe(?) Bromtertiärbutyltoluol $C_{11}H_{15}Br$ entsteht beim Eintröpfeln von Brom in mit wenig Jod versetztes m-Pseudobutyltoluol (S. 21) (BAUR, *B.* **27**, 1621). — Oel. Kp: 238—242°.

12) Derivat des 1-Methyl-4-Tertiärbutylbenzols $CH_3.C_6H_4.C(CH_3)_3$. 1^1-Bromderivat $C_{11}H_{15}Br = C_6H_4(C_4H_9).CH_2Br$. *Darst.* 155 g p-Pseudobutyltoluol (S. 21) werden auf 115° erhitzt und tropfenweise mit 155 g Brom versetzt (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 68).

13) Derivat des 1,3,5-Trimethyl-2-Aethylbenzols $C_6H_2(CH_3)_3.C_2H_5$. 4,6-Dibromderivat, Aethyldibrommesitylen $C_{11}H_{14}Br_2 = (CH_3)_3C_6Br_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 219° (Töhl, Tripke, *B.* 28, 2462). Schwer löslich in Alkohol.

7. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$ (*S. 71—72*).

6) Derivat des 1,3,5-Triäthylbenzols $C_6H_3(C_2H_5)_3$. 2,4,6-Tribromderivat $C_{12}H_{15}Br_3 = (C_2H_5)_3C_6Br_3$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf s-Triäthylbenzol (S. 22) in Gegenwart von etwas Jod (Gattermann, Fritz, Beck, *B.* 32, 1124). — Derbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 105—106°.

7) Derivat des 1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutylbenzols $C_6H_3(CH_3)_2.C(CH_3)_3$. Monobromderivat $C_{12}H_{17}Br = C_6H_2Br(CH_3)_2.C(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Kohlenwasserstoff (S. 22, Nr. 7, 11) durch Brom in Gegenwart von Jod (Fabr. de Thann et Mulhouse, D.R.P. 90291; *Frdl.* IV, 1299). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 45°.

8) Derivat des 1,3,5-Trimethyl-2-Propylbenzols $C_6H_2(CH_3)_3.C_3H_7$. 4,6-Dibromderivat, Propyldibrommesitylen $C_{12}H_{16}Br_2 = (CH_3)_3C_6Br_2.C_3H_7$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 56° (Töhl, Tripke, *B.* 28, 2461). Leicht löslich in Alkohol.

9. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$ (*S. 72*).

2) *Derivate des 1,2,4,5-Tetraäthylbenzols $C_6H_2(C_2H_5)_4$ (*S. 72*). *3,6-Dibromderivat $C_{14}H_{20}Br_2 = C_6Br_2(C_2H_5)_4$ (*S. 72*). *B.* Durch Verreiben von Hexaäthylbenzol (S. 23) mit wenig Jod, Hinzufügen von überschüssigem Brom und 12-stdg. Stehenlassen der Masse (Jannasch, Bartels, *B.* 31, 1716). — Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 112,5°. Kp: 325—330°.

3) *Derivate des 1,2,3,4-Tetraäthylbenzols $C_6H_2(C_2H_5)_4$ (*S. 71*).

S. 71, Z. 21 v. o. Die Angabe „Siedep. 254°“ (Jacobsen, B. 21, 2818) ist zu streichen.

*5,6-Dibromderivat $C_{14}H_{20}Br_2 = C_6Br_2(C_2H_5)_4$ (*S. 71, Z. 22 v. o.*). Schmelzp.: 77° (Jacobsen, *B.* 21, 2818).

11. Cholestendibromid $C_{27}H_{46}Br_2$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 173.*

D. *Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 72—77*).

B. Bei der Einwirkung von Jodschwefel in Gegenwart von Salpetersäure auf fettaromatische Kohlenwasserstoffe wird ein Wasserstoffatom des aromatischen Kerns substituirt, während die Seitenkette unverändert bleibt (Edinger, Goldberg, *B.* 33, 2875).

Die Einführung von Jod in den Benzolkern erfolgt leichter, wenn Alkylgruppen am Kerne haften (Klages, Liecke, *J. pr.* [2] 61, 310).

Ueber *Ersatz der Jodatome gegen Wasserstoff* durch Jodwasserstoffsäure + Phosphor s. bei Chlorderivaten, S. 24.

1. *Derivate des Benzols C_6H_6 (*S. 72—74*).

1) *Jodbenzol C_6H_5J (*S. 72—73*). *B.* Bei der Einwirkung von Jodschwefel in Gegenwart von Salpetersäure auf Benzol (Edinger, Goldberg, *B.* 33, 2876). — Schmelzp.: —28,5° (corr.) (Schneider, *Ph. Ch.* 19, 157). D^4_4: 1,8551. D^{15}_{15}: 1,8401. D^{25}_{25}: 1,8283. D^{50}_{50}: 1,8067. D^{100}_{100}: 1,7832. Magnetisches Drehungsvermögen: 19,14 bei 10,4° (Perkin, *Soc.* 69, 1243). Molekulare Verbrennungswärme: 770,0 Cal. (const. Vol.) (Berthelot, *C. r.* 130, 1098). — Wird durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 182° noch nicht verändert (Klages, Liecke, *J. pr.* [2] 61, 319), von Sulfomonopersäure zu Jodobenzol (S. 39) oxydirt (Bamberger, Hill, *B.* 33, 534), ebenso von HClO und NaBrO. Einwirkung von $FeCl_3$ und $FeBr_3$: Thomas, *C. r.* 128, 1577.

*Dichlorid, Phenyljodidchlorid $C_6H_5J.Cl_2$ (*S. 73*). Lichtbrechung, Constante der Oxydationswirkung: Sullivan, *Ph. Ch.* 28, 53. Spaltet sich beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen allmählich — rasch unter dem Einfluss des Sonnenlichtes — in p-Chlorjodbenzol (S. 36) und Salzsäure (Keppler, *B.* 31, 1136). Liefert mit NaClO Jodobenzol (S. 39). Reagirt mit Zinkäthyl unter Bildung von Aethylchlorid und Jodbenzol (Lachman, *B.* 30, 887). Mit Quecksilberarylen reagirt es unter Bildung von Jodoniumchloriden (S. 40 ff.), deren $HgCl_2$-Doppelsalzen und von Arylquecksilberchloriden, mit Quecksilberalkylen in der Kälte nach der Gleichung: $C_6H_5J.Cl_2 + HgR_2 = Cl.Hg.R + R.Cl + C_6H_5J$; in der Hitze setzt sich das Alkylquecksilberchlorid mit dem Phenyljodid-

chlorid dann weiter um in Alkylchlorid, $HgCl_2$ und C_6H_5J (WILLGERODT, *B.* **30**, 56; **31**, 915, 921).

2) *Dijodbenzol $C_6H_4J_2$ (*S. 73*). Die o- und p-Verbindung werden bei 218° durch Jodwasserstoff und Phosphor zu Benzol reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 319).

c) ****p-Dijodbenzol*** (*S. 73*). p-Jodphenyljodidchlorid $C_6H_4Cl_2J_2 = C_6H_4J.JCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine nicht gekühlte Lösung von p-Dijodbenzol in $CHCl_3$ (WILLGERODT, *B.* **27**, 1790). — Gelbe Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 150°. Wird von Alkohol und Aceton rasch in p-$C_6H_4J_2$ umgewandelt.

p-Phenylendijodidtetrachlorid $C_6H_4Cl_4J_2 = C_6H_4(JCl_2)_2$. *B.* Bei längerem Chloriren von p-Jodphenyljodidchlorid (s. o.) in Gegenwart von $CHCl_3$ (WILLGERODT, *B.* **27**, 1793). — Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 157—159°.

5a) Hexajodbenzol C_6J_6. *B.* Durch Eintragen, während 1/2 Stunde, von 20 g Jod in die auf 120° erhitzte Lösung von 3 g Benzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1136) in 30 g rauchende Schwefelsäure (RUPP, *B.* **29**, 1631); man erhitzt 6 Stunden lang auf 180°. Entsteht auch neben Tetrajodterephtalsäure aus Terephtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1831), Jod und rauchender Schwefelsäure. — Rothbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 340—350° (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

7) *Chlorjodbenzol C_6H_4ClJ (*S. 73*). a) ****o-Chlorjodbenzol*** (*S. 73*). Kp_{760}: 234° bis 235°. Kp_{16}: 109—110°. Liefert bei 218° durch Jodwasserstoff und Phosphor Chlorbenzol; ebenso verhält sich die m- und p-Verbindung (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 321).

S. 73, Z. 14 v. u. statt: „$C_6H_5JCl_3$" lies: „$C_6H_4JCl_3$".

b) ****p-Chlorjodbenzol*** (*S. 73*). *B.* Beim Aufbewahren von Phenyljodidchlorid (s. o.) neben Salzsäure (KEPPLER, *B.* **31**, 1137). — *Darst.* Jodbenzol (S. 36) wird mit Eisenchlorid erhitzt (THOMAS, *Bl.* [3] **21**, 286). Zu einem auf 55—60° erhitzten Gemenge von 500 g Chlorbenzol (S. 25) und 100 g $AlCl_3$ werden allmählich 200 g JCl gesetzt (MOUNEYRAT, *C. r.* **128**, 240).

Dichlorid, p-Chlorphenyljodidchlorid $C_6H_4Cl.JCl_2$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 116—117° (WILLGERODT, *B.* **26**, 1947).

c) ***m-Chlorjodbenzol.*** *Darst.* Aus m-Chlor- oder m-Jod-Anilin (Hptw. Bd. II, S. 314, 317) durch Diazotiren u. s. w. (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 321). — Kp: 230°.

Dichlorid, m-Chlorphenyljodidchlorid $C_6H_4Cl.JCl_2$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 100° (WILLGERODT, *B.* **26**, 1947).

7a) 1-Chlor-(2,4)(?)-Dijodbenzol $C_6H_3ClJ_2$. *B.* Durch Erhitzen von 250 g Chlorbenzol (S. 25) mit 500 g Jod und 350 ccm Schwefelsäure (ISTRATI, *C.* **1897 I**, 1161). — Bis —12° flüssig bleibende, anfangs farblose, allmählich schwach röthlich werdende Flüssigkeit. Kp_{78}: 221°. D^0: 2,5547—2,5552. D^{25}: 2,5197—2,5201.

7b) 1,4-Dichlor-2-Jodbenzol $C_6H_3Cl_2J$. *B.* Beim Erwärmen von 2,5-Dichlorphenylhydrazin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 655), gelöst in viel Wasser, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium (HERSCHMANN, *B.* **27**, 767). — Oel. Kp: 250—251°.

8) *Trichlorjodbenzol $C_6H_2Cl_3J$ (*S. 73*). b) ***1,3,5-Trichlor-2-Jodbenzol.*** *B.* Aus 2,4,6-Trichloranilin (Hptw. Bd. II, S. 315) durch Behandlung mit Nitrit und Jodwasserstoffsäure (JACKSON, GAZZOLO, *Am.* **22**, 52). Aus 2,4,6-Trichlorbenzoldiazoniumchloriddijodid (Hptw. Bd. IV, S. 1520, Z. 2 v. u.) durch Licht oder beim Erwärmen mit Eisessig (HANTZSCH, *B.* **30**, 2354). — Nadeln. Schmelzp.: 54° (H.); 55° (J., G.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. — Giebt mit Natriumäthylat s-Trichlorbenzol (S. 25), mit Salpeterschwefelsäure Trichlordinitrobenzol (S. 51). Bleibt beim Kochen mit Anilin unverändert.

14) *Bromjodbenzol C_6H_4BrJ (*S. 74*). b) ****m-Bromjodbenzol*** (*S. 74*). Kp_{18}: 120°. Wird bei 250° durch Jodwasserstoff und Phosphor zu Brombenzol (S. 30) reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 321).

Dichlorid, m-Bromphenyljodidchlorid $C_6H_4Br.JCl_2$. Hellgelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 104° (WILLGERODT, *B.* **26**, 1947).

c) ****p-Bromjodbenzol*** (*S. 74*). *B.* Aus Jodbenzol (S. 35) und Brom (HIRTZ, *B.* **29**, 1405). Beim Behandeln von p-Bromdiazobenzolanhydrid (Hptw. Bd. IV, S. 1521) mit Jod (BAMBERGER, *B.* **29**, 470).

S. 74, Z. 29 v. o. statt: „C_6HBrJ_3" lies: „$C_6H_2BrJ_3$".

18) *Tribromjodbenzol $C_6H_2Br_3J$ (*S. 74*). b) ****1,3,5-Tribrom-2-Jodbenzol*** (*S. 74*). *B.* Aus diazotirtem 2,4,6-Tribromanilin (Hptw. Bd. II, S. 316) und KJ-Lösung (MAC CRAE, *Soc.* **73**, 692). — Schmelzp.: 105,5° (M. C.). Wird bei 250° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Tribrombenzol reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 322). Beim Behandeln

mit Natriumäthylat entsteht 1,3,5-Tribrombenzol (Hptw. Bd. II, S. 58) (JACKSON, CALVERT, *Am.* **18**, 305). Rauchende Salpetersäure erzeugt 2,4,6-Tribrom-1,3-Dinitrobenzol (S. 52).

Dichlorid, Tribromphenyljodidchlorid $C_6H_2Br_3.JCl_2$. Krystalle. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Aether, ziemlich löslich in Chloroform (MAC CRAE, *Soc.* **73**, 693).

19) **1,3,5-Tribrom-2,4,6-Trijodbenzol** $C_6Br_3J_3$. *Darst.* Ein Gemenge von 250 g Tribrombenzol (Hptw. Bd. II, S. 58) mit 300 ccm Schwefelsäure (D: 1,84) wird 6—7 Tage unter allmählichem Zusatz von 200 g Jod erhitzt (ISTRATI, *C. r.* **127**, 519). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 322°. 100 Thle. siedenden Alkohols lösen 0,040 Thle., 100 Thle. siedenden Chloroforms 0,306 Thle. Wird durch alkoholische Kalilauge zersetzt.

2. * Jodderivate des Toluols C_7H_8 (*S. 74—75*).

* **Jodtoluol** C_7H_7J (*S. 74—75*). Die drei Isomeren werden bei 182° durch Jodwasserstoff und Phosphor zu Toluol reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 322).

a) * ***o-Jodtoluol*** $C_6H_4J.CH_3$ (*S. 74*). *B.* Neben p-Jodtoluol bei der Behandlung von Toluol in Benzinlösung mit Jodschwefel und Salpetersäure (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2877). — Liefert bei der Nitrirung hauptsächlich 5-Nitro-2-Jodtoluol (S. 59) (REVERDIN, *B.* **30**, 3000).

c) * ***p-Jodtoluol*** $C_6H_4J.CH_3$ (*S. 74*). *B.* Siehe die o-Verbindung (E., G.). — Liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure der D: 1,51 bei gewöhnlicher Temperatur neben einem öligen Product p-Nitrotoluol, p-Jod-o-Nitrotoluol und ein Dijodnitrotoluol (S. 59) (REVERDIN, *B.* **30**, 3001).

* **Dichlorid, p-Tolyljodidchlorid** $C_7H_7Cl_2J = CH_3.C_6H_4.JCl_2$ (*S. 75*). * *β*-Derivat. Schmelzp.: 105—106° (ORTOLEVA, *C.* **1900** I, 722).

d) * ***Benzyljodid, 1¹-Jodtoluol*** $C_6H_5.CH_2J$ (*S. 75*). *B.* Beim Uebergiessen von benzylsulfnitrosaminsaurem Kalium (Spl. zu Bd. II, S. 582) mit conc. Jodwasserstoffsäure (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 878). Bei der Einwirkung von Jod auf Benzylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 811) in Natriumbicarbonatlösung (WOHL, OESTERLIN, *B.* **33**, 2740).

* **Chlorjodtoluol** C_7H_6ClJ (*S. 75*). d) ***4-Chlor-1¹-Jodtoluol, p-Chlorbenzyljodid*** $Cl.C_6H_4.CH_2J$. *B.* Beim Erhitzen von p-Chlorbenzylchlorid (S. 26) mit der äquivalenten Menge KJ in Alkohol unter Rückfluss (VAN RAALTE, *R.* **18**, 391). — Aus Alkohol farblose Nadeln von Anisgeruch; greift die Schleimhäute stark an. Schmelzp.: 64°.

* **Bromjodtoluol** C_7H_6BrJ (*S. 75*). e) ***4(?)-Brom-2-Jodtoluol.*** *B.* Aus o-Jodtoluol (s. o.) und Brom (HIRTZ, *B.* **29**, 1406). — Oel. Kp: 262—266°.

f) ***4-Brom-1¹-Jodtoluol, p-Brombenzyljodid*** $C_6H_4Br.CH_2J$. *B.* Aus p-Brombenzylbromid (Hptw. Bd. II, S. 61) und KJ (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **29**, 2253). — Schmelzp.: 80—81°.

* **Dibromjodtoluol** $C_7H_5Br_2J$ (*S. 75*). b) ***3,5-Dibrom-2-Jodtoluol*** $C_6H_2Br_2J.CH_3$. *B.* Aus diazotirtem 3,5-Dibrom-o-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 455) durch Einwirkung von KJ (MAC CRAE, *Soc.* **73**, 691). — Nadeln. Schmelzp.: 68°. Kp: 314° (beginnende Zersetzung). In Alkohol, Aether und $CHCl_3$ leicht löslich.

Dichlorid, Dibromtolyljodidchlorid $CH_3.C_6H_2Br_2.JCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine gesättigte Lösung von 3,5-Dibrom-2-Jodtoluol in Chloroform (M. C., *Soc.* **73**, 691). — Gelbe, würfelförmige Krystalle. Schmilzt bei 95° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

3. * Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} (*S. 76*).

2) * **Derivate des 1,2-Dimethylbenzols** (*S. 76*). **3-Jodxylol** $C_8H_9J = C_6H_3J(CH_3)_2$. *B.* Aus (*v*)o-Xylidin (Hptw. Bd. II, S. 540) durch Diazotiren u. s. w. (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 323). — Flüssig. Kp_{15}: 125—126°. Liefert mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 140° o-Xylol.

4-Jodxylol $C_8H_9J = C_6H_3J(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt 13 g o-Xylol (S. 18), gelöst in 50 ccm Benzin, mit 23 g Jodschwefel und 80 ccm Salpetersäure (D: 1,34) auf dem Wasserbade (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2880). — Oel. Kp: 225°. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ und Salpetersäure (D: 1.17) in geschlossenem Rohr bei 180° entsteht Dijodphtalsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,25) entsteht *β*-Jodphtalsäure und Dijodphtalsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1821).

3) * **Derivate des 1,3-Dimethylbenzols** (*S. 76*). * **4-Jodxylol** $C_8H_9J = C_6H_3J(CH_3)_2$ (*S. 76*). *B.* Beim Erwärmen von 10 g m-Xylol (S. 18), gelöst in 80 ccm Benzin, mit 20 g Jodschwefel und 120 ccm Salpetersäure (D: 1,34) auf dem Wasserbade (E., G., *B.* **33**, 2878). — *Darst.* Aus diazotirtem a-m-Xylidin (Hptw. Bd. II, S. 542) und KJ (WILLGERODT, HOWELLS, *B.* **33**, 842). — Wird schon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu m-Xylol reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 324). Bei der Oxydation

mit Salpetersäure (D: 1,25) entsteht Jodtoluylsäure, mit rauchender Salpetersäure entsteht Dijodisophtalsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1828).

Dichlorid, m-Xylyljodidchlorid $C_8H_9Cl_2J = C_6H_3(CH_2)_2^{1,3}(JCl_2)^4$. Schwefelgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 91° unter Zersetzung (WILLGERODT, HOWELLS, *B.* **33**, 843).

2-Jodxylol $C_8H_9J = C_6H_3J(CH_3)_2$. *Darst.* Aus (v)m-Xylidin (Hptw. Bd. II, S. 542) durch Diazotiren u. s. w. (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 324). — Oel. Kp: 228—230°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor glatt in m-Xylol verwandelt.

5-Jodxylol $C_8H_9J = C_6H_3(CH_3)_2.J$. *B.* Aus diazotirtem s-m-Xylidin (Hptw. Bd. II, S. 545) durch KJ (NOYES, *Am.* **20**, 802; KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 324). — Oel. Kp_{27}: 117°. Kp_{760}: 234—235° (N.). Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor erst bei 182° zu Xylol reducirt (K., L.).

***4,6-Dijodxylol** $C_8H_8J_2 = C_6H_2J_2(CH_3)_2$ (*S. 76*). Liefert mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 140° glatt m-Xylol (S. 18) (K., L., *J. pr.* [2] **61**, 325).

S. 76, Z. 20 v. o. statt: „$C_9H_6J_4$" lies: „$C_8H_6J_4$".

4) *Derivate des 1,4-Dimethylbenzols (*S. 76*). **2-Jodxylol** $C_8H_9J = C_6H_3J(CH_3)_2$. *Darst.* Aus p-Xylidin (Hptw. Bd. II, S. 546): KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 325. — Oel. Kp: 217° (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2881). Kp: 229° (K., L.). Mit Wasserdampf flüchtig. Wird erst bei 140° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu p-Xylol (S. 19) reducirt.

4. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} (*S. 76*).

3) *Derivate des Pseudocumols $C_6H_3(CH_3)_3$ (*S. 76*). ***Jodpseudocumol** $C_9H_{11}J = C_6H_2J(CH_3)_3$ (*S. 76*). Wird erst bei 140° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Pseudocumol (S. 19) reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 326).

Pseudocumyljodidchlorid $C_9H_{11}Cl_2J = (CH_3)_3C_6H_2.JCl_2$. ***a-Derivat.*** *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine stark gekühlte, sehr conc. $CHCl_3$-Lösung von Jodpseudocumol (WILLGERODT, *B.* **27**, 1903). — Lange, gelbe Säulen. Zersetzt sich gegen 40°.

b-Derivat. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung von Jodpseudocumol (W., *B.* **27**, 1903). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: ca. 67—68° (unter Zersetzung).

4) *Derivate des Mesitylens (*S. 76*). ***2-Jodmesitylen, 2-Jod-1,3,5-Trimethylbenzol** $C_9H_{11}J = C_6H_2J(CH_3)_3$ (*S. 76*). *B.* Bei der Einwirkung von Jodschwefel und Salpetersäure auf in Benzin gelöstes Mesitylen (S. 19) (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2881). Aus Diazomesitylensulfat und KJ (WILLGERODT, ROGGATZ, *J. pr.* [2] **61**, 423). — Nadeln. Schmelzp.: 30,5°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu Mesitylen reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 325).

Dichlorid $(CH_3)_3C_6H_2.JCl_2$ und Chlormesityljodidchlorid $(CH_3)_3ClC_6H.JCl_2$, *siehe S. 40 unter Jodosomesitylen und Chlorjodosomesitylen.*

S. 76, Z. 3 v. u. statt: „$C_9H_9J_2$" lies: „$C_9H_9J_3$".

Chlorjodmesitylen $C_9H_{10}ClJ = C_6HClJ(CH_3)_3$. *B.* Beim Chloriren von 2-Jodmesitylen (s. o.) in Chloroform oder Eisessig ohne Kühlung (WILLGERODT, ROGATZ, *J. pr.* [2] **61**, 429). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 180°.

5. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ (*S. 77*).

2) ***3-Joddurol, 3-Jod-1,2,4,5-Tetramethylbenzol** $C_{10}H_{13}J = C_6HJ(CH_3)_4$ (*S. 77*). *B.* Bei der Einwirkung von Jodschwefel und Salpetersäure auf in Benzin gelöstes Durol (S. 21) (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2881).

3) **Jodparacymol, 2- oder 3-Jod-1-Methyl-4-Methoäthylbenzol** $C_{10}H_{13}J = C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)J$. *B.* Analog dem Joddurol (s. o.) (E., G., *B.* **33**, 2882). — Oel. Kp_5: 80°.

6. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$ (*S. 77*).

2) **Jodpentamethylbenzol** $C_{11}H_{15}J = C_6(CH_3)_5J$. *B.* Bei der Einwirkung von Jodschwefel und Salpetersäure auf in Benzin gelöstes Pentamethylbenzol (S. 21) (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2881). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 127°.

E. *Jodosoderivate und Jododerivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 77—78*).

1. *Jodosobenzol $C_6H_5.JO$ (*S. 77*).

Darst. Zu einer Lösung von 1 g Phenyljodidchlorid (S. 35) in etwa 3 g Pyridin fügt man unter ständigem Schütteln allmählich etwa 50 ccm Wasser (Ausbeute 60% des $C_6H_5.JCl_2$) (ORTOLEVA, *C.* **1900** I, 722; *G.* **30** I, 3).

— Zerfällt auch bei längerem Liegen (WILLGERODT, *B.* **27**, 1826) in Jodobenzol (s. u.) und C_6H_5J (S. 35). Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von schwefelsaurem Joddiphenyljodoniumhydroxyd (S. 41).

S. 77, Z. 29 v. u. statt: „Askensay" lies: „Askenasy".

S. 77, Z. 23 v. u. statt: „Reckenkamp" lies: „Beckenkamp".

* **o-Chlorjodosobenzol** $C_6H_4Cl.JO$ (*S. 77*). Beim längeren Liegen entsteht o-Chlorjodobenzol (Hptw. Bd. II, S. 78) (WILLGERODT, *B.* **27**, 1827).

m-Chlorjodosobenzol $C_6H_4Cl.JO$. Amorph (W., *B.* **26**, 1948). — Diacetat $C_6H_4ClJ(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 154—155°.

p-Chlorjodosobenzol $C_6H_4Cl.JO$. Amorph (W.). — Diacetat $C_6H_4ClJ(C_2H_3O_2)_2$. Zersetzt sich bei 185—190°.

m-Bromjodosobenzol $C_6H_4Br.JO$. Amorph (W.) — Diacetat $C_6H_4BrJ(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 163—164°.

1,3,5-Tribrom-2-Jodosobenzol $C_6H_2OBr_3J = C_6H_2Br_3.JO$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (S. 37) und Sodalösung (MAC CRAE, *Soc.* **73**, 693). — Gelbes, amorphes Pulver. — Acetat. Schmelzp.: 137°.

p-Jodjodosobenzol $C_6H_4OJ_2 = C_6H_4J.JO$. *B.* Durch Schütteln von $p-C_6H_4J.JCl_2$ (S. 36) mit verdünnter Natronlauge (WILLGERODT, *B.* **27**, 1791). — Fast unlöslich. — Diacetat $C_6H_4J.J(C_2H_3O_2)_2$. Plättchen. Schmelzp.: gegen 215°.

* **Jodobenzol** $C_6H_5.JO_2$ (*S. 77—78*). *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei 4-stdg. Umrühren von Phenyljodidchlorid (S. 35) mit Quecksilberdiphenyl (Hptw. Bd. IV, S. 1703) und Wasser (WILLGERODT, *B.* **30**, 57). Durch Oxydation von Jodbenzol (S. 35) mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, HILL, *B.* **33**, 533). — *Darst.* Aus Jodosobenzol (s. o.) und HClO-Lösung oder Chlorkalklösung (W., *B.* **29**, 1568). Durch Schütteln von gepulvertem Phenyljodidchlorid mit NaClO-Lösung (W.). Durch mehrtägiges Stehen von Jodbenzol mit HClO-Lösung (W.). Aus Jodbenzol und NaBrO (W.). Eine Lösung von 2 g Jodbenzol in 5 g Pyridin versetzt man zunächst mit einigen Tropfen Wasser, dann noch mit einigen Tropfen Pyridin und leitet durch die Lösung einen langsamen Chlorgasstrom unter Vermeidung zu grosser Erwärmung (ORTOLEVA, *C.* **1900** I, 722; *G.* **30** I, 4). 13,1 g Jodbenzol werden $2^1/_2$ Stunden mit 99 ccm einer Mischung von 56 g Kaliumpersulfat, 60 g conc. Schwefelsäure und 90 g Eis durchgeschüttelt (B., H., *B.* **33**, 534). — Explodirt bei 235°. Beim Aufkochen mit conc. KJ-Lösung entsteht Diphenyljodoniumperjodid und beim Kochen mit Aetzbaryt und KJ: Diphenyljodoniumjodid (S. 41) (W., *B.* **29**, 2008).

p-Dijodobenzol $C_6H_4O_4J_2 = C_6H_4(JO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von p-Dijodosobenzol (nicht rein isolirt) mit Wasser (W., *B.* **27**, 1794). — Nädelchen (aus Eisessig).

S. 78, Z. 6 v. o. statt: „230°" lies: „203°".

m-Chlorjodobenzol $C_6H_4Cl.JO_2$. Explodirt bei 233° (W., *B.* **26**, 1950).

p-Chlorjodobenzol $C_6H_4Cl.JO_2$. *B.* Aus gepulvertem p-Chlorphenyljodidchlorid (S. 36) und Chlorkalklösung (W., *B.* **29**, 1572). — Explodirt bei 243° (W.).

m-Bromjodobenzol $C_6H_4Br.JO_2$. Explodirt bei 230° (W.).

p-Jodjodobenzol $C_6H_4O_2J_2 = C_6H_4J.JO_2$. *B.* Durch Kochen von p-Jodjodosobenzol (s. o.) mit Wasser oder durch Erhitzen desselben auf 90—100° (W., *B.* **27**, 1794). — Nädelchen (aus Eisessig). Explodirt gegen 232°. Unlöslich in $CHCl_3$, schwer löslich in Eisessig.

2. *Jodosotoluol C_7H_7OJ (*S. 78*).

a) * ***o-Jodosoderivat*** (*S. 78*). *B.* Aus o-Tolyljodidchlorid (Hptw. Bd. II, S. 74, Z. 7 v. u.) (1,5 g), 5 g Pyridin und 50 ccm Wasser (ORTOLEVA, *G.* **30** II, 5). — Gelbliche Masse. Schmelzp.: 170—175° unter Zersetzung. — Acetat: Schmelzp.: 130—132° (O.).

3,5-Dibrom-2-Jodosotoluol $C_7H_5OBr_2J = CH_3.C_6H_2Br_2.JO$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (S. 37) mit Sodalösung (MAC CRAE, *Soc.* **73**, 692). — Gelbes, amorphes Pulver mit charakteristischem Geruch. Explodirt bei schnellem Erhitzen. Löslich in Aether, ziemlich löslich in Alkohol. Zersetzt sich gegen 87°. — Acetat $C_{11}H_{11}O_4Br_2J = CH_3.C_6H_2Br_2.J(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 66,5°.

b) ****p-Jodosoderivat*** (*S. 78*). *Darst.* Analog dem Jodosobenzol (s. o.) (ORTOLEVA, *C.* **1900** I, 722; *G.* **30** II, 7).

c) ***m-Jodosoderivat.*** *B.* Aus m-Tolyljodidchlorid (Schmelzp.: 85—87°) (2 g), 4 g Pyridin und ca. 75 ccm Wasser unter Kühlung (O., *G.* **30** II, 6). — Amorphe, gelbe Masse, bei 180—185° unter Gasentwickelung sich zersetzend. Löslich in kaltem Eisessig. — Acetat. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 147—149° unter Zersetzung (O.).

* **Jodotoluol** $C_7H_7O_2J = CH_3.C_6H_4.JO_2$ (*S. 78*). a) * ***o-Derivat*** (*S. 78*). *B.* Durch Oxydation von o-Jodtoluol (S. 37) mit Sulfomonopersäure (Bamberger, Hill, *B.* **33**, 535).

b) * ***p-Derivat*** (*S 78*). *B.* Aus p-Jodtoluol (S. 37), gelöst in wenig Wasser, und NaClO-Lösung (Willgerodt, *B.* **29**, 1573). — *Darst.* Analog dem Jodobenzol (S. 39) (Bamberger, Hill, *B.* **33**, 535; Ortoleva, *C.* **1900** I, 722; *G.* **30** II, 8; Willgerodt).

c) ***m-Derivat.*** *B.* Analog dem Jodobenzol (Bamberger, Hill, *B.* **33**, 536; Ortoleva, *G.* **30** II, 6). — Nadeln. Verpufft bei 214—221° (B., H.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit H_2O_2 entweicht Sauerstoff und es entsteht m-Jodtoluol (Hptw. Bd. II, S. 74).

3. a-Jodoso-m-Xylol, 4-Jodoso-1,3-Xylol

$C_8H_9OJ = C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(JO)^4$. *B.* Durch Verreiben von m-Xylyljodidchlorid (S. 38, Z. 3 v. o.) mit 20%ig. Natronlauge (Willgerodt, Howells, *B.* **33**, 843). — Basisches Nitrat $C_6H_3(CH_3)_2J(OH)(O.NO_2)$. Mattgelbes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 118°. — Basisches Sulfat $[C_6H_3(CH_3)_2J(OH)]_2SO_4$. Prismen. Zersetzt sich bei 113—115°. Schwer löslich. — Acetat $C_6H_3(CH_3)_2.J(O.COCH_3)_2$. Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Eisessig.

a-Jodo-m-Xylol $C_8H_9O_2J = C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(JO_2)^4$. *B.* Durch Kochen von a-Jodoso-m-Xylol mit Wasser (Willgerodt, Howells, *B.* **33**, 846). — Mikrokrystallinische Masse aus Eisessig. Explodirt bei 195° (W., H.); bei 180° (Ortoleva, *G.* **30** II, 9). Löslich in viel heissem Wasser, leicht löslich in Eisessig.

4. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1) **5-Jodosopseudocumol** $C_9H_{11}OJ = (CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(JO)^5$. *B.* Aus Pseudocumyljodidchlorid (S. 38) und K_2CO_3 (Willgerodt, *B.* **27**, 1904). — Hellgelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 171° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

5-Jodopseudocumol $C_9H_{11}O_2J = (CH_3)_3C_6H_2.JO_2$. *B.* Beim Kochen von frisch bereitetem 5-Jodosopseudocumol (s. o.) mit Wasser (W., *B.* **27**, 1905). — Nädelchen (aus Eisessig). Verpufft bei 212°. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

2) **Jodosomesitylen** $C_9H_{11}OJ = (CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2(JO)^2$. Graugelbe, amorphe Masse. In den meisten Mitteln schwer löslich (Willgerodt, Roggatz, *J. pr.* [2] **61**, 423). — Salze: Chlorid (Mesityljodidchlorid) $C_9H_{11}.JCl_2$. *B.* Aus Jodmesitylen (S. 38) durch Chlor in Eisessig unter sehr guter Kühlung. Gelbe Nadeln. Geht nach einiger Zeit unter Salzsäureentwickelung in Chlorjodmesitylen (S. 38) über. — Acetat $C_6H_2(CH_3)_3.J(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 158°. In Aether und Eisessig löslich, in Ligroïn unlöslich.

Chlorjodosomesitylen $C_9H_{10}OClJ = C_6HCl(CH_3)_3.JO$. Graugelbe, amorphe Masse (W., R., *J. pr.* [2] **61**, 429). — Chlorid (Chlormesityljodidchlorid) $C_9H_{10}Cl.JCl_2$. *B.* Aus Chlorjodmesitylen (S. 38) durch Chlor in Benzollösung. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich leicht unter Rückbildung von Chlorjodmesitylen. — Acetat $C_9H_{10}Cl.J(O.C_2H_3O)_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 169°.

Jodomesitylen $C_9H_{11}O_2J = C_6H_2(CH_3)_3.JO_2$. *B.* Aus Jodosomesitylen (s. o.) beim Kochen in Chloroform oder durch Behandlung mit Wasserdampf, bis kein Jodmesitylen mehr übergeht (W., R., *J. pr.* [2] **61**, 425). — Weisse Nadeln aus Eisessig. Explodirt bei 195°. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Aether.

Chlorjodomesitylen $C_9H_{10}O_2ClJ = C_6HCl(CH_3)_3JO_2$. *B.* Bleibt als Rückstand bei der Wasserdampfdestillation der entsprechenden Jodosoverbindung (s. o.) (W., R., *J. pr.* [2] **61**, 430). — Amorphes, weisses Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 222° ohne Explosion.

Ea. Jodoniumverbindungen.

Jodoniumverbindungen (Hartmann, V. Meyer, *B.* **27**, 426, 502, 1592) — Verbindungen der einwerthigen Radicale $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}{>}J^{III}$ — entstehen aus den Jodoso- und Jodo-Verbindungen (s. o.) durch Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen, besonders glatt durch Einwirkung von Silberoxyd auf ein Gemisch der entsprechenden Jodoso- und Jodo-Verbindung, z. B.:

$$C_6H_5.JO + C_6H_5.JO_2 + Ag.OH = (C_6H_5)_2J.OH + AgJO_3.$$

Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Jodosobenzol entsteht das Sulfat des Phenyl-p-Jodphenyljodoniumhydroxyds:

$$2C_6H_5.JO = (C_6H_5)(J.C_6H_4)J.OH + O.$$

Jodoniumverbindungen können ferner aus Quecksilberarylen (Hptw. Bd. IV, S. 1703) durch Umsetzung mit Aryljodidchloriden erhalten werden (WILLGERODT, *B.* **30**, 56; **31**, 915), z. B.:

$(C_6H_5)_2Hg + C_7H_7.JCl_2 = (C_6H_5)(C_7H_7)JCl + Cl.Hg.C_6H_5$.

Aliphatisch-aromatische Jodoniumverbindungen sind durch Umsetzung von Jodidchloriden mit Acetylensilberverbindungen erhalten (W., *B.* **28**, 2110); so entsteht aus Phenyljodidchlorid und Acetylensilber-Silberchlorid das Dichloräthylphenyljodoniumchlorid $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_5)JCl$.

Die Jodoniumhydroxyde sind in Wasser leicht lösliche, stark alkalische Körper, die Verbindungen, welche das Radical RR[I]J an Säurereste gebunden enthalten, — wie $(C_6H_5)_2J.J$, $(C_6H_5)_2J.NO_3$ u. s. w. — salzartige Substanzen.

I. Phenylverbindungen.

Diphenyljodoniumhydroxyd $C_{12}H_{11}OJ = (C_6H_5)_2J.OH$. *B.* Bei 3—4-stdg. Schütteln eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen Jodosobenzol und Jodobenzol (S. 38—39) mit Ag_2O und Wasser (HARTMANN, V. MEYER, *B.* **27**, 506; D.R.P. 77320; *Frdl.* **IV**, 1106). Man versetzt zur Reduction des Jodats mit H_2SO_3 und fällt durch KJ das Jodid, das man durch feuchtes Ag_2O zersetzt. — Entsteht in kleinen Mengen neben Jodobenzol beim Erhitzen von Jodosobenzol mit Wasser (H., M., *B.* **27**, 1598). — Aus Jodobenzol und Barytwasser (WILLGERODT, *B.* **29**, 2009). — Das Chlorid entsteht beim Schütteln von frisch bereitetem, noch feuchtem Jodosobenzol mit NaClO-Lösung (W., *B.* **29**, 1569), ferner durch Umsetzung von Phenyljodidchlorid (S. 35) mit Quecksilberdiphenyl (Hptw. Bd. IV, S. 1703) (W., *B.* **30**, 57; **31**, 915). — Das Jodid entsteht durch mehrmaliges Aufkochen von conc. Jodobenzollösung mit conc. KJ-Lösung (W.). — Die freie Base ist nur in wässriger Lösung bekannt. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Leitfähigkeit, Verseifungscoefficient, Lichtbrechung: SULLIVAN, *Ph. Ch.* **28**, 523. Schwefelammonium erzeugt einen gelben Niederschlag, der rasch in C_6H_5J und $(C_6H_5)_2S$ (Hptw. Bd. II, S. 802) zerfällt. Natriumamalgam reducirt theilweise zu Benzol und Jodwasserstoffsäure, welch' letztere sich mit unverändertem Diphenyljodoniumhydroxyd als unlösliches Jodid niederschlägt.

Diphenyljodoniumsalze: $C_{12}H_{10}J.Cl$. Schwach gelbliche Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 230° in C_6H_5Cl und C_6H_5J. — $C_{12}H_{10}JCl.HgCl_2$. Stark lichtbrechende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 172—175° (unter Zersetzung). — $(C_{12}H_{10}JCl)_2.HgCl_2$. Nadeln. Zersetzt sich gegen 203°. — $(C_{12}H_{10}JCl)_2.PtCl_4$. Fleischfarbiger, flockiger Niederschlag. Mikroskopische Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 198° unter Zersetzung. — $C_{12}H_{10}JCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 134—135° (unter Zersetzung). — $C_{12}H_{10}J.Br$. Niederschlag. Grosse Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 230°, ohne zu schmelzen. — $C_{12}H_{10}J.J$. *B.* Beim Kochen von Diphenyljodoniumperjodid mit Wasser (WILLGERODT, *B.* **29**, 2008). Beim Kochen von Jodobenzol, gelöst in Aetzbarytlösung mit KJ-Lösung (W.). Lange Nadeln (aus Alkohol). Zersetzungspunkt: 182° (W., *B.* **30**, 57). Recht schwer löslich in heissem Alkohol. — $C_{12}H_{10}J.J_3$ (HARTMANN, MEYER). Dunkelrothe, diamantglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Beim Kochen mit Wasser entsteht Diphenyljodoniumjodid. — $C_{12}H_{10}J.NO_3$. *B.* Beim Lösen des Chlorids in rother, rauchender Salpetersäure (H., M., *B.* **27**, 1592). Blättchen oder Spiesse. Schmelzp.: 153—154°. Bildet mit Thalliumnitrat keine Mischkrystalle (NOYES, HAPGOOD, *Ph. Ch.* **22**, 464). — $C_{12}H_{10}J.HSO_4$. Schmelzp.: 153—154°. — $(C_{12}H_{10}J)_2.Cr_2O_7$. Feurig orangefarbener Niederschlag, orangerothe Blätter (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen. — $C_{12}H_{10}J.C_2H_3O_2$. *B.* Beim Schütteln von Jodobenzol mit Natronlauge von 5% und Ansäuern mit Essigsäure (H., M.). Kleine Krystalle. Schmelzp.: 120° (unter Zersetzung).

p-Dichlordiphenyljodoniumhydroxyd $C_{12}H_9OCl_2J = (C_6H_4Cl)_2J.OH$ (WILKINSON, *B.* **28**, 101). — Salze: $C_{12}H_8Cl_2J.Cl$. Blätter. Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_8Cl_2J.Cl.HgCl_2$. Flockige Krystalle. Schmelzp.: 169°. — $(C_{12}H_8Cl_2J.Cl)_2.PtCl_4$. Röthliche Nadeln. Schmelzp.: 184°. — $C_{12}H_8Cl_2J.Br$. Nadeln. Schmelzp.: 190°. — $C_{12}H_8Cl_2J.J$. Flocken (aus Alkohol + SO_2). Schmelzp.: 163°. Fast unlöslich [in] Wasser. — $(C_{12}H_8Cl_2J)_2.Cr_2O_7$. Orangegelb. Schmelzp.: 149° (unter Zersetzung).

p-Joddiphenyljodoniumhydroxyd $C_{12}H_{10}OJ_2 = (C_6H_5)(C_6H_4J)J.OH$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 5 g Jodosobenzol (S. 38) in 75 g Vitriolöl unter Abkühlung (V. MEYER, HARTMANN, *B.* **27**, 427; D.R.P. 76349; *Frdl.* **IV**, 1105). Man verdünnt mit Eisstücken, lässt 2 Tage stehen und fällt aus der filtrirten Lösung durch Jodkalium das Jodid. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, reagirt stark alkalisch und zersetzt sich beim Aufbewahren. — Salze: $C_{12}H_9J_2.Cl$. Flockiger Niederschlag. Nädelchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 200—201° (unter Zersetzung).

— $C_{12}H_9J_2.Br$. Niederschlag. Schmelzp.: 167—168° unter Zersetzung. — $C_{12}H_9J_2.J$. Gelber, flockiger Niederschlag. Schmilzt bei 144°, dabei in p-$C_6H_4J_2$ (S. 36) und C_6H_5J zerfallend. — $C_{12}H_9J_2.NO_3$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

p,p-Dichlor-Joddiphenyljodoniumhydroxyd $C_{12}H_8OCl_2J_2 = C_6H_4Cl.J(OH).C_6H_3ClJ$ (WILKINSON, *B.* **28**, 99). — Salze: $C_{12}H_7Cl_2J_2.Cl$. Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 195°. — $(C_{12}H_7Cl_2J_2Cl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Büschel. Schmelzp.: 160°. — $C_{12}H_7Cl_2J_2.Br$. Krystallkörner. Schmelzp.: 190°. — $C_{12}H_7Cl_2J_2.J$. Krystalle. Schmelzp.: 133° (unter Zersetzung). Löslich in siedendem Alkohol. Färbt sich an der Luft rasch gelb. — $C_{12}H_7Cl_2J_2.J_3$. Braune, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. — $C_{12}H_7Cl_2J_2.NO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 188° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser.

Dichloräthylphenyljodoniumchlorid $C_8H_8Cl_3J = (C_2H_3Cl_2)(C_6H_5)JCl$. *B.* Aus Phenyljodidchlorid (S. 35) und Acetylensilber-Silberchlorid (erhalten durch Einleiten von Acetylen [Spl. Bd. I, S. 21] in eine ammoniakalische Lösung von AgCl) (WILLGERODT, *B.* **28**, 2110). — Säulen (aus Wasser). Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: ca. 180° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Benzol, fast unlöslich in Aether. — $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_5)JCl]_2.PtCl_4$. Hellgelber, flockiger Niederschlag, rothgelbe Prismen.

2. Tolylverbindungen.

1) ***o-Tolylverbindungen.*** o-Ditolyljodoniumhydroxyd $C_{14}H_{15}OJ = (CH_3.C_6H_4)_2J.OH$ (HEILBRONNER, *B.* **28**, 1815). — Salze: $C_{14}H_{14}J.Cl$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179°. — $C_{14}H_{14}J.Cl.HgCl_2$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 133—134°. — $(C_{14}H_{14}JCl)_2.PtCl_4$. Fleischfarbiger Niederschlag. Gelbe irisirende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 169° (unter Zersetzung). — $C_{14}H_{14}J.Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 108°. — $C_{14}H_{14}J.Br$. Nadeln. Schmelzp.: 178°. — $C_{14}H_{14}J.J$. Niederschlag. Nädelchen. Schmelzp.: 152°. — $C_{14}H_{14}J.J_3$. Schmelzp.: 155°. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. — $(C_{14}H_{14}J)_2.Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen.

Jod-o-Ditolyljodoniumhydroxyd $C_{14}H_{14}OJ_2 = CH_3.C_6H_4.J(OH).C_6H_3J(CH_3)$ (HEILBRONNER, *B.* **28**, 1814). — Salze: $C_{14}H_{13}J_2.Cl$. Pulver. Schmelzp.: 162°. — $C_{14}H_{13}J_2.Cl.HgCl_2$. Pulver. Schmelzp.: 137° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in heissem Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{13}J_2.Br$. Pulver. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in heissem Wasser. — $C_{14}H_{13}J_2.J$. Gelb. Schmilzt unter Zersetzung. Unlöslich. — $(C_{14}H_{13}J_2)_2.Cr_2O_7$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 152°.

Phenyl-o-Tolyljodoniumhydroxyd $C_{13}H_{13}OJ = (C_6H_5)(C_7H_7)J.OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus o-Tolyljodidchlorid (Hptw. Bd. II, S. 74) und $Hg(C_6H_5)_2$ oder $Hg(C_6H_5)Cl$ (Hptw. Bd. IV, S. 1703—1704) (WILLGERODT, *B.* **31**, 917). — Salze: $C_{13}H_{12}J.Cl$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 213—214°. — $(C_{13}H_{12}JCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzlich bei 191—195°. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. Schmelzp.: 135—137°. — $C_{13}H_{12}J.J$. Durchsichtige Prismen oder Nadeln aus Wasser oder Alkohol. Zersetzt sich bei 165°. Verliert bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol etwas Jod. Vereinigt sich mit Jod zu dunkelbraunen Prismen eines Perjodides, das bei 105° schmilzt. — $C_{13}H_{12}J.NO_3$. Durchsichtige Prismen oder Nadeln. Zersetzt sich bei 183—185° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{13}H_{12}J)_2SO_4$. Durchsichtige Stäbchen. Zersetzt sich bei ca. 171°. — $(C_{13}H_{12}J)_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Schuppen. Zersetzt sich bei 141—143°.

2) ***p-Tolylverbindungen.*** p-Ditolyljodoniumhydroxyd $C_{14}H_{15}OJ = (CH_3.C_6H_4)_2.J.OH$ (MAC CRAE, *B.* **28**, 97). — Salze: $C_{14}H_{14}J.Cl$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 178°. — $C_{14}H_{14}J.Cl.HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 179°. — $(C_{14}H_{14}J.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Blättchen. Schmelzp.: 176° (unter Zersetzung). — $C_{14}H_{14}J.Cl.AuCl_3$. Blättchen. Schmelzp.: 126°. — $C_{14}H_{14}J.Br$. Nadeln. Schmelzp.: 178°. — $C_{14}H_{14}J.Br.HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 189°. — $C_{14}H_{14}J.J$. Niederschlag. Schmelzp.: 146°. — $C_{14}H_{14}J.J_3$. Dunkelrothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 156°. — $C_{14}H_{14}J.NO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{14}J)_2.Cr_2O_7$. Rothgelbe Blättchen.

Jod-p-Ditolyljodoniumhydroxyd $C_{14}H_{14}OJ_2 = CH_3.C_6H_4.J(OH).C_6H_3J.(CH_3)$ (MAC CRAE, *B.* **28**, 98). — Salze: $C_{14}H_{13}J_2.Cl$. Pulver (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 165,5°. — $C_{14}H_{13}J_2.Cl.HgCl_2$. Tafeln. Schmelzp.: 149° (unter Zersetzung). — $C_{14}H_{13}J_2.Br$. Amorphes Pulver. Schmelzpunkt: 163°. — $C_{14}H_{13}J_2.J$. Schmilzt unter Zersetzung. — $(C_{14}H_{13}J_2)_2.Cr_2O_7$. Schmelzp.: 154°.

Phenyl-p-Tolyljodoniumhydroxyd $C_{13}H_{13}OJ = C_6H_5(CH_3.C_6H_4)J.OH$. *B.* Analog dem Phenyl-o-Tolyljodoniumhydroxyd (s. o.) (WILLGERODT, *B.* **31**, 919). Durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf ein Gemisch von Jodosobenzol (S. 38) mit p-Jodotoluol (S. 40) oder von p-Jodosotoluol mit Jodobenzol (KIPPING, PETERS, *P. Ch. S.* Nr. 220). —

Zu einem Firniss erstarrender Syrup. — Salze: $C_{13}H_{12}J.Cl$. Prismen. Schmelzp.: 208°. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $(C_{13}H_{12}JCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 195—198°. — $HgCl_2$-Salz. Dünne Schuppen aus conc., durchsichtige kleine Prismen aus verdünnter, wässeriger Lösung. Schmelzp.: 158—159°. — $C_{13}H_{12}J.J$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 170° unter Zersetzung (W.); zersetzt sich bei 153° (K., P.). — Nitrat. Blätter. Schmelzp.: 138—140°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Bichromat. Gelbe Nadeln, die unter Zersetzung und Feuererscheinung bei 155—157° schmelzen. — d-Bromcamphersulfonat $C_{13}H_{12}J.SO_3.C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle aus Alkohol; durch fractionirte Krystallisation wurde keine Trennung in Salze von verschiedenem optischen Verhalten erzielt.

Dichloräthyl-p-Tolyljodoniumchlorid $C_9H_{10}Cl_3J = (C_2H_3Cl_2)(C_7H_7)JCl$. *B.* Analog dem entsprechenden Phenylderivat (S. 42) (Willgerodt, *B.* **28**, 2111). — Nadeln oder Säulen. Prismen (aus Wasser).

3. Xylylverbindungen.

Di-a-m-Xylyljodoniumhydroxyd $C_{16}H_{19}OJ = [C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}]_2^{4}.J.OH$ (Willgerodt, Howells, *B.* **33**, 846). — Salze: $C_{16}H_{18}J.Cl$. Rhomben. Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{16}H_{18}J.Br$. Dicke Nadeln. Schmelzp.: 170°. — $C_{16}H_{18}J.J$. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 148° unter Zersetzung. — $C_{16}H_{18}J.NO_3$. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 161° unter Zersetzung. — $(C_{16}H_{18}J)_2Cr_2O_7$. Orangefarbige, amorphe Masse. Explodirt bei 145°.

Jod-Di-a-m-Xylyljodoniumhydroxyd $C_{16}H_{18}OJ_2 = [(CH_3)_2C_6H_3][(CH_3)_2C_6H_2J]J.OH$. *B.* Das Sulfat entsteht durch Lösen von a-Jodoso-m-Xylol (S. 40) in gekühlter conc. Schwefelsäure (Willgerodt, Howells, *B.* **33**, 847). — $C_{16}H_{17}J_2.Cl$. Wird aus Alkohol durch Aether amorph gefällt. Schmilzt bei 127—128°, erstarrt aber sofort wieder zu einem weissen Körper, der sich bei höherer Temperatur zersetzt, ohne zu schmelzen. — $C_{16}H_{17}J_2.Br$. Amorphes Pulver. Schmelzp.: 119°. — $C_{16}H_{17}J_2.J$. Blättchen, die sich am Licht gelb färben. Leicht löslich in Chloroform, sonst unlöslich. — $(C_{16}H_{17}J_2)_2Cr_2O_7$. Orangegelbe unlösliche Masse. Explodirt bei 109°.

p-Tolyl-a-m-Xylyljodoniumhydroxyd $C_{15}H_{17}OJ = (CH_3.C_6H_4)[(CH_3)_2C_6H_3].J.OH$ (W., H., *B.* **33**, 849). — Salze: $C_{15}H_{16}J.Cl$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{15}H_{16}J.Cl)_2HgCl_2$. Amorph. Unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{16}J.Br$. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 179°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{16}J.J$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 165°. — $(C_{15}H_{16}J)_2Cr_2O_7$. Orangefarbener Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Dichloräthyl-a-m-Xylyljodoniumhydroxyd $C_{10}H_{13}OCl_2J = (C_2H_3Cl_2)[(CH_3)_2C_6H_3]J.OH$. — $C_{10}H_{12}Cl_2J.Cl$. *B.* Analog dem entsprechenden Phenylderivat (S. 42) (W., H., *B.* **33**, 850). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 171°. Schwer löslich. — $(C_{10}H_{12}Cl_2J.Cl)_2PtCl_4$. Zersetzt sich bei 139°. Löslich in überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure. — $C_{10}H_{12}Cl_2J.Br$. Nadeln. Schmelzp.: 160°. — $C_{10}H_{12}Cl_2J.J$. Schmelzp.: 95°.

4. Mesitylverbindungen.

Dimesityljodoniumhydroxyd $C_{18}H_{23}OJ = [C_6H_2(CH_3)_3]_2.J.OH$. *B.* Beim Verreiben von Jodosomesitylen + Jodomesitylen (S. 40) mit feuchtem Silberoxyd (Willgerodt, Roggatz, *J. pr.* [2] **61**, 425). — Salze: $C_{18}H_{22}J.Cl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 122°. In Alkohol löslich, in Wasser unlöslich. — $(C_{18}H_{22}J.Cl)_2HgCl_2$. Amorphe, weisse Masse. Zersetzt sich bei 130°. — $(C_{18}H_{22}J.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 151°. — $C_{18}H_{22}J.Br$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 139°. — $C_{18}H_{22}J.J$. Gelber, amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 194°. — $C_{18}H_{22}J.NO_3$. Würfel aus Wasser. Schmelzp.: 126°. — $C_{18}H_{22}J.SO_4H$. Weisse Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 164°. In Alkohol löslich, in Wasser schwer löslich. — $(C_{18}H_{22}J)_2.CrO_4$. Gelber, amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei 101°. In Wasser und Alkohol löslich.

Phenylmesityljodoniumhydroxyd $C_{15}H_{17}OJ = (C_6H_5)(C_9H_{11})J.OH$. *B.* Aus Jodobenzol (S. 39) + Jodosomesitylen (S. 40) durch feuchtes Silberoxyd (W., R., *J. pr.* [2] **61**, 427). — Salze: $C_{15}H_{16}J.Cl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 94°. — $(C_{15}H_{16}J.Cl)_2PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei 173°. — $(C_{15}H_{16}J.Cl)_2HgCl_2$. Weisse Nadeln aus siedendem Wasser. Zersetzt sich bei 247°.

Dichloräthylmesityljodoniumchlorid $C_{11}H_{14}Cl_3J = (C_2H_3Cl_2)(C_9H_{11})J.Cl$. *B.* Analog der entsprechenden Phenylverbindung (S. 42) (Willgerodt, Roggatz). — Weisse Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 149°. In Alkohol und Wasser löslich, in Aether unlöslich. — $(C_{11}H_{14}Cl_3J)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 133°. In Wasser und Alkohol löslich, in Aether und Eisessig unlöslich.

F. * Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 78—79*).

Ueber Bildungsweisen und Verhalten der *Mononitrosoderivate* s. u. bei Nitrosobenzol.

o-Dinitrosoderivate, wie $C_6H_4(NO)_2$ bezw. $C_6H_4 \lessdot \genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{N.O}$, entstehen aus o-Nitrodiazoïmiden durch Zersetzung beim Erwärmen: $NO_2.C_6H_4.N_3 = C_6H_4(N_2O_2) + N_2$ (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 28). Im Gegensatz zu den p-Dinitrosoverbindungen können sie nicht zu Dinitroderivaten oxydirt werden. Durch Reduction mit Hydroxylamin bei Gegenwart von Alkali liefern sie o-Chinondioxime, durch stärkere Reduction Diamine. Durch Salpetersäure entstehen Nitrodinitrosoderivate.

1. * Nitrosobenzol C_6H_5NO (*S. 78*). *B.* Bei der Einwirkung von NO_2 auf Quecksilberdiphenyl (Hptw. Bd. IV, S. 1703) neben Mercuriphenylnitrat (BAMBERGER, *B.* **30**, 512). Beim Behandeln von Diazobenzolperbromid (Hptw. Bd. IV, S. 1517) mit eiskalter Natronlauge (neben anderen Producten) (B., *B.* **27**, 1275). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Azoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1334) (B., *B.* **27**, 1182). Durch Oxydation von β-Phenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) mit Chromsäuregemisch (B., *B.* **27**, 1349; WOHL, *B.* **27**, 1435). Durch Einwirkung von $K_2Cr_2O_7$ auf Dinatriumphenylhydroxylamin in schwefelsaurer Lösung (SCHMIDT, *B.* **32**, 2918). Entsteht neben Benzolsulfinsäure beim Schütteln von 5 g Benzolsulfo-β-Phenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) mit 23 ccm n-Natronlauge (PILOTY, *B.* **29**, 1565). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrosophenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) mit $KMnO_4$ (B., *B.* **31**, 583). Bei der Selbstzersetzung von Nitrosophenylhydroxylamin in Benzollösung (B., *B.* **31**, 579). Durch Oxydation von Anilin (bei Gegenwart von Formaldehyd), Phenylhydroxylamin oder Dianilinomethan (Spl. zu Bd. II, S. 442) mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (B., TSCHIRNER, *B.* **31**, 1524; **32**, 342; *A.* **311**, 78). Aus Anilin durch Einwirkung von Sulfomonopersäure (CARO, *Z. Ang.* **1898**, 845; D.R.P. 110575; *C.* **1900** II, 462; vgl. auch B., TSCH., *B.* **32**, 1675), sowie von Benzoylwasserstoffsuperoxyd (Spl. zu Bd. II, S. 1158) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 1578). Beim Kochen von Nitrosophenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 655) mit Wasser (W.; BAMB.). — *Darst.* Man suspendirt 30 g Nitrobenzol in einer Lösung von 15 g NH_4Cl in 750 ccm Wasser, trägt unter fortwährendem Rühren bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur allmählich 40 g Zinkstaub ein und filtrirt nach dem Verschwinden des Nitrobenzolgeruchs; das Filtrat — eine wässrige Lösung von Phenylhydroxylamin — kühlt man auf 0° ab, giesst es in ein auf 0° gekühltes Gemisch von 180 g conc. Schwefelsäure und 900 ccm Wasser und versetzt rasch mit einer eiskalten Lösung von 24 g $K_2Cr_2O_7$ in 1 L. Wasser. Das Nitrosobenzol scheidet sich nun aus und kann durch Wasserdampf-Destillation gereinigt werden (WOHL; BAMBERGER; KALLE & Co., D.R.P. 89978; *Frdl.* **IV**, 48).

Nitrosobenzol existirt im schnell abgekühlten Schmelzflusse in zwei krystallisirten, doppeltbrechenden, physikalisch isomeren Modificationen, ist also monotrop-dimorph (SCHAUM, *A.* **308**, 38). Die Molekulargrösse ist kryoskopisch festgestellt (BAMBERGER, *B.* **30**, 2280 Anm.; vgl. auch AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 54). Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Refraction und Dispersion in Lösung: BR., *Ph. Ch.* **26**, 48. — Addirt in $CHCl_3$-Lösung Stickoxyd zu Benzoldiazoniumnitrat (BAMBERGER, *B.* **30**, 512). Löst sich in einer wässerigen Natriumhyponitritlösung rasch auf unter Bildung von Nitrosophenylhydroxylamin (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **9** II, 44). Wasserstoffsuperoxyd oxydirt in alkalischer Lösung sehr rasch zu Nitrobenzol (S. 47), während es in neutraler Lösung anscheinend wirkungslos ist (BAMB., *B.* **33**, 119). Wird von kalter conc. Schwefelsäure zu Nitrosodiphenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) polymerisirt (BAMB., BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1513). Bei der Einwirkung von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure entstehen: p,p-Dichlorazoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1335), 4-Chloranilin, 2,4-Dichloranilin, 2,4,6-Trichloranilin (Hptw. Bd. II, S. 314—315), p-Chlorphenylhydroxylamin bezw. die analogen Bromverbindungen, ferner Harze und Farbstoffe. Bei der Einwirkung wässriger Natronlauge entsteht als Hauptproduct Azoxybenzol; daneben bilden sich — je nach den Versuchsbedingungen in wechselnder Menge — Nitrobenzol, Anilin, p-Nitrosophenol (Hptw. Bd. II, S. 677), o- und p-Aminophenol (Hptw. Bd. II, S. 702, 715), o-Oxyazobenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1407), o- und p-Oxyazoxybenzol, Iso-o-Oxyazoxybenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1343), Blausäure und Ammoniak (BAMB., *B.* **33**, 1939). Einwirkung von Zinkäthyl: LACHMAN, *Am.* **21**, 442. Diazomethan erzeugt in ätherischer Lösung Glyoxim-N-Phenyläther (Spl. zu Bd. II, S. 453), neben Phenylhydroxylamin (v. PECHMANN, *B.* **28**, 860; **30**, 2461). Vereinigt sich mit p-Tolylsulfinsäure zu p-Tolylsulfonylphenylhydroxylamin (BAMB., BÜ., SZOLAYSKI, *B.* **32**, 211). Beim Vermischen mit Anilin und Eisessig entsteht sofort

Azobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1347). Auch Phenylhydrazin erzeugt Azobenzol (MILLS, *Soc.* **67**, 928; SPITZER, *C.* **1900** II, 1108). Mit p-Aminoazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1354) + Eisessig entsteht Benzol-p-Disazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1370). Condensirt sich mit Orthoamidophenolen in Eisessiglösung zu Orthooxyazoverbindungen, während gleichzeitig ein Theil des Amidophenols zu einem Triphendioxazin oxydirt wird (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 989; vgl. KRAUSE, *B.* **32**, 126). Giebt mit Arylhydroxylaminen R.NH(OH) Azoxybenzol und Azoxykörper $R.N_2O.R$ (BAMB., RENAULD, *B.* **30**, 2278). Durch Einwirkung auf monarylirte Hydrazine ($Ar.NH.NH_2$) entstehen Azohydroxyamide Ar.N:N.N(OH). C_6H_5 (Hptw. Bd. IV, S. 1583), auf asymmetrisch substituirte Hydrazine $(Ar)RN.NH_2$: Azoamidoxyde $(Ar)R.N.N:NO.C_6H_5$ bezw. (Ar)R.N.N⟨O⟩N.C_6H_5 (Spl. zu Bd. IV, S. 1584) (BAMB., STIEGELMANN, *B.* **32**, 3554). Hydrazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1495) wird von Nitrosobenzol zu Azobenzol oxydirt (SPITZER).

o-Dinitrosobenzol $C_6H_4O_2N_2 = C_6H_4(NO)_2$. *B.* o-Nitrodiazobenzolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1141) wird in kleinen Portionen (höchstens 10 g) auf dem Wasserbade erhitzt (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 38). — Weisse Nadeln aus Alkohol oder Blätter aus Benzin. Schmelzpunkt: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Liefert mit o-Phenylendiamin 2,3-Diaminophenazin (Hptw. Bd. IV, S. 1281) und o-Chinondioxim (Spl. zu Bd. III, S. 327).

1,2,3,4-Tetranitrosobenzol $C_6H_2O_4N_4 = C_6H_2(NO)_4$. *B.* Durch Oxydation von Dichinoyltetroxim (Hptw. Bd. II, S. 923) mit unterchlorigsaurem Natrium (NIETZKI, GEESE, *B.* **32**, 505). Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf alkalische Lösungen von 2,3-Dinitroso-1,4-Benzochinondioxim (Spl. zu Bd. III, S. 339) (N., G.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93°. Verpufft schwach bei hoher Temperatur. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht in Alkohol. — Wird von $SnCl_2$ zu 1,2,3,4-Tetraaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1242) reducirt. Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,52) in geringer Menge Nitrotetranitrosobenzol (S. 54).

Bromnitrosobenzol $C_6H_4ONBr = BrC_6H_4.NO$. a) ***Orthoverbindung.*** Nadeln. Schmelzp.: 97,5—98°. Im gelösten und geschmolzenen Zustand grün (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1519 Anm.). — Wird von kalter conc. Schwefelsäure in 4-Nitroso-2',3-Dibromdiphenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) umgewandelt.

b) ***Metaverbindung.*** Geht beim Lösen in kalter conc. Schwefelsäure in ein gelbes, in Alkalien mit rother Farbe lösliches Pulver über (Dibromnitrosodiphenylhydroxylamin?) (B., B., S., *B.* **31**, 1517 Anm.).

c) ***Paraverbindung.*** *B.* Beim Eintragen von $FeCl_3$ unter Kühlung in die Lösung von p-Bromphenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) in verdünnten Alkohol (BAMB., *B.* **28**, 1222). — Nadeln. Schmelzp.: 92—92,5°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn. Liefert beim Lösen in kalter conc. Schwefelsäure 4-Nitroso-4'-Bromdiphenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) (B., BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1521).

2,4,6-Tribrom-1-Nitrosobenzol $C_6H_2ONBr_3 = C_6H_2Br_3.NO$. *B.* Man löst 80 g Tribromphenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) in 18 ccm warmem Eisessig, giebt zu dem durch Eiswasser ausgefällten Krystallbrei unter Umschütteln 8 Tropfen 66%iger wässeriger CrO_3-Lösung und lässt 20 Minuten stehen; gelöst bleiben symm. Hexabromazoxybenzol und Tribrombenzol. Ausbeute: ca. 20 g (v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 562). — Krystallisirt aus 15—20 Thln. Alkohol oder Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 120°. Schwer löslich. Ist im geschmolzenen oder gelösten Zustand grün. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine rothe Färbung. Phenylhydrazin reducirt zu Tribromanilin.

2. *Nitrosoderivate des Toluols C_7H_8 (*S. 78—79*).

Nitrosotoluol $C_7H_7ON = CH_3.C_6H_4.NO$. a) ***o-Derivat, 2-Nitrosotoluol.*** *B.* Bei der Oxydation von o-Tolylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **28**, 249). Bei der Einwirkung von N_2O_3 oder N_2O_4 auf in kaltem $CHCl_3$ gelöstes o-Ditolylquecksilber (KUNZ, *B.* **31**, 1530). — Nädelchen und glänzende Prismen. Schmelzp.: 72—72,5°. Aeusserst leicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Aether und Alkohol. Die Lösungen, wie auch die Schmelze, sind grün gefärbt. Wird von kalter conc. Schwefelsäure in 4-Nitroso-2',3-Dimethylphenylhydroxylamin übergeführt (B., BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1517).

b) ***m-Derivat, 3-Nitrosotoluol.*** *B.* Analog dem o-Derivat (BAMBERGER, *B.* **28**, 248). — Nädelchen. Schmelzp.: 53—53,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

c) ***p-Derivat, 4-Nitrosotoluol.*** *B.* Bei der Oxydation von p-Tolylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **28**, 247; B., BRADY, *B.* **33**, 274). Bei der Oxydation von p-Toluidin

mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von etwas Formaldehyd (B., TSCHIRNER, *B.* **31**, 1524). Durch Einwirkung von N_2O_3 oder N_2O_4 auf in kaltem $CHCl_3$ gelöstes p-Ditolylquecksilber, neben anderen Producten (KUNZ, *B.* **31**, 1528). — Atlasglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 48,5°. Aeusserst leicht flüchtig mit Wasserdampf. Ueber die Einwirkung von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure vgl.: B., BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 216.

2,3-Dinitrosotoluol $C_7H_6O_2N_2 = CH_3.C_6H_3(NO)_2$. *B.* 3-Nitro-2-Diazotoluolimid wird im Vacuum auf 120—130° erhitzt (3 Stunden) (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 45). — Blätter aus Ligroïn. Schmelzp.: 60°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, löslich in Ligroïn.

3,4-Dinitrosotoluol $C_7H_6O_2N_2 = CH_3.C_6H_3(NO)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4-Diazotoluolimid beim Erhitzen (Z., SCH., *A.* **307**, 42). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in fast allen Solventien.

3. *Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} (*S. 79*).

Derivate des 1,3-Xylols $C_6H_4(CH_3)_2$. **2-Nitroso-1,3-Xylol** $C_8H_9ON = (CH_3)_2C_6H_3.NO$. *B.* Man trägt 1 Thl. 2-Hydroxylamino-1,3-Xylol in eine auf 0° abgekühlte Mischung von 12 Thln. 6%iger Schwefelsäure und 60 Thln. 2%iger $K_2Cr_2O_7$-Lösung ein und treibt nach einiger Zeit mit Dampf über (v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 560). — Farblose Nadeln aus Benzollösung. Schmelzp.: 144—145°. Ist flüssig grün gefärbt.

4-Nitroso-1,3-Xylol $C_8H_9ON = (CH_3)_2C_6H_3.NO$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Hydroxylamino-1,3-Xylol mit $K_2Cr_2O_7$ + Schwefelsäure (v. P., N., *B.* **31**, 560). — Schmelzp.: 47,5°.

4,5-Dinitroso-1,3-Xylol $C_8H_8O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO)_2$. *B.* Nitrodiazoxylolimid wird im Vacuum auf 130° erhitzt (3—4 Stunden) (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 47). — Blätter aus Ligroïn. Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

3a. Nitrosomesitylen $C_9H_{11}ON = (CH_3)_3C_6H_2.NO$.

B. Beim Eintragen der sauren Lösung des Mesitylhydroxylamins in $K_2Cr_2O_7$ + Schwefelsäure (v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 561). Beim Leiten von Luft durch alkalische Mesitylhydroxylaminlösung (BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 274). — Rhombische Blätter aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 129° [BAMBERGER (Privatmittheilung an v. P. u. N.): 121,5—122,5°]. Wird von Diazomethan zum Mesitylhydroxylamin reducirt.

4. *p-Dinitrosocymol $C_{10}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)^1.C_6H_2(NO)_2^{2,5}.[CH(CH_3)_2]^4$ (*S. 79*).

Durch Einwirkung von N_2O_3 oder N_2O_4 in Aether entsteht das Nitrat des Nitrosodiazocymols (Spl. zu Bd. IV, S. 1534) (OLIVERI, TORTORICI, *G.* **30 I**, 537).

G. *Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 79—107*).

Kern-Nitroderivate entstehen auch durch Kochen von *Aminoderivaten* mit Wasser und Natriumsuperoxyd (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3083). So erhält man aus 2,4-Toluylendiamin $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ 2,4-Dinitrotoluol $CH_3.C_6H_3(NO_2)_2$. Aus *Diazoniumsalzen* entstehen sie in vielen Fällen recht glatt durch Kaliumcupronitrit, das aus Cuprocuprisulfit und $NaNO_2$ frisch bereitet ist (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2546).

Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf diejenigen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, welche Seitenketten enthalten, erfolgt die Nitrirung im Kern. Erhitzt man aber diese Kohlenwasserstoffe mit verdünnter Salpetersäure (D: 1,075), so erfolgt wesentlich *Nitrirung in der Seitenkette*, unter Bildung von 1¹-Nitroderivaten (KONOWALOW, *Ж.* **26**, 86; **31**, 254; *C.* **1899** I, 1237): $C_6H_5.CH_2.CH_3 + HNO_3 = C_6H_5.CH(NO_2).CH_3 + H_2O$. Hierbei erfolgt der Eintritt von NO_2 am schwersten in CH_3, am leichtesten in $CHRR_1$. Die in der Seitenkette nitrirten, primären oder secundären Nitroderivate lösen sich leicht in conc. Alkalien. Die so entstehenden Alkalisalze sind als Salze der *Isonitro-Verbindungen* $R.CH:NO_2H$ bezw. $RR^1C:NO_2H$ (vgl. Spl. Bd. I, S. 59) aufzufassen. Zerlegt man sie durch Kohlensäure, so entsteht der ursprüngliche Nitrokörper. Zerlegt man sie aber unter Vermeidung von Erwärmung durch überschüssige Mineralsäure, so erhält man die sehr labilen Isonitrokörper, welche im Gegensatz zu den echten Nitrokörpern sich leicht in Soda lösen und sich mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung färben; sie gehen beim Aufbewahren für sich oder in Lösung in die echten Nitrokörper über (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **29**, 699, 2251; KONOWALOW, *B.* **29**, 2193; HOLLEMAN, *R.* **14**, 121; **15**, 356, 365). Die

phenylirten Nitroverbindungen (Phenylnitromethan, Diphenylnitromethan u. s. w.) geben mit alkoholischem Ammoniak und Piperidin leicht Salze (im Gegensatz zu den Nitroverbindungen der Fettreihe) (K., *Ж.* **32**, 73; *C.* **1900** I, 1092). Brom bewirkt in einer alkalischen Lösung eines Nitrokörpers $C_6H_5.CH(NO_2).R$ die Bildung eines $1^1,1^1$-Bromnitroderivates $C_6H_5.CBr(NO_2).R$. Von Zinn und Salzsäure werden die secundären Nitroderivate in Basen umgewandelt, aber mit Zinkstaub und Kalilauge entstehen daneben ansehnliche Mengen von Ketonen.

Die o-Nitroderivate werden beim Erhitzen mit arsenigsauren Alkalien nicht reducirt (LOESNER, *J. pr.* [2] **50**, 564). (*Unterschied und Trennung der o- von den m- und p-Nitroderivaten*). Nur o- und p-Nitroderivate (nicht aber m-Nitroderivate) der Homologen des Benzols reagiren in Gegenwart von C_2H_5ONa mit Oxaläther unter Bildung von Ketonsäureester: $C_6H_4(NO_2).CH_3 + C_2O_2(OC_2H_5)_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$ (REISSERT, *B.* **30**, 1030).

Dinitroderivate destilliren meist nicht unzersetzt und verflüchtigen sich schwer mit Wasserdämpfen. Dinitroderivate und höher nitrirte Derivate des Benzols zerfallen beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 250° in salpetrige Säure und entsprechende Chlorderivate. Im p-Dinitrobenzol wird durch Einwirkung von Natriumalkoholaten bei 0° leichter eine Nitrogruppe durch Alkoxyl ersetzt, als im o-Dinitrobenzol. m-Dinitrobenzol bleibt unverändert (LOBRY DE BRUYN, STEGER, *R.* **18**, 9, 13, 41). Natriumäthylat reagirt schneller als Natriummethylat.

Durch *Reduction* mit Zinkstaub und Wasser oder verdünntem Alkohol — besonders in Gegenwart von Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink und ähnlichen Salzen — gehen die Nitrokörper in Arylhydroxylamine, z. B. ($C_6H_5.NH.OH$), über (BAMBERGER, *B.* **27**, 1348, 1548; WOHL, *B.* **27**, 1432). Diese Art der Reduction kann auch mit amalgamirtem Aluminium (vgl. H. WISLICENUS, KAUFMANN, *B.* **28**, 1326; W., *B.* **29**, 494; *J. pr.* [2] **54**, 18; B., KNECHT, *B.* **29**, 863) bewirkt werden. Arsenige Säure in alkalischer Lösung reducirt Nitrokörper, welche nicht in der Orthostellung substituirt sind, zu Azoxykörpern (LÖSNER, D.R.P. 77563; *Frdl.* **IV**, 42). Durch *elektrolytische Reduction* in wässerigem Alkohol bei Siedehitze unter Zusatz von Natriumacetat entstehen bei passender Stromdichte Azoxy-, Azo- und Hydrazo-Körper (ELBS, KOPP, *C.* **1898** II, 775; E., *Z. El. Ch.* **7**, 133, 141). Durch elektrolytische Reduction in schwefelsaurer Lösung entstehen in Folge von Umlagerung der primär gebildeten Arylhydroxylamine p-Aminophenole bezw. deren Sulfosäuren (GATTERMANN, KOPPERT, *Ch. Z.* **1893**, 210; *B.* **26**, 2810; G., *B.* **26**, 1844; **27**, 1927; **29**, 3040; NOYES, CLÉMENT, *B.* **26**, 990; N., DORRANCE, *B.* **28**, 2349; E., *C.* **1896** I, 589). Vgl. über die elektrolytische Reduction ferner unter Nitrobenzol, S. 48.

Einige Nitroverbindungen addiren *Natrium-Hydroxyd oder -Alkoholat* unter Bildung von tiefrothen Salzen von Nitrosäuren, $R.N:O(OH)_2$ oder Nitroestersäuren, $R.N:O(OC_2H_5).OH$. Analog vermag sich KCN an die Nitrogruppe anzulagern (HANTZSCH, KISSEL, *B.* **32**, 3137; vgl. auch JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 199).

Aromatische Nitroderivate geben bei der *kryoskopischen* oder *ebullioskopischen Bestimmung in Ameisensäure* zu niedrige Werthe des Molekulargewichts (Dissociation?), wenn sie noch unsubstituirte „bewegliche" Kernwasserstoffatome enthalten (Trinitromesitylen also nicht). Wasserfreie Ameisensäure- (und auch Essigsäure)-Lösungen der aromatischen Polynitroderivate sind auch bei stärkerer Concentration vollkommen farblos. Auf Zusatz von Wasser färben sie sich intensiv gelb, wenn die betreffenden Polynitroderivate „bewegliche" Wasserstoffatome enthalten (BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 274, 393).

Abspaltung aromatisch gebundener Nitrogruppen bei Ringschlüssen: WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2686.

I. *Nitroderivate des Benzols C_6H_6 (*S. 80—91*).

1) *Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$ (*S. 80*). *B.* Durch Oxydation von Anilin mit Sulfomonopersäure (CARO, *Z. Ang.* **1898**, 845). Durch Einwirkung von $K_2Cr_2O_7$ auf Dinatriumphenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) in schwefelsaurer Lösung (SCHMIDT, *B.* **32**, 2918). Entsteht neben Azoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1334) durch Oxydation des Phenylhydroxylamins mittels des Luftsauerstoffs bei Gegenwart von Alkali (BAMBERGER, *B.* **33**, 118; B., BRADY, *B.* **33**, 273). Durch Oxydation von Nitrosobenzol (S. 44) mittels Luftsauerstoff oder mittels Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali (B., *B.* **33**, 119). Bei der Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol, neben viel Azoxybenzol und zahlreichen anderen Verbindungen (B., *B.* **33**, 1939). Durch Zersetzung der wässerigen Lösung von Benzoldiazoniumnitrat-Quecksilbernitrit mit Kupferpulver (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2551). — Schmelzp.: +3,6° (LINEBARGER, *Am.* **18**, 437); 5° (FRISWELL, *Soc.* **71**, 1011). Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck: TAMMANN, *W.* **66**, 491. Kp: 210,8° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1239). Kp_{760}: 209° (corr.). $D^{1,5}{}_4$: (fest) 1,3440. $D^{3,8}{}_4$: (flüssig)

1,2220. D^{13}_4: 1,2116. D^{28}_4: 1,1931 (FRISWELL). D^{25}: 1,2020 (LINEBARGER). D^4_4: 1,2193. D^{15}_{15}: 1,2093. D^{25}_{25}: 1,2020. D^{60}_{60}: 1,1836 (P.). D^{20}_4: 1,20328. Dispersion: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 646. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Der Dampf des Nitrobenzols hat eine Farbe, die der des verdünnten Chlors ähnlich ist und giebt im durchfallenden Licht kein Bandenspectrum (F.). Kryoskopisches Verhalten: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 36, 55; BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 274. Dielektricitätsconstante: LÖWE, *W.* **66**, 398; ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* **29**, 247; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 426. Elektrische Absorption: DRUDE. Magnetisches Drehungsvermögen: 9,36 bei 1° (PERKIN).

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 788. {Bei der Elektrolyse einer Lösung von Nitrobenzol in conc. Schwefelsäure entsteht} p-Aminophenol bezw. {p-Aminophenolsulfosäure} (GATTERMANN, *B.* **26**, 1844; D.R.P. 75260; *Frdl.* **III**, 53; NOYES, CLEMENT, *B.* **26**, 990). In alkoholisch-alkalischer Lösung liefert Nitrobenzol bei elektrolytischer Reduction mit einem Strom von constantem niedrigen Potential fast nur Azoxybenzol, daneben Spuren von Hydrazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1495) und Anilin, in alkoholisch-saurer Lösung Benzidin (Hptw. Bd. IV, S. 960) als Umlagerungsproduct des Hydrazobenzols und p-Aminophenol (Hptw. Bd. II, S. 715) als Umlagerungsproduct des Phenylhydroxylamins und durch weitere Reduction etwas Anilin (HABER, *C.* **1898** II, 25). Bei der elektrolytischen Reduction in ammoniakalisch-alkoholischer Salmiaklösung entsteht Phenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) (H., SCHMIDT, *Ph. Ch.* **32**, 271). Bei der Elektrolyse eines Gemisches aus Nitrobenzol und rauchender Salzsäure entstehen o- und p-Chloranilin (Hptw. Bd. II, S. 314) (LÖB, *B.* **29**, 1896). Bei der elektrolytischen Reduction in verdünnter Essigsäure entsteht Phenylhydroxylamin (H., *C.* **1898** II, 634). Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols in Gegenwart organischer Säuren vgl. auch: L., *C.* **1897** I, 1200. Nitrobenzol geht durch elektrolytische Reduction in alkoholisch-salzsaurer Lösung in Gegenwart von Formaldehyd bei höherer Spannung (5 Volt) in einen polymeren p-Anhydrohydroxylaminobenzylalkohol (Spl. zu Bd. II, S. 1063), bei niedrigerer Spannung (2,8—3,0 Volt) in Methylendi-p-Anhydroaminobenzylalkohol über (L., *C.* **1898** I, 987). Unter geeigneten Versuchsbedingungen lässt sich bei Gegenwart von Formaldehyd auch Anhydro-p-Aminobenzylalkohol als Reductionsproduct erhalten (L., *B.* **31**, 2037). Beim Kochen mit Wasser und Zinkstaub entsteht β-Phenylhydroxylamin. Lässt man Nitrobenzol mit fein vertheiltem Kali stehen oder erwärmt auf 60—70° (bei höherer Temperatur erfolgt stürmische Reaction), so entsteht reichlich — ohne Mitwirkung des Luftsauerstoffs — o-Nitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 678) (WOHL, *B.* **32**, 3486). Durch Einwirkung von Natrium auf in Aether oder Toluol gelöstes Nitrobenzol entsteht ein Gemisch von Na_2O und Dinatriumphenylhydroxylamin $C_6H_5.NNa_2O$ (SCHMIDT, *B.* **32**, 2911; vgl. L., *B.* **30**, 1572). Nitrirung unter verschiedenen Bedingungen: HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **19**, 79. Die Einwirkung von Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumäthylat liefert das Natriumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins (Spl. zu Bd. II, S. 453) (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **8** II, 29). Mit Benzol + Aluminiumchlorid entsteht p-Aminobiphenyl (Hptw. Bd. II, S. 633). Bei längerer Einwirkung von Zinkäthyl (Spl. Bd. I, S. 853) in Aether bleibt das Nitrobenzol zum grossen Theil unverändert; neben harzigen Producten entstehen in kleiner Menge Phenylhydroxylamin, Anilin, Aethylanilin, aber kein Diäthylanilin (LACHMAN, *Am.* **21**, 445; vgl. BEWAD, *Ж.* **32**, 533, *J. pr.* [2] **63**, 238).

2) ***Dinitrobenzol** $C_6H_4O_4N_2 = C_6H_4(NO_2)_2$ (*S. 81—82*). Relative Mengen der drei Isomeren bei der Nitrirung von Nitrobenzol, Reactionsgeschwindigkeit der Nitrirung, sowie Analyse der drei Isomeren neben einander: HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **19**, 79.

a) ****o-Dinitrobenzol*** (*S. 81*). *B.* Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Wismuthtriphenyl (Hptw. Bd. IV, S. 1698) (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2844). — *Darst.* aus den Rückständen von der Bereitung des m-Dinitrobenzols s. auch: LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 106. — Schmelzp.: 116,5°. Kp_{18}: 181,7°. Kp_{96}: 231,1°. Kp_{311}: 276,5°. $Kp_{773,5}$: 319°. D^{18}: 1,59 (L.). 100 Thle. Wasser lösen bei Siedehitze 0,38 Thl., 100 Thle. Holzgeist bei 20,5° 3,3 Thle., 100 Thle. $CHCl_3$ bei 17,6° 27,1 Thle., 100 Thle. Benzol bei 18,2° 5,66 Thle. — Beim Erhitzen mit Natriummethylat entstehen o-Nitroanisol (Hptw. Bd. II, S. 679) und $NaNO_2$ (L., *R.* **2**, 236; **13**, 124). Geschwindigkeit der Einwirkung von Natriummethylat und Natriumäthylat: STEGER, *R.* **18**, 20; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser: L., ST., *R.* **18**, 41. o-Dinitrobenzol reagirt mit primären oder secundären Aminen bei 100° glatt und rasch unter Bildung von alkylirten o-Nitranilinen (BETTENHAUSEN-MARQUARDT, SCHULZ, D.R.P. 72253; *Frdl.* **III**, 46). Beim Erhitzen im Chlorstrom auf 210° entsteht o-Dichlorbenzol (S. 25). Beim Erhitzen mit Brom auf 180° entsteht o-$C_6H_4Br(NO_2)$ (S. 51). Mit Jod entsteht bei 300° o-$C_6H_4J(NO_2)$ (S. 53). Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 260° entsteht o-Dichlorbenzol (LOBRY, LEENT, *R.* **15**, 86). Analog wirkt conc. Bromwasserstoffsäure.

*S. 81, Z. 13 v. u. statt: „B. **28**“ lies: „B. **24**“.*

b) ***m-Dinitrobenzol*** (*S. 81*). Schmelzp.: 89,72° (L. DE B.). Kp_{33}: 188°. Kp_{108}: 222,4°. Kp_{420}: 275,2°. $Kp_{770,5}$: 302,8° (L.). Magnetisches Drehungsvermögen: 9,65 bei 17,1° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1181). 100 Thle. $CHCl_3$ lösen bei 17,6° 32,4 Thle., 100 Thle. Benzol bei 18,2° 39,45 Thle. (L., *R.* **13**, 116). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 274. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **23**, 291. — Bei 7-stdg. Kochen mit Natronlauge von 10% entsteht Ammoniak, salpetrige Säure, Oxalsäure und m-Dinitroazoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1336) (L.). Auch alkoholische Natronlauge erzeugt m-Dinitroazoxybenzol. Eine gesättigte Lösung von Ammoniak in Holzgeist ist selbst bei 250° ohne Wirkung. Beim Erhitzen im Chlorstrom auf 210° entstehen m-$C_6H_4Cl_2$ (S. 25) und m-$C_6H_4Cl(NO_2)$ (S. 50), beim Chloriren in der Wärme in Gegenwart eines Chlorüberträgers symmetrisches 5-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) (Actien-Ges. f. Anilinf. D.R.P. 108165; *C.* **1900** I, 1115). Brom wirkt erst bei 230° ein und erzeugt m-$C_6H_4Br(NO_2)$ (S. 51). Mit Jod entsteht bei 330° m-$C_6H_4J(NO_2)$ (S. 53). Mit conc. Salzsäure entstehen bei 260° m-Dichlorbenzol und Trichlorbenzol (L. DE BRUYN, LEENT, *R.* **15**, 86). Beim Kochen mit Na_2SO_3-Lösung entsteht 3-Nitroanilinsulfonsäure(4) (Spl. zu Bd. II, S. 575). Zur Einwirkung von KCN s. auch: HODGKINSON, HOPE, *Chem. N.* **80**, 210. Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 195° entsteht ein indulinähnliches Condensationsproduct, welches durch Verschmelzen mit p-Phenylendiamin und Benzoësäure einen wasserlöslichen Farbstoff liefert (GLENCK u. Co. D.R.P. 79983; *Frdl.* **IV**, 448).

S. 82, Z. 1 v. o. statt: „$0,0_5613\,(t-89,1^0)$" lies: „$0,0_5613\,(t-89,1^0)^2$".

c) ***p-Dinitrobenzol*** (*S. 82*). *B.* Durch Einwirkung von N_2O_4 in ätherischer Lösung auf Chinondioxim (Hptw. Bd. III, S. 331) (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **30** I, 533). — *Darst.* Man übergiesst im Kolben 50 g Chinondioxim allmählich mit 600 g Salpetersäure (D: 1,4) und erwärmt auf dem Wasserbade (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 111). — D^{18}: 1,625 (L.). Kp_{34}: 183,4°. Kp_{153}: 230,4°. Kp_{777}: 299° (L.). 100 Thle. Wasser lösen 0,18 Thl. bei Siedehitze; 100 Thle. $CHCl_3$ bei 17,6° 1,82 Thl., 100 Thle. Benzol bei 18,2° 2,56 Thle. (L., *R.* **13**, 116). Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Natronlauge von 5% in salpetrige Säure und p-Nitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 681). Mit alkoholischer Natronlauge entsteht p-Nitrophenoläthyläther. Geschwindigkeit der Einwirkung von Natriummethylat und Natriumäthylat: STEGER, *R.* **18**, 20; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser: L. DE B., ST., *R.* **18**, 41. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170° entsteht p-Nitranilin (Hptw. Bd. II, S. 318) und p-Nitrophenoläthyläther. Chlor wirkt erst bei 230° ein und erzeugt p-$C_6H_4Cl(NO_2)$ (S. 50). Brom wirkt selbst bei 240° langsam ein und liefert p-$C_6H_4Br(NO_2)$ (S. 52). Mit Jod entsteht bei 330° p-$C_6H_4J(NO_2)$ (Hptw. Bd. II, S. 89). Mit conc. Salzsäure entsteht bei 220° p-Dichlorbenzol (S. 25) (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* **15**, 86).

3) ***Trinitrobenzol** $C_6H_3O_6N_3 = C_6H_3(NO_2)_3$ (*S. 82*).

S. 82, Z. 31 v. u. statt: „längerem Kochen" lies: „fünftägigem Kochen".

b) ***1,3,5-Trinitrobenzol*** (*S. 82*). *B.* Je 60 g m-$C_6H_4(NO_2)_2$ (s. o.) werden mit 1 kg krystallisirter, rauchender Schwefelsäure und 500 g Salpetersäure (D: 1,52) 1 Tag auf 100° und 4 Tage lang auf 110° erhitzt ({HEPP, *A.* **215**, 345;} LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 149). Bei kurzem Erwärmen des Natriumsalzes des Nitromalonaldehyds (Spl. Bd. I, S. 486) mit 1 Mol.-Gew. Salzsäure (HILL, TORRAY, *B.* **28**, 2598) oder aus Nitromalonaldehyd durch Zersetzung in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (neben Ameisensäure) (H., T., *Am.* **22**, 97). — *Darst.* Durch Erhitzen von 2,4,6-Trinitrobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1239) mit Wasser (Chem. Fabr. Griesheim, D.R.P. 77353; *Frdl.* **IV**, S. 34). — Hochgelbe Prismen (aus Salpetersäure). 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,04 Thl. (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* **14**, 152). 100 Thle. $CHCl_3$ oder Benzol lösen 6,1 Thle. Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* **13**, 296. Kryoskopisches und ebullioskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 274, 398. Beim Erhitzen mit kalt gesättigter Salzsäure auf 260° entstehen 1,3,5-Trichlorbenzol und Tetrachlorbenzol (S. 25) (L., L., *R.* **15**, 86). {Löst sich spurenweise in Kalilauge oder Ammoniak mit blutrother Farbe}, ohne dabei salpetrige Säure abzuspalten (V. MEYER, *B.* **29**, 849). Mit NH_3O + Kalilauge entsteht Dinitronitrosophenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) (SCHULTZE, *B.* **29**, 2287). Beim Kochen mit verdünnter Sodalösung entstehen 3,5,3',5'-Tetranitroazoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1336) und 3,5-Dinitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 686). Liefert beim Eintragen in ätherische Diazomethanlösung (Spl. Bd. I, S. 843) unter Entwickelung von Stickstoff eine Verbindung $C_{10}H_{11}O_6N_5$ (rhombische Tafeln aus Essigsäure; Schmelzp.: 194—195° unter Zersetzung; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Essigester, $CHCl_3$ und Aether, löslich in Alkohol, Benzol und Nitrobenzol), welche die LIEBERMANN'sche Reaction zeigt und von alkoholischer Kalilauge in salpetrige Säure und eine Base $C_{10}H_{10}O_4N_4$ (oder $C_{10}H_{12}O_4N_4$) zerlegt wird. Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Wasser in schimmernden Tafeln vom Schmelzp.: ca. 164—165°, wird von salpetriger Säure nicht angegriffen, von siedenden Alkalien unter Rothfärbung zersetzt (HEINKE, *B.* **31**, 1399).

Verbindung mit Kaliummethylat, dinitrobenzolnitromethylestersaures Kalium $C_6H_3O_6N_3 + KOCH_3 + \frac{1}{2}H_2O = (NO_2)_2C_6H_3.NO(OCH_3)OK + \frac{1}{2}H_2O$ (HANTZSCH, KISSEL, *B.* **32**, 3142). *B.* Durch Vermischen bei 20° von 10 g 1,3,5-Trinitrobenzol, gelöst in 225 ccm Methylalkohol (von 96%), mit 6 g Kalilauge (0,484 g KOH in 1 g) (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* **14**, 150). — Rothe Krystalle. Explodirt heftig beim Erhitzen. Die rothe Farbe bleibt auf Säurezusatz bestehen; die freie Säure lässt sich nicht isoliren (H., K.). Beim Behandeln mit Wasser werden KNO_2 und Tetranitroazoxybenzol gebildet. Säuren regeneriren Trinitrobenzol. Beim Kochen mit Holzgeist entstehen Dinitroanisol und KNO_2.

Verbindung mit Natriumamylat $C_6H_3O_6N_3 + (C_5H_{11}ONa)_3$. *B.* Aus Trinitrobenzol und Natriumamylat in Benzol (JACKSON, GAZZOLO, *Am.* **23**, 390). — Dunkelrothes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, CS_2 und Ligroïn.

Verbindung mit Natriumacetessigester $C_6H_3O_6N_3.(Na.C_6H_9O_3)_3$. Braunrother Niederschlag. Ziemlich beständig (J., G.).

Verbindung mit Natriummalonsäureester $C_6H_3O_6N_3.(Na.C_7N_{11}O_4)_3$. Braunes, amorphes Pulver, das sich allmählich zersetzt (J., G.).

Verbindung mit Blausäure, Trinitrobenzolcyanwasserstoffsäure $C_7H_4O_6N_4 = (NO_2)_2C_6H_3.NO(CN).OH$. *B.* Aus dem Kaliumsalz durch Säuren (HANTZSCH, KISSEL, *B.* **32**, 3144). — Rothe Nadeln aus Alkohol oder Aether. Zersetzt sich bei 175°. In Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich, in Alkalien violett löslich. Wird sowohl durch überschüssige Alkalien wie durch Säuren leicht unter Bildung von salpetriger Säure zersetzt. — Kaliumsalz (Trinitrobenzolcyankalium) $C_7H_3O_6N_4K$. Tiefviolette, krystallinische Masse, aus alkoholischer Trinitrobenzollösung und wässeriger KCN-Lösung bei — 5°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Verpufft in der Hitze. Wird von CO_2 nicht verändert.

4) *Chlornitrobenzol $C_6H_4Cl.NO_2$ (*S. 83*). a) ***o-Chlornitrobenzol*** (*S. 83*). *Darst.* Man versetzt die unter Umrühren auf 200 g Eis gegossene Lösung von 30 g o Nitranilin (Hptw. Bd. II, S. 318) in 150 ccm roher Salzsäure unter Umrühren mit der Lösung von 15 g $NaNO_2$ in 50 ccm Wasser und trägt diese Lösung in 15 g, mit Salzsäure befeuchtete, entfettete Kupferbronce (Kupferpulver) ein (ULLMANN, *B.* **29**, 1879). Reindarstellung aus dem Gemisch von o- und p-Nitrochlorbenzol durch abwechselnde fractionirte Destillation und fractionirte Krystallisation: Chem. Fabr. Griesheim, D.R.P. 97013; *C.* **1898** II, 238. — Kp_8: 119,0° und Kp_{753}: 245,5° (Ch. F. G.). Kp_{728}: 241,5° (corr.) (U.). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 396.

b) ***m-Chlornitrobenzol*** (*S. 83*). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106. Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI. Bei der Reduction mit Sn + Salzsäure entsteht neben m-Chloranilin (Hptw. Bd. II, S. 314) ein stickstofffreies Product (anscheinend 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol) (MONTAGNE, *R.* **19**, 51).

c) ***p-Chlornitrobenzol*** (*S. 83*). *B.* Aus p Chlorbenzoldiazoniumsulfat durch frisch bereitetes Kaliumcupronitrit in lebhafter Reaction (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2553). — *Darst.* Reindarstellung aus dem Gemisch von o- und p-Nitrochlorbenzol durch abwechselnde fractionirte Destillation und fractionirte Krystallisation: Chem. Fabr. Griesheim, D.R.P. 97013; *C.* **1898** II, 238. — Monokline Prismen: FELS, *Z. Kr.* **32**, 375). Kp_8: 113°. Kp_{753}: 238,5° (Ch. F. G.). D^{18}: 1,520 (F.). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106. Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 397. Bei der Elektrolyse der Lösung in Schwefelsäure entsteht p-Aminophenolsulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 838). Mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Na_2S (+ Alkohol) entstehen p-Nitrophenolnatrium (Hptw. Bd. II, S. 681), p-Nitroaminophenylsulfid (Spl. zu Bd. II, S. 805), p-Dichlorazoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1335), Dinitrophenylsulfid, Dinitrophenyldisulfid (Spl. zu Bd. II, S. 803 u. 816), Diaminophenylsulfid (Hptw. Bd. II, S. 803) und p-Chloranilin (Hptw. Bd. II, S. 314) (KEHRMANN, BAUER, *B.* **29**, 2362). Liefert beim Erhitzen mit schwefelsaurem Hydrazin und $ZnCl_2$ auf 185° 2,4-Dichloranilin (Hptw. Bd. II, S. 315) (HYDE, *B.* **32**, 1817).

5) *Chlordinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_2Cl$ (*S. 84*). c) ***(α)-4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol*** (*S. 84*). *Darst.* Man trägt allmählich Chlorbenzol (S. 25) in die Lösung von 2 Mol.-Gew. KNO_3 in Vitriolöl ein (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2457). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumbenzoat auf 180° Benzoësäure-2,4-Dinitrophenylester (Hptw. Bd. II, S. 1146); mit Acetamid entsteht bei 208—210° 2,4-Dinitranilin (Hptw. Bd. II, S. 319), in Gegenwart von Natriumacetat 2,4-Dinitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 684) (KYM, *B.* **32**, 3539).

d) ***5-Chlor-1,3-Dinitrobenzol*** (*S. 84*). *B.* Durch Chloriren des m-Dinitrobenzols (S. 49) in der Wärme und in Gegenwart eines Chlorüberträgers (Act.-Ges. f. Anilinf, D.R.P. 108165; *C.* **1900** I, 1115). — Schmelzp.: 59°.

c) ***2-Chlor-1,4-Dinitrobenzol.*** *B.* Aus Chlorchinondioxim durch verdünnte Salpetersäure (D: 1,25) (KEHRMANN, GRAB, *A.* **303**, 10). — Hellgelbe, leicht lösliche Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 60°. Unlöslich in Wasser.

6) ***2-Chlor-1,3,5-Trinitrobenzol, Pikrylchlorid** $C_6H_2O_6N_3Cl = C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (*S. 84*). *Darst.* Aus 25 g Pikrinsäure und 50 g Phosphorpentachlorid durch Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und vorsichtiges Mischen mit Eiswasser (JACKSON, GAZZOLO, *Am.* **23**, 384). Durch langsames Erhitzen einer Lösung von 1 Thl. 1,3-Dinitro-4-Chlorbenzol (S. 50) in 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (40% Anhydrid) mit einer Mischung von 4 Thln. Schwefelsäuremonohydrat und 3 Thln. starker Salpetersäure (Chem. Fabr. Griesheim, D.R.P. 78309; *Frdl.* **IV**, 35). — Aus Chloroform monokline Prismen. D^{20}: 1,797 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 384). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 275. — Wird durch Zinn und Salzsäure in symm. Triaminobenzol übergeführt (FLESCH, *M.* **18**, 760). Liefert mit Natriumalkoholaten rothe Verbindungen von der allgemeinen Formel: $(NO_2)_3C_6H_2(OR).RONa$, welche durch Säuren in Pikrinsäureester übergeführt werden (JACKSON, BOOS, *Am.* **20**, 444). Wirkt nicht auf die Natriumverbindungen des Glykolsäureäthylesters, des Milchsäureesters und des Salicylalkohols, reagirt aber mit den Natriumverbindungen von Salicylsäureester und Salicylaldehyd (PURGOTTI, *C.* **1897** I, 411). Vergleichende Untersuchung über die Verkettung (unter Chloraustausch) bezw. Association mit verschiedenen aromatischen Aminen: WEDEKIND, *B.* **33**, 426. Bildet mit α-Naphtylamin ein sehr labiles Additionsproduct (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 102). Wird von ätherischem Diazomethan in eine Verbindung $C_9H_8O_6N_5Cl$ (oder $C_9H_{10}O_6N_5Cl$) übergeführt, welche aus Essigsäure in hellgelben Nadeln vom Schmelzp.: 176—177° krystallisirt und in Alkohol, Benzol, Essigester und $CHCl_3$ löslich, in Wasser und Ligroïn unlöslich ist; alkoholische Salzsäure spaltet die Verbindung in salpetrige Säure und eine Base $C_9H_7O_4N_4Cl$ (oder $C_9H_9O_4N_4Cl$). Die Base krystallisirt aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp.: 179—180° und giebt mit Säuren und Basen Salze; ihre Acetylverbindung $C_9H_6O_4N_4Cl(COCH_3)$ scheidet sich aus Essigsäure in farblosen Nadeln vom Schmelzp.: 156—157° ab (HEINKE, *B.* **31**, 1399).

S. 85, Z. 16 v. o. statt: „m-Nitrobenzol" lies: „Nitrobenzol" und statt: „$SbCl_5$" lies: „$SbCl_3$".

S. 85, Z. 19 v. o. statt: „4-Chlor-4-Nitranilin" lies: „4-Chlor-2-Nitranilin".

8) ***Dichlordinitrobenzol** $C_6H_2O_4N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$ (*S. 85*). a) ****m-Dichlordinitrobenzol, 4,6-Dichlor-1,3-Dinitrobenzol*** (*S. 85*). *B.* {Beim Behandeln von m-Dichlorbenzol mit Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* **1875**, 323)}; vgl. NIETZKI, SCHEDLER, *B.* **30**, 1666. — Beide Cl-Atome sind ersetzbar durch basische Reste (NH_2, $NH.C_6H_5$); das erste leichter als das zweite.

10) ***Trichlordinitrobenzol** $C_6HO_4N_2Cl_3 = C_6HCl_3(NO_2)_2$ (*S. 85—86*). b) ****1,3,5-Trichlordinitrobenzol, 2,4,6-Trichlor-1,3-Dinitrobenzol*** (*S. 86*). Mit Natriumäthylat entsteht in der Kälte Chlordinitroresorcindiäthyläther und in der Hitze Dinitrophloroglucin-Di- und -Triäthyläther. Mit Natriummalonsäureester entsteht Dichlordinitrophenylmalonsäureester.

14) ***Bromnitrobenzol** $C_6H_4Br.NO_2$ (*S. 86*). a) ****o-Bromnitrobenzol*** (*S. 86*). *B.* Entsteht neben 2 Thln. p-$C_6H_4Br(NO_2)$ (COSTE, PARRY, *B.* **29**, 788) {beim Nitriren von Brombenzol (HÜBNER, ALSBERG, *A.* **156**, 316), bei —12° (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 196)}. Man trennt die beiden isomeren Verbindungen durch verdünnten Alkohol. — Man versetzt die auf 250 g Eis gegossene Lösung von 30 g o-Nitranilin (Hptw. Bd. II, S. 318) in 45 g Vitriolöl mit 15 g $NaNO_2$, gelöst in 50 ccm Wasser, trägt das Gemisch langsam in auf 40° erwärmte Cu_2Br_2-Lösung (dargestellt aus 27 g Kupfervitriol, gelöst in 200 g Wasser, + 75 g NaBr und 6,8 g „Kupferbronce") ein und kocht kurze Zeit (ULLMANN, *B.* **29**, 1880). — *Darst.*: DOBBIE, MARSDEN, *Soc.* **73**, 254. Das rohe, aus Brombenzol durch Salpetersäure (D: 1,5) erhaltene o-Bromnitrobenzol enthält auch 1,2,4-Bromdinitrobenzol, von welchem es sich durch Wasserdampfdestillation trennen lässt (BANDROWSKY, *C.* **1900** II, 848). — Kp_{734}: 260° (U.). Reagirt mit secundären aliphatischen Aminen sehr viel rascher als p-Bromnitrobenzol, während m-Bromnitrobenzol unter den gleichen Bedingungen gar nicht reagirt (MENSCHUTKIN, *B.* **30**, 2967; *Ж.* **29**, 619; NAGORNOW, *Ж.* **29**, 699; *C.* **1898** I, 886).

b) ****m-Bromnitrobenzol*** (*S. 86*). *Darst.*: 30 g Nitrobenzol (S. 47) werden mit 3 g Eisen am Rückflusskühler auf 120° erwärmt, langsam während 3/4 Stunden mit 60 g Brom versetzt und noch 3/4 Stunden erhitzt. Ausbeute: 61—85% der theoretischen (WHEELER, MAC FARLAND, *Am.* **19**, 366). — Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Bei der Elektrolyse der Lösung in Vitriolöl entsteht 2-Brom-4-Aminophenol.

c) ***p-Bromnitrobenzol*** (*S. 86*). *B.* Aus p-Brombenzoldiazoniumsulfat durch Zersetzung mit einem frisch bereiteten Gemisch aus Cuprocuprisulfit und $NaNO_2$-Lösung (Hantzsch, Blagden, *B.* **33**, 2553). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 126—127°. D^{22}: 1,934 (Fels, *Z. Kr.* **32**, 375). 100 ccm kalter Alkohol lösen 1,4 g; 100 ccm kalter, 50%iger Alkohol 0,1 g (Coste, Parry, *B.* **29**, 788) (Trennung von o-Bromnitrobenzol).
S. 86, Z. 2 v. u. statt: „1,4-Brom-2-Nitrobenzol" lies: „4-Brom-1,2-Dinitrobenzol".

16) *Dibromnitrobenzol $C_6H_3Br_2(NO_2)$ (*S. 87*). e) ***2,5-Dibromnitrobenzol*** (*S. 87*). Aus Aceton trikline Tafeln. Schmelzp.: 82—82,5° (Fels, *Z. Kr.* **32**, 377).

17) *Dibromdinitrobenzol $C_6H_2O_4N_2Br_2 = C_6H_2Br_2(NO_2)_2$ (*S. 87—88*).
e) *Die im Hptw. an dieser Stelle als (α)-1,4-Dibromdinitrobenzol bezeichnete Verbindung von Austen (B. 9, 621) ist als* ***3,6-Dibrom-1,2-Dinitrobenzol*** *erkannt worden* (Calhane, Wheeler, *Am.* **22**, 449). Aus CS_2 monokline Prismen. Schmelzp.: 160°. D^{22}: 2,504 (Fels, *Z. Kr.* **32**, 395). Giebt bei Reduction und Entfernung des Broms durch Natriumamalgam o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 553).

18) *Tribromnitrobenzol $C_6H_2Br_3.NO_2$ (*S. 88*). b) ***3,4,5-Tribromnitrobenzol*** (*S. 88*). *B.* Aus 2,6-Dibrom-4-Nitranilin (Hptw. Bd. II, S. 322) durch Diazotiren und Umsetzen mit Kupferbromür (Claus, Wallbaum, *J. pr.* [2] **56**, 62).
c) ***2,3,5-Tribromnitrobenzol*** (*S. 88*). *B.* Aus 2,4-Dibrom-6-Nitranilin (Hptw. Bd. II, S. 322) über die Diazoverbindung durch Zersetzung mit Kupferbromürlösung (Cl., W., *J. pr.* [2] **56**, 58). — Nädelchen. Schmelzp.: 81° (Körner's Angabe, Schmelzp.: 119° ist nach den Verfassern irrig). Flüchtig mit Wasserdämpfen. Reducirbar zu 2,3,5-Tribromanilin (Spl. zu Bd. II, S. 317).
d) ***2,4,5-Tribromnitrobenzol*** (*S. 88*). Liefert bei der Reduction mit Sn + Salzsäure 2,4,5-Tribromanilin (Spl. zu Bd. II, S. 317).
e) ***2,4,6-Tribromnitrobenzol*** (*S. 88*). *B.* Aus Tribrombenzoldiazoniumsulfat und frischem Kaliumcupronitrit. Ausbeute: 65% (Hantzsch, Blagden, *B.* **33**, 2553).

19) *Tribromdinitrobenzol $C_6HO_4N_2Br_3 = C_6HBr_3(NO_2)_2$ (*S. 88*).
a) *Die im Hptw. an dieser Stelle als 2,3,5-Tribrom-1,4-Dinitrobenzol(?) bezeichnete Verbindung ist als* ***2,4,5-Tribrom-1,3-Dinitrobenzol*** *erkannt worden* (Jackson, Gallivan, *B.* **28**, 190). Mit Sn + Salzsäure entsteht 5-Brom-m-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 569). Mit Anilin entsteht Bromdinitrodianilinobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 572), mit Natriumäthylat Tribromnitrophenetol (Spl. zu Bd. II, S. 699) (J., G., *Am.* **20**, 188).
b) ***2,4,6-Tribrom-1,3-Dinitrobenzol*** (*S. 88*). *Darst.*: Jackson, Koch, *Am.* **21**, 518. — Bei längerem Kochen mit Sodalösung entsteht Dibromdinitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 699). Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Tribromphenylendiamin übergeführt (Hptw. Bd. IV, S. 569). Mit Sn + Salzsäure entsteht nur m-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 568). Liefert mit Natriumäthylat bei 70° Bromdinitroresorcindiäthyläther (Schmelzp.: 92°), geringe Mengen des isomeren Aethers vom Schmelzp.: 184° (Hptw. Bd. II, S. 927 u. Spl. dazu), und Dinitroresorcindiäthyläther (Schmelzp.: 133°) (Hptw. Bd. II, S. 925 u. Spl. dazu), neben theerigen Producten; in der Kälte: Dinitrophloroglucintriäthyläther (Spl. zu Bd. II, S. 1021), Bromdinitroresorcindiäthyläther (vom Schmelzp.: 184° sowie vom Schmelzp.: 92°), Dinitroresorcinmonoäthyläther (Schmelzp.: 77°) und 2,4,6-Tribromnitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 699) (J., K., *Am.* **21**, 510—528).

20) *Tribromtrinitrobenzol $C_6O_6N_3Br_3 = C_6Br_3(NO_2)_3$ (*S. 88*). {Natriumäthylat erzeugt in der Kälte Tribromresorcindiäthyläther} und namentlich in Gegenwart von Benzol Trinitrophloroglucintriäthyläther (Hptw. Bd. II, S. 1022). Bei längerem Kochen mit Sodalösung entstehen Trinitrophloroglucin und Tribromdinitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 699).

21) *Tetrabromnitrobenzol $C_6HBr_4(NO_2)$ (*S. 89*). b) ***2,3,4,5-Tetrabromnitrobenzol.*** *B.* Aus 2,3,6-Tribrom-4-Nitranilin oder 4,5,6-Tribrom-2-Nitranilin (Hptw. Bd. II, S. 322 u. Spl. dazu) über die Diazoverbindungen durch Zersetzung mit Kupferbromür (Claus, Wallbaum, *J. pr.* [2] **56**, 55). — Krystallnädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 107°. Reducirbar zu 2,3,4,5-Tetrabromanilin (Spl. zu Bd. II, S. 317).
c) ***2,3,5,6-Tetrabromnitrobenzol.*** *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen auf 100° von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (S. 30) mit Salpetersäure (D: 1,5) (Cl., *J. pr.* [2] **51**, 412). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°.

22) *1,2,3,5-Tetrabromdinitrobenzol, 2,4,5,6-Tetrabromdinitrobenzol (*S. 89*). Bei längerem Stehen mit Natriumäthylat entsteht eine kleine Menge Tribromnitroresorcindiäthyläther (Hptw. Bd. II, S. 927) (Jackson, Calvert, *Am.* **18**, 311). Beim Behandeln mit Sn + Salzsäure entsteht 5-Brom-m-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 569).

23) *Pentabromnitrobenzol $C_6Br_5.NO_2$ (*S. 89*). *B.* Durch Eintragen von Pentabrombenzol (S. 30) in heisse, rothe, rauchende Salpetersäure (Jacobson, Löb, *B.* **33**, 705). —

Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 234—235° (corr.). Leicht löslich in Aether, Chloroform und CS_2, ziemlich in Eisessig und Ligroïn, schwer in Alkohol.

24) *Chlorbromnitrobenzol $C_6H_3O_2NClBr = C_6H_3ClBr(NO_2)$ (*S. 89*). e) ***4-Chlor-3-Bromnitrobenzol.*** *B.* Aus 3-Chlor-4-Brom-6-Nitranilin (Spl. zu Bd. II, S. 322) mittels salpetriger Säure (Wheeler, Valentine, *Am.* **22**, 274; vgl. auch *Am.* **22**, 272). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 60°.

24a) **2,4,6-Trichlor-5-Brom-1,3-Dinitrobenzol** $C_6O_4N_2Cl_3Br = C_6Cl_3Br(NO_2)_2$. *B.* Durch Salpetersäure (D: 1,52) und Schwefelsäure aus 1,3,5-Trichlor-2-Brombenzol (S. 31) (Jackson, Gazzolo, *Am.* **22**, 57). — Rhombische, gelbliche Tafeln. Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Ligroïn, schwer in Alkohol, leicht in Chloroform. Giebt mit Anilin Bromdinitrotrianilinobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1125), mit Natriumäthylat Bromdinitroresorcindiäthyläther (Hptw. Bd. II, S. 927 u. Spl. dazu) und andere Producte.

25) *Jodnitrobenzol $C_6H_4J(NO_2)$ (*S. 89*). a) ****o-Jodnitrobenzol*** (*S. 89*). *Darst.* Durch Eintröpfeln der aus 30 g o-Nitranilin (Hptw. Bd. II, S. 318), 45 g Vitriolöl, 250 g Eis und 15 g $NaNO_2$, wie beim o-Bromnitrobenzol (S. 51), bereiteten Lösung in die auf 40° erwärmte Lösung von 60 g KJ in 190 g Wasser (Ullmann, *B.* **29**, 1880). — Kp_{729}: 288—289° (U.).

b) ****m-Jodnitrobenzol*** (*S. 89*). *Darst.* Aus m-Nitranilin (Hptw. Bd. II, S. 318) durch Diazotiren in schwefelsaurer Lösung und Eingiessen der Diazolösung in eine siedende, wässerige Jodkaliumlösung. Der Rückstand der durch Schütteln mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung von freiem Jod befreiten ätherischen Auszüge wird im Vacuum destillirt (Jacobson, Fertsch, Heubach, *A.* **303**, 338).

26) *Joddinitrobenzol $C_6H_3O_4N_2J = C_6H_3J(NO_2)_2$ (*S. 90*). b) ****4-Jod-1,2-Dinitrobenzol.*** *Darst.* 150 g m-Jodnitrobenzol (s. o.) werden unter Kühlung mit einem Gemisch von je 750 g rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure übergossen und damit etwa 25 Minuten lang zum gelinden Sieden erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und aus Alkohol umkrystallisirt (J., F., H., *A.* **303**, 339).

27) ***2-Jod-1,3,5-Trinitrobenzol** $C_6H_2O_6N_3J = C_6H_2J(NO_2)_3$ (*S. 90*). Aus Benzol tetragonale Pyramiden. Schmelzp.: 164—165°. $D^{22,5}$: 2,285 (Fels, *Z. Kr.* **32**, 384).

31) *Jodosonitrobenzol $C_6H_4O_3NJ = C_6H_4(NO_2).JO$ (*S. 90*). b) ****m-Derivat*** (*S. 90*). Geht bei längerem Liegen in Jodonitrobenzol (Hptw. Bd. II, S. 90) und Jodnitrobenzol (s. o.) über (Willgerodt, *B.* **27**, 1827).

33a) **1,4-Dichlor-2-Jodnitrobenzol** $C_6H_2Cl_2J(NO_2)$. *B.* Beim Auflösen von 1,4-Dichlor-2-Jodbenzol (S. 36) in rauchender Salpetersäure (Herschmann, *B.* **27**, 768). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°.

34a) **Chlordijodnitrobenzol** $C_6H_2ClJ_2(NO_2)$. *B.* Durch Nitriren von Chlordijodbenzol (S. 36) (Istrati, *C.* **1897** I, 1161). — Schmelzp.: 94—95°.

38) **Dinitrosonitrobenzol** $C_6H_3O_4N_3 = C_6H_3(NO)_2.NO_2$. a) ***1,2-Dinitroso-3-Nitrobenzol.*** *B.* o-Dinitrosobenzol (S. 45) wird in kalter conc. Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung die berechnete Menge Salpeter, in conc. Schwefelsäure gelöst, zugegeben. Nach einiger Zeit wird in Wasser gegossen (Drost, *A.* **307**, 54). — Gelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn.

b) ***1,2-Dinitroso-4-Nitrobenzol.*** *B.* 2,4-Dinitrodiazobenzolimid wird auf 80° erwärmt (D., *A.* **307**, 65). — Glänzende, gelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Benzolhaltige Tafeln aus Benzollösung. Schmelzp.: 72°.

39) **Dinitrosodinitrobenzol** $C_6H_2O_6N_4 = C_6H_2(NO)_2(NO_2)_2$. a) ***1,2-Dinitroso-3,5-Dinitrobenzol.*** *B.* o-Dinitrosobenzol (S. 45) wird in 12 Thln. conc. Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung für je 1 g Substanz 1,5 ccm Salpetersäure (D: 1,52), gemischt mit 4 ccm conc. Schwefelsäure, eingetragen, kurze Zeit auf 40° erwärmt und in Eiswasser gegossen (Drost, *A.* **307**, 55). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 172°. Benzolhaltige Tafeln aus Benzol. Vereinigt sich mit Anilin in Alkohol zu einem Anilid (s. u.), ohne Abspaltung von Wasserstoff. Liefert durch Reduction mit Sn + Salzsäure das 1,2,3,5-Tetraminobenzol. — Ammoniumsalz $C_6H(NO_2)_2(NO)_2.NH_4$. Rothbraunes Pulver. — Natriumsalz. Rothe Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Kaliumsalz $C_6H(NO_2)_2(NO)_2K + \frac{1}{2}H_2O$. Goldglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Silbersalz $C_6H(NO_2)_2(NO)_2Ag$. Rothes Pulver. — Alle Salze sind explosiv.

Anilid $C_{12}H_9O_6N_5 = C_6H(NO_2)_2(NOH)_2NHC_6H_5$? *B.* Aus den Componenten in alkoholischer Lösung (Drost, *A.* **307**, 58). — Rothes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in

allen Solventien. — Ammoniumsalz $C_{12}H_{12}O_6N_6$. Rothe Kryställchen. Leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz $C_{12}H_8O_6N_5K$. Rothe bis violette Blättchen. — Anilinverbindung des Anilids $C_{18}H_{16}O_6N_6$. (Aus Dinitrosodinitrobenzol und Anilin in Benzollösung.) Rothbraunes Pulver.

b) ***1,2-Dinitroso-4,5-Dinitrobenzol.*** *B.* Man trägt 1,2-Dinitroso-4-Nitrobenzol (S. 53) in Salpetersäure (D: 1,52) ein und fällt nach einiger Zeit mit Wasser (D., *A.* **307**, 66). — Kleine, hellgelbe Krystalle aus Salpetersäure. Schmelzp.: 172° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Bildet mit Alkalien keine Salze. Bildet mit Naphtalin ein gelbes Additionsproduct. Durch Einwirkung von Anilin entsteht, unter Wasserstoffabspaltung, die Verbindung $C_{18}H_{12}O_6N_6$ (s. u.), durch Reduction mit Sn + Salzsäure entsteht 1,2,4,5-Tetraaminobenzol.

Dianilid $C_{18}H_{12}O_6N_6$. *B.* Eine Lösung von 1,2-Dinitroso-4,5-Dinitrobenzol in Alkohol wird mit Anilin versetzt (D., *A.* **307**, 67). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol. Nicht löslich in Alkalien.

40) **1,2,3,4-Tetranitroso-5-Nitrobenzol** $C_6HO_6N_5 = C_6H(NO)_4.NO_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge durch Kochen von 1,2,3,4-Tetranitrosobenzol (S. 45) mit Salpetersäure (D: 1,52) (Nietzki, Geese, *B.* **32**, 506). — Gelbe Nadeln aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 158°.

2. *Nitroderivate des Toluols $C_6H_5.CH_3$ (*S. 91—98*).

1) *Nitrotoluol $C_7H_7O_2N$ (*S. 91—92*). a) ****o-Nitrotoluol*** $C_6H_4(NO_2).CH_3$ (*S. 91*). *B.* Lässt sich aus einem Gemisch mit p-Nitrotoluol durch Erhitzen mit arsenigsauren Salzen abscheiden, wobei die p-Verbindung reducirt wird (Lösner, *J. pr.* [2] **50**, 567; D.R.P. 78002; *Frdl.* **IV**, 32); die Abscheidung aus dem Gemisch kann auch darauf gegründet werden, dass die p-Verbindung von Sulfiden und Hydrosulfiden der Alkalien und alkalischen Erden (Leblanc'sche Sodarückstände) rascher reducirt wird als die o-Verbindung (Clayton Aniline Comp., D.R.P. 92991; *Frdl.* **IV**, 32). — Schmelzp.: —14,8° (corr.) (Schneider, *Ph. Ch.* **19**, 157). Kp_{760}: 220,4° (Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 624). Kp: 225,7° (i. D.). D^4_4: 1,1742. D^{15}_{15}: 1,1643. D^{28}_{28}: 1,1572 (Perkin, *Soc.* **69**, 1239). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218. Absorptionsspectrum: Spring, *R.* **16**, 1. Dampfspannungscurve: Kahlbaum. Magnetisches Drehungsvermögen: 10,8 bei 18° (P.) Dielektricitätsconstante: Turner, *Ph. Ch.* **35**, 421. Bei der Elektrolyse der Lösung in Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure des 6-Aminokresols(3). Bei der Chlorirung entsteht neben o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) ausser anderen Nebenproducten o-Chlortoluol und o-Chlorbenzylchlorid (Kalle & Co., D.R.P. 110010; *C.* **1900 II**, 460). Bei längerem Stehen mit conc. alkoholischem oder wässerigem Kali entsteht Anthranilsäure (Hptw. Bd. II, S. 1245) nebst den entsprechenden Azo- und Azoxy-Benzoësäuren (Preuss, Binz, *Z. Ang.* **1900**, 385; D.R.P. 114839; *C.* **1900 II**, 1092). Liefert mit Salpetrigsäureestern und Natriumalkoholat o-Nitrobenzaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 46) (Höchster Farbwerke, D.R.P. 107095; *C.* **1900 I**, 886).

S. 91, Z. 13 v. u. statt: „Quantitative Bestimmung des o-Nitrotoluols" lies: „Quantitative Bestimmung des p-Nitrotoluols im o-Nitrotoluol".

b) ****m-Nitrotoluol*** (*S. 91*). Befreiung von beigemengter o- und p-Verbindung durch Ueberführung derselben in Nitrophenylbrenztraubensäuren vgl.: Reissert, *B.* **30**, 1047. Bei der Elektrolyse der Lösung in Vitriolöl entsteht 5-Aminokresol(2) (Gattermann, *B.* **27**, 1930). Elektrolytische Reduction zu Azotoluol u. s. w.: Rohde, *C.* **1899 I**, 422.

c) ****p-Nitrotoluol*** (*S. 92*). Kp_{760}: 237,7° (Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 624). D^{55}_{55}: 1,1392. D^{65}_{65}: 1,1358 (Perkin, *Soc.* **69**, 1239). Dampfspannungscurve: K. Magnetisches Drehungsvermögen 10,17 bei 54,3° (P.). Durch elektrolytische Oxydation in Essigsäure + Schwefelsäure entsteht p-Nitrobenzylalkohol (Elbs, *B.* **29** Ref., 1122). Bei der elektrolytischen Reduction in alkalischer Lösung geht p-Nitrotoluol quantitativ in p-Azotoluol über, in salzsaurer Lösung in p-Toluidin; bei Gegenwart von Formaldehyd bilden sich in salzsaurer Lösung p-Dimethyltoluidin und Dimethylenditoluidin (Löb, *C.* **1898 I**, 987). Bei der Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung entstehen p-Azoxy-, p-Azo-Toluol und eine schwarzbraune, an der Luft selbstentzündliche Natriumverbindung, bei deren Zersetzung mit Salzsäure sich Azoxydihydrostilben (s. u.) bildet (Schmidt, *B.* **32**, 2929). Durch Erhitzen mit Lösungen von Schwefel in Alkalien oder in rauchender Schwefelsäure erfolgt Umwandlung in p-Aminobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 18) bezw. dessen Sulfosäure (Geigy & Co., D.R.P. 86874; *Frdl.* **IV**, 136). p-Nitrotoluol liefert mit Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat das Oxim des p-Nitrobenzaldehyds (Hptw. Bd. III, S. 48) (Angeli, Angelico, *R. A. L.* [5] **8 II**, 32; vgl. D.R.P. 107095; *C.* **1900 I**, 886). Die Einwirkung von je 1 Aeq.-Gew. Natrium und Oxalester auf 1 Aeq.-Gew. p-Nitrotoluol in alkoholischer Lösung ergiebt p-Nitrophenylbrenztraubensäure; wendet

man dagegen nur $^1/_2$ Mol.-Gew. Oxalester an und arbeitet in absoluter ätherischer Lösung, so entsteht fast ausschliesslich p-Dinitrodibenzyl (REISSERT, *B.* **30**, 1047, 1053).

Die im Hptw. S. 92, Z. 29 v. u. als Toluylenazoxytoluol *aufgeführte Verbindung von Klinger* (*B. 16, 941*) *ist wahrscheinlich*

Azoxydihydrostilben $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\N\quad\quad N\end{matrix}>C_6H_4$ (?), with O bridging the two N. *B.* Durch Zerlegung der bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes p-Nitrotoluol entstehenden, schwarzbraunen, selbstentzündlichen Natriumverbindung mit Salzsäure (SCHMIDT, *B.* **32**, 2920).

d) ***1¹-Nitrotoluol, Phenylnitromethan*** (*S. 92*). *α*) ***Normale Nitroverbindung*** $C_6H_5.CH_2.NO_2$ (*S. 92*). *B.* Aus Toluol und Salpetersäure (D: 1,12) durch 48-stdg. Erhitzen bei 100° in geschlossenen Röhren; das reine Product wird aus dem Natriumsalz mittels CO_2 oder $B(OH)_3$ gewonnen (KONOWALOW, *B.* **28**, 1861; *Ж.* **31**, 254; *C.* **1899** I, 1239). Man übergiesst je 17 g $AgNO_2$ mit 12 g Benzylchlorid unter Abkühlen, lässt 1 Tag stehen, zieht mit Aether aus, verdunstet die über $CaCl_2$ entwässerte, ätherische Lösung und versetzt je 100 g des Rückstandes mit 100 ccm einer Lösung von 4 g Natrium in 100 g absolutem Holzgeist. Das gefällte Salz wird abgepresst, je 50 g desselben in Wasser gelöst, die Lösung ausgeäthert, dann mit 1 Mol.-Gew. Essigsäure versetzt und wieder mit Aether ausgeschüttelt (HOLLEMAN, *R.* **13**, 405). Beim Eintragen von $AgNO_2$ in eine, auf 0° abgekühlte, ätherische Lösung von Benzyljodid (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **29**, 700). Bei der Einwirkung von Nitromethan (Spl. Bd. I, S. 59) auf Diazobenzol in alkalischer Lösung, neben zahlreichen anderen Verbindungen (BAMBERGER, SCHMIDT, LEVINSTEIN, *B.* **33**, 2053). — Ueber die *Darst.* vgl.: VAN RAALTE, *R.* **18**, 383. — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedet bei 225—227°, dabei in H_2O, NO und Benzaldehyd zerfallend. Kp_{35}: 141—142° (unter geringer Zersetzung). D^0_0: 1,1756. D^{20}_0: 1,1598. Molekulares Brechungsvermögen: 36,61. n_D^{20}: 1,53230 (T.). Wird von Phenylisocyanat nicht verändert (H., SCH., *B.* **29**, 2254). Geht mit Alkalien in die Salze des Isophenylnitromethans (s. u.) über; aus dem Natriumsalze wird durch CO_2 Phenylnitromethan, durch verdünnte Salzsäure in der Kälte aber Isophenylnitromethan gefällt.

β) ***Iso-Phenylnitromethan*** $C_7H_7O_2N = C_6H_5.CH—N.OH$ (with O bridging C and N). *B.* Man stellt aus Phenylnitromethan das Natriumsalz dar und zersetzt dieses durch Salzsäure in der Kälte (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **29**, 700). Bei der Oxydation des Benzaldoxims (Hptw. Bd. III, S. 41) mit Sulfomonopersäure neben Benzhydroxamsäure (Hptw. Bd. II, S. 1195) und anderen Producten (BAMBERGER, *B.* **33**, 1781). — Kryställchen (aus absolutem Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 84° (rasch erhitzt) (H., SCH., *B.* **29**, 2251). Kryoskopisches Verhalten: H., SCH., *B.* **29**, 2264. Elektrische Leitfähigkeit: H., SCH., *B.* **29**, 2259. Leicht löslich in Sodalösung. Im Gegensatz zu dem indifferenten Phenylnitromethan giebt das Iso-Phenylnitromethan mit Ammoniak in wasserfreien Lösungsmitteln sofort eine Fällung des Ammoniumsalzes und reagirt heftig mit Phenylisocyanat und PCl_5 (H., VEIT, *B.* **32**, 620). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv rothbraun gefärbt. Geht beim Erwärmen in Aether oder Alkohol und auch schon beim Stehen mit Salzsäure in Phenylnitromethan über. Mit Aether und trockenem Salzsäuregas (oder Acetylchlorid) entsteht, namentlich beim Erwärmen, eine himmelblaue Färbung. Bei der Reduction mit Natriumamalgam oder Zinkstaub in alkalischer Lösung entsteht Benzaldoxim. — $Na.C_7H_6O_2N$. Pulver (HOLLEMAN, *R.* **13**, 405). Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes: H., SCH., *B.* **29**, 2254. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumsalz entsteht Benzhydroxamsäureacetat (Hptw. Bd. II, S. 1197) (VAN RAALTE, *R.* **18**, 383). Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht Dibenzhydroxamsäure (Hptw. Bd. II, S. 1206), durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid entstehen Bis-p-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure und p-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1237) (HOLLEMAN, *R.* **15**, 356). — $Cu(C_7H_6O_2N)_2$. Braunrother Niederschlag. Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Elektrische Leitfähigkeit: H., SCH., *B.* **29**, 2259.

2) ***Dinitrotoluol** $C_7H_6O_4N_2$ (*S. 92—93*). a) ****2,4-Dinitrotoluol*** $C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$ (*S. 92*). *B.* Beim Kochen von 2,4-Toluylendiamin (Hptw. Bd. II, S. 601) mit Na_2O_2-Lösung (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3085).

b) ****γ-3,4-Dinitrotoluol*** (*S. 93*). *B.* {Bei längerem Schütteln von m-Nitrotoluol mit Salpetersäure (D: 1,54) (BEILSTEIN, KUHLBERG),} neben 3,5-Dinitrotoluol (HÄUSSERMANN, GRELL, *B.* **27**, 2209). Aus 3-Nitro-p-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 483) durch Austausch von NH_2 gegen NO_2 (H., GR.). — Schmelzp.: 61°.

c) ****2,3-Dinitrotoluol*** (*S. 93*). *B.* Aus 3-Nitro-o-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 456) durch Austausch von NH_2 gegen NO_2 (GRELL, *B.* **28**, 2565).

d) ***2,6-Dinitrotoluol*** (*S. 93*). *Darst.* Man diazotirt 2,6-Dinitro-p-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 483) in eiskalter Schwefelsäurelösung und schüttet das Product rasch in kochenden Alkohol (HOLLEMAN, BOESEKEN, *R.* **16**, 427). — Schmelzp.: 66°.

f) ***2,5-Dinitrotoluol*** (*S. 93*). *B.* Aus 5-Nitro-o-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 456) durch Austausch von NH_2 gegen NO_2 (GRELL, *B.* **28**, 2565). Durch Einwirkung von N_2O_4 auf Toluchinondioxim (Hptw. Bd. III, S. 360) in ätherischer Lösung (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **30 I**, 534).

g) ***1¹,2-Dinitrotoluol, o-Nitrophenylnitromethan*** $C_6H_4(NO_2).CH_2(NO_2)$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen der ätherischen Lösung von 1 Mol.-Gew. o-Nitrobenzyljodid (Hptw. Bd. II, S. 98) mit 1 Mol.-Gew. $AgNO_2$ (HOLLEMAN, *R.* **15**, 367). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°.

h) ***1¹,3-Dinitrotoluol, m-Nitrophenylnitromethan*** $C_6H_4(NO_2).CH_2(NO_2)$. *B.* Beim Eintragen von Phenylnitromethan (S. 55) in Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 10° (LOBRY DE BRUYN, *R.* **14**, 123). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkalien. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht m-Nitrobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1231). — Salze (der Isoform): $C_7H_6O_4N_2.NH_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Verliert an der Luft alles Ammoniak. — $Na.C_7H_5O_4N_2$. Rothe Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — K.Ä. Rothe Nadeln.

i) ***1¹,4-Dinitrotoluol, p-Nitrophenylnitromethan*** $C_6H_4(NO_2).CH_2(NO_2)$. *B.* Bei eintägigem Kochen von p-Nitrobenzyljodid (Hptw. Bd. II, S. 98), gelöst in Aether, mit $AgNO_2$ (HOLLEMAN, *R.* **15**, 365). — *Darst.*: HANTZSCH, VEIT, *B.* **32**, 621. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. — Salze (der Isoform): Ammoniumsalz. Goldflimmernde Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 140° (H., V., *B.* **32**, 621). — $Na.C_7H_5O_4N_2$. Rothe, blättrig krystallinische Masse. Aus Wasser scheidet sich bei —10° ein grünes Hydrat aus, das an der Luft roth wird (H., V.). — $K.C_7H_5O_4N_2 + 2H_2O$. Glänzende, rothe Krystalle; färbt sich nach Verlust des Krystallwassers beim Erhitzen dunkel. Beim Behandeln des in Benzol vertheilten Kaliumsalzes mit Benzoylchlorid entsteht Benzoyl-p-Nitrobenzhydroxamsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1237) (HOLLEMAN).

3) *Trinitrotoluol $C_7H_5O_6N_3$ (*S. 93—94*). a) ***2,4,6-Trinitrotoluol*** $C_6H_2(NO_2)_3.CH_3$ (*S. 93*). *B.* Beim Kochen von Trinitrophenylessigsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1319) mit Wasser oder Alkohol (JACKSON, PHINNEY, *B.* **28**, 3067; *Am.* **21**, 431). — Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **23**, 294. Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9 I**, 274. Wird von ätherischem Diazomethan in eine Verbindung $C_{10}H_{11}O_6N_5$ (gelbliche Nadeln aus Essigsäure vom Schmelzp. 177°) übergeführt, welche dem isomeren Product aus symmetrischem Trinitrobenzol (S. 49) sehr ähnlich ist (HEINKE, *B.* **31**, 1399).

Verbindung mit Methylalkohol, Dinitrotoluolnitromethylestersäure $C_8H_9O_7N_3 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NO(OH)(OCH_3)$. *B.* Aus dem Kaliumsalz (s. u.) durch Salzsäure in wässerigem Methylalkohol bei —5° (HANTZSCH, KISSEL, *B.* **32**, 3140). — Dunkelrother Niederschlag. In Wasser, Aether und Benzol sehr wenig löslich, in Alkohol leichter. In trockenem Zustand und in Lösung ziemlich beständige, schwache Säure. Explodirt beim Erhitzen. — Kaliumsalz: Trinitrotoluol-Kaliummethylat $C_8H_8O_7N_3K.H_2O = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NO(OCH_3)OK + H_2O$. *B.* Aus den Componenten bei 0°; Ausfällung durch Aether. Dunkelviolette Krystalle. Verpufft beim Erhitzen. In Wasser unter starker Hydrolyse leicht löslich, in Alkohol schwer.

Acetylderivat der Dinitrotoluolnitromethylestersäure $C_{10}H_{11}O_8N_3 = C_7H_5(NO_2)_2.NO(OCH_3)O.COCH_3$. *B.* Durch Acetylchlorid aus der freien Säure (H., K.). — Mikrokrystallinisch. In Eisessig löslich, in Alkohol und Benzol fast unlöslich. Verpufft beim Erhitzen, wird durch Alkalien verseift.

3a) 2-Fluor-6-Nitrotoluol $C_7H_6O_2NFl = CH_3.C_6H_3Fl(NO_2)$. *B.* Aus 6-Nitro-o-Toluidin, (Hptw. Bd. II, S. 456) durch Austausch von NH_2 gegen Fluor (LOON, V. MEYER, *B.* **29**, 841). — Oel. Kp: 218°. D: 1,38.

3b) 1¹,1¹,1¹-Trifluor-3-Nitrotoluol $C_7H_4O_2NFl_3 = NO_2.C_6H_4.CFl_3$. *B.* Aus Trifluortoluol und rauchender Salpetersäure (SWARTS, *C.* **1898 II**, 26). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{768}: 201,5°. D^{15}: 1,43571. n: 1,47582. Kann durch Zinnchlorür zu dem entsprechenden Amin reducirt werden.

4) *Chlornitrotoluol $C_7H_6O_2NCl$ (*S. 94*). d) ***2-Chlor-6-Nitrotoluol*** (*S. 94*). *B.* Aus reinem o-Nitrotoluol (S. 54) durch Chloriren und Behandlung des Reactionsproductes mit Wasserdampf (JANSON, D.R.P. 107505; *C.* **1900 I**, 1110). — Kp: 236—238°.

S. 94, Z. 22 v. o. statt: „A. ***160****" lies: „A.* ***168****".*

f) **(s)-3,5-Chlornitrotoluol*** (*S. 94*). Schmelzp.: 61° (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**).

g) ***o-Nitrobenzylchlorid, 1¹-Chlor-2-Nitrotoluol** $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ (*S. 94*). Wird von salzsaurer Zinnchlorür-Lösung bei Anwendung der theoretischen Menge zu o-Benzylenimid reducirt (E. THIELE, WEIL, *B.* 28, 1650). Durch Reduction mit Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure entsteht o-Aminobenzyläthyläther. Bei der Reduction mit überschüssigem $SnCl_2$ in mit Salzsäure gesättigter wässeriger oder ätherischer Lösung und nachfolgender Behandlung mit H_2S entsteht Diaminobenzylsulfid; die nicht mit H_2S behandelte reducirte Lösung enthält weder Aminobenzylalkohol, noch Aminobenzylchlorid, beim Behandeln derselben mit Zinkstaub entsteht o-Toluidin (J. THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 112, 122). Bei der Einwirkung von Natriummethylat entsteht der o-Nitrobenzylmethyläther neben wenig Dinitrostilben, bei der Einwirkung von Natriumäthylat entsteht dagegen Dinitrostilben als Hauptproduct (TH., D., *A.* **305**, 103). Mit Benzol und $AlCl_3$ entstehen o-Nitrodiphenylmethan, eine bei 185—190° schmelzende Base und eine Base $C_{13}H_9ON$ (hell-eigelbe, glänzende Nädelchen, Schmelzp.: 169°) (FREUND, *M.* **17**, 395).

i) ***p-Nitrobenzylchlorid, 1¹-Chlor-4-Nitrotoluol** $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ (*S. 94*). p-Nitrobenzylchlorid liefert, mit der berechneten Menge Zinnchlorür (3 Mol-Gew.) reducirt, das Zinndoppelsalz des Benzylenimids; bei der Verwendung eines Ueberschusses an Zinnchlorür enthält die mit H_2S entzinnte Lösung p-Diaminobenzylsulfid; die reducirte Lösung enthält, bei Ueberschuss von $SnCl_2$, eine vielleicht vom Anhydroaminobenzylalkohol derivirende, durch Bicarbonat oder NaOH fällbare Zinnverbindung; bei weiterer Reduction derselben mittels Zinkstaubs entsteht p-Toluidin, bei der Oxydation mit Persulfat eine Zinnverbindung $C_7H_9O_2NSn$ (TH., D., *A.* **305**, 116). Giebt mit Zink und Salzsäure reducirt p-Toluidin (RUDOLPH, D.R.P. 34234; *Frdl.* I, 15). Liefert in siedendem Alkohol durch Natriumacetoxim Dinitrostilben (SCHRÖTER, PESCHKES, *B.* **33**, 1981). Einwirkung auf Amine in conc., alkoholischer Lösung vgl.: PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 61 ff. p-Nitrobenzylchlorid bildet mit primären, secundären und tertiären Aminen, sowie Phenolen bei Gegenwart oxydirender Mittel, Farbstoffe (GREIFF, D.R.P. 15120; *Frdl.* I, 49; LEMBACH, SCHLEICHER, D.R.P. 14945; *Frdl.* I, 48).

k) **2-Chlor-3-Nitrotoluol** $C_6H_3Cl(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-o-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 456) (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. 154). — Kp: 263°.

l) **4-Chlor-1¹-Nitrotoluol, p-Chlorphenylnitromethan** $C_6H_4Cl.CH_2.NO_2$. *B.* Durch Eintragen von Silbernitrit in die getrocknete ätherische Lösung von p-Chlorbenzyljodid (VAN RAALTE, *R.* **18**, 392, 399). Nach 24-stdg. Stehen wird es mittels einer 4%igen Lösung von $NaOCH_3$ in CH_3OH in die Natriumverbindung verwandelt. Aus der wässerigen Lösung derselben entsteht beim Durchleiten von CO_2 das normale Chlorphenylnitromethan, beim Fällen mit conc. Salzsäure dagegen Isochlorphenylnitromethan.

α) Normales p-Chlorphenylnitromethan $ClC_6H_4.CH_2.NO_2$. Wird bei gewöhnlicher Temperatur in Form eines Syrups, beim Abkühlen auf 0° direct in krystallisirtem Zustand erhalten. Schmelzp.: 33—34°. Löst sich nur langsam in Kalilauge; die wässerige Lösung reagirt neutral; die wässerig-methylalkoholische Lösung zeigt nur sehr geringes elektrisches Leitungsvermögen. Färbt sich nicht mit $FeCl_3$. Geht in wässerig-methylalkoholischer Lösung auf Zusatz von wässerig-methylalkoholischem Kali ziemlich schnell in die Isoform über.

β) Iso-p-Chlorphenylnitromethan. Schmelzp.: 64°. Verhält sich wie eine Säure, löst sich leicht in Na_2CO_3-Lösung, reagirt in wässeriger Lösung gegen Lackmus sauer, giebt mit $FeCl_3$ eine dunkle Färbung. Geht in festem Zustand, über Natronkalk aufbewahrt, langsam in die normale Form über. Leitet in wässerig-methylalkoholischer Lösung gut die Elektricität, geht aber schnell in die nichtleitende normale Form über. Liefert auf Zusatz von Ammoniak zur ätherischen Lösung sofort ein krystallisirtes Ammoniumsalz (kleine Platten, Schmelzp.: 118—119° unter Zersetzung). Die wässerige Lösung des Natriumsalzes reagirt neutral (VAN RAALTE, *R.* **18**, 399—407).

5) *Chlordinitrotoluol $C_7H_5O_4N_2Cl$ (*S. 94—95*). b) ***2-Chlor-3,5-Dinitrotoluol** $C_6H_2Cl(NO_2)_2.CH_3$ (*S. 94*). *B.* Aus 3,5-Dinitro-o-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 457) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (RABAUT, *Bl.* [3] **13**, 634 Anm.). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 45—46°.

e) **5-Chlor-2,4-Dinitrotoluol.** *B.* Durch Nitriren von m-Chlortoluol mit Salpeterschwefelsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2506). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 91°. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

f) **1¹-Chlor-2,4-Dinitrotoluol, 2,4-Dinitrobenzylchlorid** $C_6H_3(NO_2)_2.CH_2Cl$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 50 g p-Nitrobenzylchlorid (s. o.) in ein Gemisch aus 500 g Salpetersäure (D: 1,51) und 1500 g rauchender Schwefelsäure (KRASUSKY, *Ж.* **27**, 336). Entsteht auch beim Nitriren von o-Nitrobenzylchlorid (K.). — Gelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 32°. Wird von Zinn und Salzsäure zu 2,4-Toluylendiamin reducirt. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht Tetranitrostilben.

g) ***2-Chlor-?,6-Dinitrotoluol.*** *B.* Aus 2-Chlor-6-Nitrotoluol (S. 56) und Salpeterschwefelsäure (JANSON, D.R.P. 107505; *C.* **1900** I, 1110). — Schmelzp.: 106—107°.

6) *Dichlornitrotoluol $C_7H_5O_2NCl_2$ (*S. 95*). e) ***2,3-Dichlor-5-Nitrotoluol*** $C_6H_2Cl_2(NO_2).CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-5-Nitro-o-Toluidin (Spl. zu Bd. II, S. 457) (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**). — Nadeln. Schmelzp.: 83°.

S. 95, Z. 26 v. u. statt: „A. ***287*** *" lies: „A.* ***237*** *".*

9a) Difluorchlornitrotoluol $C_7H_4O_2NClFl_2 = NO_2.C_6H_4.CClFl_2$. *B.* Durch Nitrirung von Difluorchlortoluol (S. 27) mittels rauchender Salpetersäure bei 0° oder besser mittels eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid (neben m-Nitrobenzoësäure) (SWARTS, *C.* **1900** II, 667). — Flüssig. Kp: 230°. D^{15}: 1,4638. n^{21}: 1,5043. Unlöslich in Wasser. Wird von Wasser nur wenig, von Salpetersäure überhaupt nicht angegriffen.

9b) Dichlorfluornitrotoluol $C_7H_4O_2NCl_2Fl = NO_2.C_6H_4.CCl_2Fl$. *B.* Bei der Nitrirung von Dichlorfluortoluol (S. 27) mittels eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid (Sw., *C.* **1900** II, 668). — Flüssig. Kp: 260°. D^{18}: 1,408. Wird von Wasser nur wenig angegriffen, von siedender Salpetersäure (D: 1,5) in Nitrobenzoësäure verwandelt.

10) *Bromnitrotoluol $C_7H_6O_2NBr$ (*S. 95—96*). f) ***4-Brom-2-Nitrotoluol*** $C_6H_3Br(NO_2).CH_3$ (*S. 96*). Bei der Elektrolyse der Lösung in Vitriolöl entsteht 4-Brom-6-Aminokresol(3) (GATTERMANN, *B.* **27**, 1931).

g) ****4-Brom-3-Nitrotoluol*** $C_6H_3Br(NO_2).CH_3$ (*S. 96*). Bei der Elektrolyse der Lösung in Vitriolöl entsteht 4-Brom-5-Aminokresol(2) (G.).

k) ***4-Brom-1¹-Nitrotoluol, p-Bromphenylnitromethan.*** *α)* Normale Nitroverbindung $C_6H_4Br.CH_2.NO_2$. *B.* Aus p-Brombenzyljodid und $AgNO_2$ (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **29**, 2253); man trägt das Product in Natriummethylat ein und fällt durch CO_2. Iso-p-Bromphenylnitromethan (s. sub *β*) wandelt sich leicht, schon bei 12-stdg. Liegen, in p-Bromphenylnitromethan um (H., SCH.). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 60°. 100 g Wasser lösen bei 0° 0,008 g. Unlöslich in Soda, löslich in Natronlauge. Wird von Phenylcarbonimid nicht verändert. Aus der Lösung in Natronlauge wird durch CO_2 Bromphenylnitromethan gefällt, durch Salzsäure aber die Isonitroverbindung.

β) Isonitroverbindung $C_6H_4Br.CH—N.OH$ (CH und N über O verbrückt). *B.* Beim Fällen der Lösung des aus p-Brombenzyljodid und $AgNO_2$ dargestellten Natriumsalzes (s. sub *α*) durch Salzsäure (H., SCH., *B.* **29**, 2253). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 89—90°. Elektrische Leitfähigkeit: H., SCH., *B.* **29**, 2260. 100 g Wasser lösen bei 0° 0,056 g. Löslich in Soda und Natronlauge. Geht schon bei 12-stdg. Stehen in p-Bromphenylnitromethan über. Wird durch $FeCl_3$ braunroth gefärbt. Phenylcarbonimid wirkt wasserentziehend.

11) *Bromdinitrotoluol $C_7H_5O_4N_2Br$ (*S. 96*).

S. 96, Z. 21 v. u. statt: „3-Brom-2,4,6-Dinitrotoluol" lies: „3-Brom-2,4,?-Dinitrotoluol".

b) ***4-Brom-3,5-Dinitrotoluol.*** *B.* Bei anhaltendem Behandeln von 3,5-Dinitro-p-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 483) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,4) und $NaNO_2$ (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 7). Beim Behandeln von 4-Brom-3-Nitrotoluol (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,52) (J., I.). — Prismen (aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1,36). Schmelzp.: 118°. Giebt mit Natriumäthylat eine sehr unbeständige Blaufärbung (J., I., *Am.* **19**, 199, 205). Tauscht beim Behandeln mit Anilin, Ammoniak und Natronlauge leicht das Bromatom aus; wird aber von Natriummalonsäureester nicht angegriffen.

13) *Dibromnitrotoluol $C_7H_5O_2NBr_2$ (*S. 96—97*). n) ***1¹,1¹-Dibrom-2-Nitrotoluol, o-Nitrobenzylidenbromid*** $NO_2.C_6H_4.CHBr_2$. *B.* Bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung auf o-Nitrophenylbrenztraubensäure (Spl. zu Bd. II, S. 1642) (REISSERT, *B.* **30**, 1043). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 46°. Giebt beim Kochen mit Na_2CO_3-Lösung o-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 14).

S. 97, Z. 27 v. o. statt: „Bromdinitrotoluole" lies: „Dibromdinitrotoluole".

15) ***3,5-Dibromtrinitrotoluol** $C_7H_3O_6N_3Br_2 = C_6Br_2(NO_2)_3.CH_3$ (*S. 97*). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht 2,4,6-Triaminotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1129) (PALMER, BRENKEN, *B.* **29**, 1346).

18) *Chlorbromnitrotoluol $C_7H_5O_2NClBr$ (*S. 97*). d) ***2-Chlor-6-Nitrobenzylbromid*** $C_6H_3(Cl)(NO_2)(CH_2Br)$. *B.* Aus 2-Chlor-6-Nitrotoluol (S. 56) durch Einwirkung von Brom bei 160—180° (JANSON, D.R.P. 107501; *C.* **1900** I, 1086). — Krystalle. Schmelzp.: 51—51,5°.

21) *Jodnitrotoluol $C_7H_6O_2NJ$ (*S. 98*). a) *2-Jod-5-Nitrotoluol* $C_6H_3J(NO_2).CH_3$ (*S. 98*). *B.* Durch langsames Eintropfenlassen von o-Jodtoluol in Salpetersäure (D: 1,51) bei gewöhnlicher Temperatur und Stehenlassen der Flüssigkeit, bis ein Tropfen derselben in Wasser erstarrt (REVERDIN, *B.* 30, 3000).

Dichlorid $C_7H_6O_2NCl_2J = CH_3.C_6H_3(JCl_2).(NO_2)$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine gesättigte Lösung von 2-Jod-5-Nitrotoluol in Chloroform (MAC CRAE, *Soc.* 73, 693). — Schmelzp.: 102°. Löslich in Aether, Chloroform und Alkohol.

2-Jodoso-5-Nitrotoluol $C_7H_6O_3NJ = CH_3.C_6H_3(JO)(NO_2)$. Gelbliches, amorphes Pulver. Schmelzp.: 175°. In Alkohol schwer löslich (MAC CRAE, *Soc.* 73, 694). — Dinitrat $C_7H_6O_8N_3J = CH_3.C_6H_3(NO_2).J(NO_3)_2$. Schmelzp.: 150°. — Diacetat $C_{11}H_{12}O_6NJ = CH_3.C_6H_3(NO_2).J(OC_2H_3O)_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 135°.

c) *4-Jod-2-Nitrotoluol* $C_6H_3J(NO_2).CH_3$ (*S. 98*). *B.* Bei der Nitrirung von p-Jodtoluol, neben anderen Producten (REVERDIN, *B.* 30, 3001).

g) *2-Jod-4-Nitrotoluol* $C_6H_3J(NO_2).CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von KJ auf diazotirtes 4-Nitro-o-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 456) (R., *B.* 30, 3000). — Gelbliche Tafeln aus Alkohol und Ligroïn. Schmelzp.: 51°.

22a) Dijodnitrotoluol $C_7H_5O_2NJ_2 = C_6H_2J_2(NO_2).CH_3$. *B.* Neben anderen Producten bei der Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,51) auf p-Jodtoluol (R., *B.* 30, 3001). — Citronengelbe Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 112°.

23) *Bromjodnitrotoluol $C_7H_5O_2NBrJ$ (*S. 98*). c) *2-Brom-4-Jodnitrotoluol.* *B.* Beim Eingiessen von o-Brom-p-Jodtoluol (aus p-Jodtoluol und Brom) in eiskalte, rauchende Salpetersäure (HIRTZ, *B.* 29, 1405). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 92°.

23a) Brom-m-Joddinitrotoluol $C_7H_4O_4N_2BrJ$. *B.* Bei längerem Kochen von Brom-m-Jodtoluol (aus m-Jodtoluol und Brom) mit einem Gemisch aus 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. Vitriolöl (H., *B.* 29, 1406). — Hellgelbe Nädelchen (aus starker Essigsäure). Schmelzp.: ca. 139—141°.

26) Dinitrosonitrotoluol $C_7H_5O_4N_3 = C_6H_2(CH_3)(NO)_2.NO_2$. a) *3,4-Dinitroso-2- oder 6-Nitrotoluol.* *B.* Durch Nitriren von 3,4-Dinitrosotoluol (S. 46) (DROST, *A.* 313, 304). Man nitrirt 2-Nitro-4-Diazotoluolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1147) mit Salpetersäure (D: 1,51) und erhitzt das entstandene Dinitrodiazotoluolimid im Kochsalzbade (D.). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

b) *3,4-Dinitroso-5(?)-Nitrotoluol.* *B.* Durch Erhitzen des bei 97° schmelzenden Dinitro-p-Diazotoluolimids (Spl. zu Bd. IV, S. 1147) auf 100—110° (D., *A.* 313, 307). — Gelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Alkohol.

c) *2,3-Dinitroso-5-Nitrotoluol.* *B.* Durch Erhitzen des 3,5-Dinitro-2-Diazotoluolimids (Spl. zu Bd. IV, S. 1147) auf 100° (D., *A.* 313, 309). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

d) *2,3-Dinitroso-4(?)-Nitrotoluol.* *B.* Durch Nitriren von 2,3-Dinitrosotoluol (S. 46) mit Salpetersäure (D: 1,51) (D., *A.* 313, 310). — Braune Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 162°.

27) Dinitrosodinitrotoluol $C_7H_4O_6N_4 = C_6H(CH_3)(NO)_2(NO_2)_2$. a) *3,4-Dinitroso-2,6-Dinitrotoluol.* *B.* Durch Nitriren des 3,4-Dinitroso-2- oder 6-Nitrotoluols (s. o. Nr. 26a) (D., *A.* 313, 306). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 133° (Zersetzung).

b) *2,3-Dinitroso-4,6(?)-Dinitrotoluol.* *B.* Durch Nitriren des 2,3-Dinitroso-4(?)-Nitrotoluols (s. o. Nr. 26d) (D., A. 313, 311). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 122—123°.

3. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} (*S. 98—101*).

1) *Derivate des Aethylbenzols $C_6H_5.C_2H_5$ (*S. 98—99*). *Nitroäthylbenzol $C_8H_9O_2N$ (*S. 98*). * *o-Nitroäthylbenzol* $C_6H_4(NO_2).C_2H_5$ (*S. 98*). Giebt mit Amylnitrit und Natriumäthylat o-Nitroacetophenonoxim (Spl. zu Bd. III, S. 131) (Höchster Farbw. D.R.P. 109663; *C.* 1900 II, 458).

m-Nitroäthylbenzol $C_6H_4(NO_2).C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-Aminoäthylbenzol (Hptw. Bd. II, S. 537) und Isoamylnitrit (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 11, 211). — Flüssig. Kp: 242° bis 243°. D°: 1,1345.

1¹-Nitroäthylbenzol, α-Phenylnitroäthan $C_6H_5.CH(NO_2).CH_3$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen auf 107° von je 4 ccm Aethylbenzol (S. 18) mit 25 ccm Salpetersäure (D: 1,075) (KONOWALOW, *Ж.* 25, 514). Man schüttelt die ölige Schicht mit Kalilauge (1 Thl. KOH, 2 Thle. Wasser), saugt das gefällte Kaliumsalz ab, wäscht es mit Aether und zersetzt es in wässeriger Lösung durch H_2S. Zur völligen Reinigung destillirt man im Dampfstrom.

— Oel. Kp: 230—236° (nicht unzersetzt). Kp_{25}: ca. 135°. D^0: 1,1367. $D^{20}{}_0$: 1,1202. $D^{30}{}_0$: 1,1084. Mol. Brechungsvermögen: 41,379. Salpetrige Säure erzeugt Acetophenon (Hptw. Bd. III, S. 118). Brom wirkt in der Kälte auf freies Nitroäthylbenzol nicht ein. Das Kaliumsalz liefert dagegen mit Brom 1[1]-Brom-1[1]-Nitroäthylbenzol (s. u.). Wird von Zinkstaub + Kalilauge zu 1[1]-Aminoäthylbenzol (Hptw. Bd. II, S. 538) reducirt. Mit Zinn + Salzsäure entsteht fast nur Acetophenon. — Salze (der Isoform): $K.C_8H_8O_2N$. Glänzende Flitter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich an der Luft unter Bildung von KNO_2 und Acetophenon. — $Cu(C_8H_8O_2N)_2$. Amorpher, dunkelrosenrother Niederschlag.

2,4-Dinitro-1-Aethylbenzol $C_8H_8O_4N_2 = C_6H_3(NO_2)_2(C_2H_5)$. *B.* Durch Nitriren von Aethylbenzol (S. 18) bei 125—130° (Weisweiller, *M.* **21**, 40). — Oel. Kp_{13}: 167,5°. Geht durch Oxydation mit Salpetersäure in 2,4-Dinitrobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1238) über.

2,4,6-Trinitroäthylbenzol $C_8H_7O_6N_3 = C_6H_2(NO_2)_3(C_2H_5)$. *B.* Durch Nitriren von Aethylbenzol mit Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure bei 100° in guter Ausbeute oder aus 2,4-Dinitroäthylbenzol (W., *M.* **21**, 44). — Blättchen. Schmelzp.: 37°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Bei der Reduction mit Zinn + Salzsäure entsteht Diaminooxyäthylbenzol (Spl. zu Bd. II, S. 757).

1[1],1[1],1[2],1[2],1[2]-Pentachlor-4-Nitroäthylbenzol, p-Nitrophenylpentachloräthan $C_8H_4O_2NCl_5 = NO_2.C_6H_4.CCl_2.CCl_3$. *B.* Aus Phenylpentachloräthan (S. 28) durch rauchende Salpetersäure (Biltz, *A.* **296**, 272). — Monokline Nadeln (Deeke) aus Alkohol. Schmelzpunkt: 114°. Beständig gegen Oxydationsmittel.

1[1]-Brom-1[1]-Nitroäthylbenzol $C_8H_8O_2NBr = C_6H_5.CBr(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Kalium-1[1]-Nitroäthylbenzol (s. o.) mit Brom (Konowalow, *Ж.* **25**, 527). — Bleibt bei —15° flüssig. Zersetzt sich bei 150°. D^0: 1,5419. $D^{20}{}_0$: 1,5182. Mol. Brechungsvermögen: 49,10. Unlöslich in conc. Natronlauge.

2) *Derivate des **1,2-Dimethylbenzols** (*S. 99—100*). ***Nitroxylol** $C_8H_9O_2N$ (*S. 99*). c) ***1[1]-Nitroxylol, o-Tolylnitromethan*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.NO_2$. *B.* Durch Lösen von α-Nitro-o-Xylalphtalid (Spl. zu Bd. II, S. 1716) in Natronlauge und Fällen mit Oxalsäure (Goldberg, *B.* **33**, 2820). — Oel. Geht durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure unter Kühlung in krystallinisches o-Tolylisonitromethan über, das sich nach einiger Zeit wieder in die ölige n-Nitroverbindung umwandelt.

S. 99, Z. 21 v. u. statt: „bei 258 mm" lies: „bei 580 mm".

3) *Derivate des **1,3-Dimethylbenzols** (*S. 100—101*). ***Nitroxylol** $C_8H_9O_2N$ (*S. 100*). a) ****2-Nitroxylol*** $C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$ (*S. 100*). *B.* Man reducirt 2,4,6-Trinitro-m-Xylol (s. u.) mit Schwefelammonium zu dem entsprechenden Diamin und behandelt letzteres in siedender alkoholischer Lösung mit nitrosen Dämpfen (Miolati, Lotti, *G.* **27** I, 297; vgl. auch: v. Pechmann, Nold, *B.* **31**, 560 Anm.).

d) * ***1[1]-Nitroxylol, m-Tolylnitromethan*** $CH_2(NO_2).C_6H_4.CH_3$ (*S. 100*). *B.* Durch Nitrirung von m-Xylol (S. 18) mit verdünnter Salpetersäure in offenen oder geschlossenen Gefässen (Konowalow, *Ж.* **31**, 262; *C.* **1899** I, 1238). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{35}: 140° unter Zersetzung. $D^0{}_0$: 1,1370. $D^{20}{}_0$: 1,1197.

***2,4,6-Trinitroxylol** $C_8H_7O_6N_3 = C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$ (*S. 100*). *B.* Beim Behandeln von Tetrahydro-m-Xylol (S. 9) mit gekühler Salpeter-Schwefelsäure (Knoevenagel, *A.* **289**, 159). — Wird durch H_2S in Ammoniaklösung zu einem Monamin und einem Diamin reducirt (Miolati, Lotti, *G.* **27** I, 295).

*Chlornitroxylol $C_8H_8O_2NCl$ (*S. 100*). b) ***4-Chlor-5-Nitroxylol*** $(CH_3)_2C_6H_2Cl.NO_2$. *B.* Aus 5-Nitro-1,3,4-Xylidin (Hptw. Bd. II, S. 543) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (Klages, *B.* **29**, 311). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52°. Kp_{20}: 161°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

c) ***5-Chlor-2 (oder 6?)-Nitroxylol*** $(CH_3)_2C_6H_2Cl.NO_2$. *B.* Entsteht neben s-Chlortoluylsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1336) bei 24-stdg. Kochen von Dihydro-s-Chlorxylol (S. 13, Nr. 3, 4) mit Salpetersäure von 30% (Klages, Knoevenagel, *B.* **28**, 2045). — Krystalle. Schmelzp.: 48—49°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich.

4-Chlor-2,5-Dinitroxylol $C_8H_7O_4N_2Cl = (CH_3)_2C_6HCl(NO_2)_2$. *B.* Aus 2,5-Dinitro-1,3,4-Xylidin (Spl. zu Bd. II, S. 543) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (Kl., *B.* **29**, 313). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Kp: 290—291°. Kp_{27}: 178°.

5-Chlor-2,4,6-Trinitroxylol $C_8H_6O_6N_3Cl = (CH_3)_2C_6Cl(NO_2)_3$. *B.* Man trägt Dihydro-s-Chlorxylol (S. 13, Nr. 3, 4) in rauchende Salpetersäure ein, versetzt nach einiger Zeit mit einem Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. rauchender Schwefelsäure und kocht 1/2 Stunde lang (Kl., Kn., *B.* **28**, 2046). Beim Kochen von

1,3,5-Chlorxylol (S. 28) mit Salpeter-Schwefelsäure (KL., *B.* **29**, 311). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Schwer löslich. Wird durch alkoholische Kalilauge zersetzt. Mit Ammoniak entsteht 2,4,6-Trinitroxylidin (Schmelzp.: 206°), mit Anilin Phenylamino-2,4,6-Trinitroxylol (Spl. zu Bd. II, S. 545).

S. 100, Z. 21 v. u. statt: „$C_8H_7ClNO_2$" lies: „$C_8H_7Cl_2NO_2$".
S. 100, Z. 16 v. u. statt: „B. 23, 232" lies: „B. 23, 2321".

4,5-Dinitroso-2 (oder 6?)-Nitroxylol $C_8H_7O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO)_2(NO_2)$. *B.* Durch Erhitzen des Dinitrodiazo-m-Xylolimids vom Schmelzp.: 82° (*Spl.* zu Bd. IV, S. 1151) auf 110° (DROST, *A.* **313**, 313). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig.

4) ***Derivate des 1,4-Dimethylbenzols** $C_6H_4(CH_3)_2$ (*S. 101*). ***Nitroxylol** $C_8H_9O_2N$ (*S. 101*). a) ***2-Nitroxylol*** $C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$. Bei der Elektrolyse der Lösung in Vitriolöl entsteht 5-Amino-1,4-Xylenol(2) (Hptw. Bd. II, S. 760) (GATTERMANN, *B.* **27**, 1930).

b) ***p-Tolylnitromethan, 1¹-Nitroxylol*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.NO_2$. *B.* Aus p-Xylol (S. 19) und verdünnter Salpetersäure (KONOWALOW, *Ж.* **31**, 264; *C.* **1899** I, 1238). — Schmelzp.: 11—12°. Kp_{35}: 150—151° unter schwacher Zersetzung. D^{20}_0: 1,1234. n_D^{20}: 1,53106. — Salze (der Isoform): $K.C_8H_8O_2N$. Krystallschuppen. — $Cu(C_8H_8O_2N)_2$. Braunes Pulver, löslich in Aether und Benzol.

***2,3,6-Trinitroxylol** $C_8H_7O_6N_3 = C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$ (*S. 101*). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 396.

***2,5-Dibrom-3-Nitro-p-Xylol** (*S. 101, Z. 13 v. u.*) $C_8H_7O_2NBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2.NO_2$. *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade, unter Umrühren, von 10 g 2,5-Dibrom-p-Xylol (S. 33) mit einem Gemisch aus 3 Vol. rauchender Salpetersäure mit 1 Thl. Eisessig (AUWERS, BAUM, *B.* **29**, 2343). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Kp_{20}: 199°.

2,5-Dibrom-3,6-Dinitro-p-Xylol $C_8H_6O_4N_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen auf dem Wasserbade von 2,5 g Dibrom-p-Xylol (S. 33) mit rauchender Salpetersäure (A., B., *B.* **29**, 2343). — Nadeln (aus heissem Benzol). Schmelzp.: 255°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

4. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} (*S. 102—103*).

1) ***Derivate des Propylbenzols** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 102*). **1¹-Nitropropylbenzol** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5.CH(NO_2).CH_2.CH_3$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen auf 105—108° von 4 ccm Propylbenzol (S. 19) mit 25 ccm Salpetersäure (D: 1,075) (KONOWALOW, *Ж.* **25**, 530). Man stellt das Kaliumsalz dar und zersetzt dieses durch H_2S. — Oel. Kp: 245—246° (nicht unzersetzt). Kp_{25}: 141°. D^0: 1,1020. D^{24}_0: 1,0838. Mol. Brechungsvermögen: 45,90. Salpetrige Säure erzeugt Aethylphenylketon. Wird von Brom in der Kälte nicht verändert. Das Kaliumsalz liefert mit Brom 1¹-Brom-1¹-Nitropropylbenzol (s. u.). Beim Ansäuern der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung scheidet sich die gut krystallisirende, labile Modification aus (K., *B.* **29**, 2198). — Salze (der Isoform): $K.C_9H_{10}O_2N$. Prismen. — $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2$. Rothbrauner Niederschlag.

1¹-Brom-1¹-Nitropropylbenzol $C_9H_{10}O_2NBr = C_6H_5.CBr(NO_2).C_2H_5$. *B.* Aus Kalium-1¹-Nitropropylbenzol und Brom (K., *Ж.* **25**, 535). — Oel. Unlöslich in Kalilauge.

S. 102, Z. 3 v. o. statt: „$C_9H_9BrNO_2$" lies: „$C_9H_9Br_2NO_2$".

2) ***Derivate des Cumols (Isopropylbenzol)** $C_6H_5.CH(CH_3)_2$ (*S. 102*). ***Nitrocumol** $C_9H_{11}O_2N$ (*S. 102*). ***1¹-Nitromethoäthylbenzol, Phenyldimethylnitromethan*** $C_6H_5.C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei 8—9-stdg. Erhitzen im Rohr auf 105—107° von 4 ccm Isopropylbenzol (S 19) mit 25 ccm Salpetersäure (D: 1,075) (KONOWALOW, *Ж.* **26**, 69; *B.* **28**, 1856). — Oel. Kp: 224° (unter Zersetzung). Kp_{40}: 150—152°. Kp_{15}: 125—127°. D^0_0: 1,1176. D^{20}_0: 1,1025. Brechungscoefficient: K., *Ж.* **27**, 418. — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig entstehen Acetophenon und wenig 1¹-Aminomethoäthylbenzol.

6) ***Derivate des Pseudocumols (1,2,4-Trimethylbenzol)** $C_6H_3(CH_3)_3$ (*S. 102—103*). **3,6-Dinitropseudocumol** $C_9H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_3C_6H(NO_2)_2$. *B.* Man trägt unter Kühlung 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in eine Lösung von Dinitropseudocumidin in 2 Thln. Eisessig + 1 Thl. Vitriolöl ein und kocht die entstandene Diazoverbindung mit Alkohol (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* **27**, 1429). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°.

5-Chlor-3,6-Dinitropseudocumol $C_9H_9O_4N_2Cl = (CH_3)_3C_6Cl(NO_2)_2$. *B.* Man trägt unter Kühlung 1 Thl. 5-Chlorpseudocumol (Hptw. Bd. II, S. 53) in 3 Thle. HNO_3 (D: 1,48) ein, setzt 6 Thle. Vitriolöl unter Kühlung zu und lässt stehen (N., SCHN., *B.* **27**, 1427). — Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 205—206°. Wird bei längerem Kochen mit Anilin nicht zersetzt.

6-Chlor-3,5-Dinitropseudocumol $C_9H_9O_4N_2Cl = (CH_3)_3C_6Cl(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-1,2,4-Pseudocumylphosphinsäure(5) mit rauchender Salpetersäure (MICHAELIS, *A.* **294**, 15). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°.

S. 102, Z. 4 v. u. statt: „$C_9H_{12}BrN_2O_4$" *lies:* „$C_9H_9BrN_2O_4$".

7) *Derivate des Mesitylens, 1,3,5-Trimethylbenzols $C_6H_3(CH_3)_3$ (*S. 103*). *Nitromesitylen $C_9H_{11}O_2N$ (*S. 103*). a) * ***2-Nitromesitylen*** $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_3$ (*S. 103*). Verbrennungswärme: KONOWALOW, *B.* **29**, 2204; K., *Ж.* **31**, 273; *C.* **1899** I, 1239.

b) ***1¹-Nitromesitylen, m-Xylylnitromethan*** $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NO_2$. *α*) Echter Nitrokörper. *B.* Aus Mesitylen (S. 19) und verdünnter Salpetersäure (K., *Ж.* **31**, 266; *C.* **1899** I, 1238). Entsteht neben 2-Nitromesitylen aus Mesitylen und 1 Vol. rauchender Salpetersäure + 5 Vol. Eisessig beim Sieden (K., *B.* **28**, 1862; **29**, 2201). Beim Zersetzen des Natriumsalzes des Isonitrokörpers (s. u.) durch CO_2 (K., *B.* **29**, 2195). Der Isonitrokörper geht beim Erwärmen oder am Sonnenlicht in den echten Nitrokörper über. — Spiesse (aus Alkohol). Schmelzp.: 46,8°. Kp_{25}: 120—170° unter starker Zersetzung. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Verbrennungswärme: K., *B.* **29**, 2204. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Mesitylensäure u. s. w. Ueberschüssige, rauchende Salpetersäure erzeugt zwei Dinitroxylylnitromethane.

β) Isonitrokörper. *B.* Beim Fällen unter Kühlung der Lösung des echten Nitrokörpers in Sodalösung mit verdünnter Schwefelsäure (K., *B.* **29**, 2194). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: ca. 63° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Essigester und Soda, sehr wenig in Ligroïn. Nur in der Kälte längere Zeit beständig. Wandelt sich schon bei Zimmertemperatur, besonders schnell am Sonnenlicht oder beim Erhitzen theilweise in den echten Nitrokörper um. Aus der Lösung in Soda oder Kalilauge wird durch Schwefelsäure der Isonitrokörper, durch CO_2 der echte Nitrokörper gefällt.

*Dinitromesitylen $C_9H_{10}O_4N_2$ (*S. 103*). a) * ***2,4-Dinitromesitylen*** $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_3$ (*S. 103*). *Darst.* Man tröpfelt 20 ccm Mesitylen (S. 19) in 50 ccm rauchende Salpetersäure und kocht anhaltend (KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 213). — Ebullioskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 398). Verbrennungswärme: KONOWALOW, *B.* **29**, 2204; K., *Ж.* **31**, 273; *C.* **1899** I, 1239. Wird von Hydroxylamin nicht verändert (ANGELI, ANGELICO, *G.* **30** II, 282).

b) ***1¹,2-Dinitromesitylen*** $(CH_3)_2C_6H_2(NO_2).CH_2(NO_2)$. *B.* Aus 1 Thl. 1¹-Nitromesitylen (s. o.) und 5 Thln. Salpetersäure (D: 1,47) (K., *B.* **29**, 2202; *Ж.* **31**, 269; *C.* **1899** I, 1238). — Oktaëder (aus Benzol). Schmelzp.: 85,5—86°. Verbrennungswärme: K. Sehr leicht löslich in Alkalien mit orangerother Farbe. $KMnO_4$ oxydirt zu o-Nitromesitylensäure. Durch Reduction mit Natriumamalgam und 95%igem Alkohol entsteht s-Dimethyl-o-Aminobenzaldoxim, während bei Anwendung von käuflichem absolutem Alkohol neben diesem Oxim und Mesitylensäure zwei alkaliunlösliche Basen (Schmelzpunkte: 260° und 133—147,5°) entstehen (BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 338).

Base $(C_9H_{12}ON)_x$. *B.* Bei der Reduction von 1¹,2-Dinitromesitylen mittels Natriumamalgams und käuflichen absoluten Alkohols (neben anderen Producten) (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 356). — Weisse, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 260°.

*Trinitromesitylen $C_9H_9O_6N_3$ (*S. 103*). a) * ***2,4,6-Trinitromesitylen*** $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$ (*S. 103*). Seine farblosen Lösungen in Ameisensäure färben sich nicht auf Zusatz von Wasser. Seine alkoholischen Lösungen geben keine Färbung mit Kalilauge oder alkoholischem Ammoniak. Verhält sich im Gegensatz zu anderen aromatischen Nitroverbindungen kryoskopisch normal (BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 398). Lässt sich mittels der berechneten Menge Zinn + Salzsäure bei Gegenwart von Eisessig zu Triaminomesitylen reduciren (WEIDEL, WENZEL, *M.* **19**, 250).

b) ***1¹,2,4- oder 1¹,2,6-Trinitromesitylen*** $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2.CH_2(NO_2)$. *B.* Aus 1¹-Nitromesitylen oder 1¹,2-Dinitromesitylen (s. o.) durch Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,51) ohne Kühlung (KONOWALOW, *B.* **29**, 2202; *Ж.* **31**, 272; *C.* **1899** I, 1238). — Grobe Täfelchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 117,5—118,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Aether und Chloroform, löslich in Alkalien mit rother Farbe. Die Natriumverbindung giebt mit verdünnter Schwefelsäure keine Isonitroverbindung. $KMnO_4$ erzeugt eine, bei 209—211° unter Zersetzung schmelzende Dinitromesitylensäure $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2.CO_2H$.

5. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ (*S. 103—106*).

1) *Derivate des Isobutylbenzols $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 103*). *Nitroisobutylbenzol $C_{10}H_{13}O_2N$ (*S. 103*). b) ***1¹-Nitroisobutylbenzol*** $C_6H_5.CH(NO_2).CH(CH_3)_2$.

α) Echter Nitrokörper. *B.* Aus Isobutylbenzol (S. 20) und Salpetersäure (D: 1,075) bei 100° (Konowalow, *B.* **28**, 1858). — Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 244° (unter Zersetzung) Kp_{25}: 145—146°. Mol. Brechungsvermögen: 50,52. Beim Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure scheidet sich der Isonitrokörper aus. — $Na.C_{10}H_{12}O_2N$. Weniger löslich in Wasser als das Kaliumsalz. — $Cu(C_{10}H_{12}O_2N)_2$. Niederschlag. Löslich in Benzol.

β) Isonitrokörper. *B.* Beim Fällen der kalten, wässerigen Lösung von Natrium-1¹-Nitroisobutylbenzol mit kalter, verdünnter Schwefelsäure (K., *B.* **29**, 2197). — Krystalle. Schmelzp.: ca. 54° (unter Zersetzung). Nur in ätherischer Lösung und in der Kälte längere Zeit beständig. Löslich in Soda. Wandelt sich beim Liegen theilweise in den echten Nitrokörper um.

Bromnitroisobutylbenzol $C_{10}H_{12}O_2NBr$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1¹-Nitroisobutylbenzols und Brom (K.). — Oel. D^0_0: 1,4525. D^{20}_0: 1,4333. Mol. Brechungsvermögen: 57,538.

2) *Derivate des Tertiärbutylbenzols $C_6H_5.C(CH_3)_3$ (*S. 103*). *Nitrotertiärbutylbenzol $C_{10}H_{13}O_2N$ (*S. 103*). c) ***1²-Nitrodimethoäthylbenzol*** $C_6H_5.C(CH_3)_2.CH_2(NO_2)$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen auf 130° von 4 ccm Tertiärbutylbenzol (S. 20) mit 20 ccm Salpetersäure (D: 1,2) (Konowalow, *Ж.* **27**, 426). — Gelbes Oel. Kp_{15}: 141—143°. D^0_0: 1,0993. D^{20}_0: 1,0840. Mol. Brechungsvermögen: 50,565. Löslich in Alkalien.

Dinitrotertiärbutylbenzol $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $(CH_3)_3C.C_6H_3(NO_2)_2$. Gelbe Säulen. Schmelzp.: 61—62° (Baur, *B.* **27**, 1610). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Trinitrotertiärbutylbenzol $C_{10}H_{11}O_6N_3$ = $(CH_3)_3C.C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln (aus Alkohol (B.). Schmelzp.: 108—109°.

Dibrom-1²-Nitrodimethoäthylbenzol $C_{10}H_{11}O_2NBr_2$. *B.* Aus 1²-Nitrodimethoäthylbenzol (s. o.), Brom und Kalilauge (Konowalow, *Ж.* **27**, 427). — Grosse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 34—35°. Leicht löslich in Alkohol.

S. 104, Z. 8 v. o. statt: „$C_{10}H_{10}Br_2NO_4$“ lies: „$C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4$“.

4) *Derivate des m-Cymols $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ (*S. 104*). *Trinitrocymol $C_{10}H_{11}O_6N_3$ = $CH_3.C_6H(NO_2)_3.CH(CH_3)_2$ (*S. 104, Z. 15 v. o.*). *B.* Beim Behandeln von m-Menthen (S. 12) mit Salpeter-Schwefelsäure (Knoevenagel, *A.* **289**, 163).

5-Chlor-2,4,6-Trinitro-1,3-Cymol $C_{10}H_{10}O_6N_3Cl$ = $CH_3.C_6Cl(NO_2)_3.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Nitriren von 5-Chlor-1,3-Cymol (S. 29) (Gundlich, Kn., *B.* **29**, 170). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Sublimirt, dabei nach Moschus riechend. Leicht löslich in $CHCl_3$.

5) *Derivate des 1,4-Methylisopropylbenzols (p-Cymols) (*S. 104*). *Dinitrocymol $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.C_3H_7$ (*S. 104*). b) ***2,5-Dinitroderivat.*** *B.* Aus dem Nitrat des Nitrosodiazocymols (Spl. zu Bd. IV, S. 1534) durch Zersetzung in Aether (Oliveri-Tortorici, *G.* **30** I, 536). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 77—78°.

14) *Derivat des 1,2,4,5-Tetramethylbenzols $C_6H_2(CH_3)_4$ (*S. 106*). *Dinitrodurol $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$ (*S. 106*). *B.* Aus Durol (S. 21), Salpetersäure und viel überschüssiger, rauchender Schwefelsäure bei 15° (Cain, *B.* **28**, 967).

15) Derivat des Normalbutylbenzols $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. **1¹-Nitronormalbutylbenzol** $C_{10}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5.CH(NO_2).CH_2.C_2H_5$. *B.* Durch 2-tägiges Erhitzen von 4 ccm Normalbutylbenzol (S. 20) mit 20 ccm Salpetersäure (D: 1,075) bei 100° (Konowalow, *Ж.* **27**, 422). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 250—256° (unter Zersetzung). Kp_{25}: 151—152°. D^0_0: 1,0756. D^{20}_0: 1,0592. Mol. Brechungsvermögen: 50,33.

6. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$ (*S. 106*).

1) *Derivate des 1-Methyl-3-Dimethoäthylbenzols, m-Tertiärbutyltoluols $CH_3.C_6H_4.C(CH_3)_3$ (*S. 106*). *Nitrobutyltoluol $C_{11}H_{15}O_2N$ (*S. 106*). b) ***5-Nitroderivat*** $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(C_4H_9)$. *B.* Aus dem 3-Nitro-5-Tertiärbutyl-o-Toluidin durch Diazotiren und Kochen der Diazolösung mit Alkohol (Baur-Thurgau, *B.* **30**, 303). — Schmelzp.: 32°. Kp_{15}: 120°. Giebt beim energischen Nitriren kein nach Moschus riechendes Product, sondern ein Gemisch verschiedener Nitrocarbonsäuren.

*Dinitro-ψ-Butyltoluol $C_{11}H_{14}O_4N_2$ = $C_4H_9.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$ (*S. 106*). Nädelchen. Schmelzp.: 92° (Baur, **27**, 1624).

***2,4,6-Trinitro-ψ-Butyltoluol** (künstlicher Moschus) $C_{11}H_{13}O_6N_3$ = $C_4H_9.C_6H(NO_2)_3.CH_3$ (*S. 106*). {*B.* . . . . . (Baur)}, vgl. auch: D.R.P. 47599, 62362, 72998; *Frdl.* **II**, 555; **III**, 878, 880.

5-Chlor-2,4,6-Trinitrobutyltoluol $C_{11}H_{12}O_6N_3Cl$ = $C_4H_9.C_6Cl(NO_2)_3.CH_3$. *B.* Analog dem entsprechenden Bromderivat (S. 64) (Fabr. de Thann & Mulhouse, D.R.P.

86447; *Frdl.* **IV**, 1298). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 82°. Färbt sich am Licht gelb. Besitzt Moschusgeruch.

6-Bromnitrobutyltoluol $C_{11}H_{14}O_2NBr$. *B.* Beim Eintragen von 6-Brom-3-Tertiärbutyltoluol (erhalten durch Bromiren von Tertiärbutyltoluol [S. 21, Nr. 8]), gelöst in 2 Thln. Eisessig, in 4 Thle. rauchende Salpetersäure (BAUR, **27**, 1621). — Oel.

6-Bromdinitrobutyltoluol $C_{11}H_{13}Br(NO_2)_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von 6-Bromnitrobutyltoluol (s. o.) mit rauchender Salpetersäure auf 100° (B., *B.* **27**, 1622). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 107—108°.

6-Bromdinitrobutyltoluol $C_{11}H_{13}Br(NO_2)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 6-Brom-3-Tertiärbutyltoluol (S. 34, Nr. 6, 11), gelöst in Eisessig, in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure (B., *B.* **27**, 1620). — Oel.

5-Brom-2,4,6-Trinitrobutyltoluol $C_{11}H_{12}O_6N_3Br = C_4H_9.C_6Br(NO_2)_3.CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzol (S. 34) durch Salpeterschwefelsäure (Fabr. de THANN & MULHOUSE, D.R.P. 86447; *Frdl.* **IV**, 1298). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Besitzt Moschusgeruch.

5-Jod-2,4,6-Trinitrobutyltoluol $C_{11}H_{12}O_6N_3J = C_4H_9.C_6J(NO_2)_3.CH_3$. Gelbliche Säulen. Schmelzp.: 152°. Besitzt Moschusgeruch (F. de TH. & M.).

4) **Derivate des Isoamylbenzols, Metho(1³)-Butylbenzols** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. **1¹-Nitroderivat** $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5.CH(NO_2).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Pseudoamylbenzol (s. S. 21) mit Salpetersäure auf 105° (neben $C_6H_5.C(CH_3)(NO_2).CH(CH_3)_2$) (KONOWALOW, EGOROW, *Ж.* **30**, 1031; *C.* **1899** I, 776). — Kp_{20}: 159—161°. D^0_0: 1,08991. D^{20}_0: 1,07362. n_D^{20}: 1,53140.

5) **Derivat des Dimetho(1¹,1²)-Propylbenzols** $C_6H_5.CH(CH_3).CH(CH_3)_2$. **1¹-Nitroderivat** $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5.C(CH_3)(NO_2).CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Pseudoamylbenzols (s. S. 21) mit Salpetersäure auf 105° (neben $C_6H_5.CH(NO_2).CH_2.CH(CH_3)_2$) (KONOWALOW, EGOROW, *Ж.* **30**, 1031; *C.* **1899** I, 776). — Kp_{20}: 151—153°. D^0_0: 1,09414. D^{20}_0: 1,07825. n_D^{20}: 1,520402.

6) **Derivat des 1-Methyl-3-Metho(3²)-propylbenzols** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(CH_3)_2$. **2,4,6-Trinitro-m-Isobutyltoluol** $C_{11}H_{13}O_6N_3 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.CH_2.CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Riecht moschusartig (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 165).

7) **Derivat des 1-Methyl-4-Dimethoäthylbenzols, p-Tertiärbutyltoluols** $CH_3.C_6H_4.C(CH_3)_3$. **Dinitro-p-Tertiärbutyltoluol** $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_6H_2(CH_3)[C(CH_3)_3](NO_2)_2$. *B.* Beim 9-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad von p-Pseudobutyltoluol (S. 21) mit dem 5-fachen Gewicht eines Gemisches von 1 Thl. Salpetersäure (D: 1,52) und 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (BIALOBRZESKI, *B.* **30**, 1774; vgl. auch VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 67). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 94—95° (B.); 87—88° (V.). Riecht nur schwach nach Moschus. Bleibt beim Erhitzen mit Salpeter-Schwefelsäure unverändert.

8) **Derivat des 1-Methyl-3,5-Diäthylbenzols** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5)_2$. **2,4,6-Trinitroderivat** $C_{11}H_{13}O_6N_3 = (CH_3)(C_2H_5)_2C_6(NO_2)_3$. *B.* Durch Eintragen von 1-Methyl-3,5-Diäthylbenzol (S. 21) in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1126). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 86—87°.

9) **Derivat des Aethylmesitylens** $(CH_3)_3C_6H_2.C_2H_5$. **4,6-Dinitroderivat** $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2.C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von Aethylmesitylen (S. 22, Nr. 26) in kalter, rauchender Salpetersäure (TÖHL, TRIPKE, *B.* **28**, 2463). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 123°.

7. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$ (*S. 107*).

5) ***Derivate des 1,3-Dimethyl-5-Dimethoäthylbenzols (tert. Butylxylol)** (*S. 107*). ***Nitrobutylxylol** $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).C(CH_3)_3$ (*S. 107*). a) ***2-Nitroderivat, festes Nitrobutylxylol*** (*S. 107*). *B.* Beim Nitriren von Butylxylol (S. 23, Nr. 7, 11) in Eisessig {BAUR-THURGAU, *B.* **24**, 2841}. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Nitrobutylisophtalsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1858), mit Salpetersäure Dinitrobutyltoluylsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1399) (B.-TH., *B.* **33**, 2564).

b) ***4-Nitroderivat, flüssiges Nitrobutylxylol.*** *B.* Durch Entamidirung des Nitrobutylxylidins vom Schmelzp.: 89° (Spl. zu Bd. II, S. 565) (B.-TH., *B.* **33**, 2566). — Kp_{30}: 158°. Kp_{746}: 258°. D^{21}: 1,042.

Dinitrobutylxylol $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2.C(CH_3)_3$. a) ***2,4-Dinitroderivat.*** *B.* Man trägt 50 g Nitrobutylxylol (entweder flüssiges oder festes, s. o.) in

ein gekühltes Gemisch von 80 g Salpetersäure (von 85%) und 200 g Schwefelsäure ein und erwärmt dann auf 50—60° (A. MEYER; vgl. B.-TH., *B.* **33**, 2565). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 68°. Bei der Reduction mit Schwefelammonium entsteht Nitrobutylxylidin vom Schmelzp.: 89° (Spl. zu Bd. II, S. 565).

b) ***4,6-Dinitroderivat.*** *B.* Aus Dinitrobutylxylidin (Spl. zu Bd. II, S. 565) durch Diazotirung und Verkochen mit Alkohol (B.-TH., *B.* **33**, 2566). — Rhombische Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 84°.

S. 107, Z. 22 v. o. streiche die „6" am Anfang der Zeile.

***2,4,6-Trinitrobutylxylol** $C_{12}H_{15}O_6N_3 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3.C(CH_3)_3$ (*S. 107, Z. 22 v. o.*). *B.* Man behandelt Dihydro-m-Xylol (S. 13, Nr, 3, 2) mit Butylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2. Das entstandene Dihydrobutylxylol (Kp: 190—210°) wird mit Salpeterschwefelsäure nitrirt (Fabr. de THANN & MULHOUSE, D.R.P. 77299; *Frdl.* **IV**, 1294).

Chlordinitrobutylxylol $C_{12}H_{15}O_4N_2Cl = (CH_3)_2C_6Cl(NO_2)_2.C(CH_3)_3$. *B.* Analog dem Bromderivat (s. u.) (F. de TH. & M., D.R.P. 90291; *Frdl.* **IV**, 1300). — Bräunliche Tafeln. Schmelzp.: 82°.

Bromdinitrobutylxylol $C_{12}H_{15}O_4N_2Br = (CH_3)_2C_6Br(NO_2)_2.C(CH_3)_3$. *B.* Aus Brombutylxylol (S. 35, Nr. 7, 7) durch Salpeterschwefelsäure. Aus Dinitrobutylxylidin (erhalten durch Reduction von Trinitrobutylxylol mit Schwefelammonium) vom Schmelzp.: 170° durch Ersatz von NH_2 gegen Brom (F. de TH. & M.). — Farblose Nadeln oder schiefe Prismen. Schmelzp.: 73°. Besitzt Moschusgeruch.

Joddinitrobutylxylol $C_{12}H_{15}O_4N_2J = (CH_3)_2C_6J(NO_2)_2.C(CH_3)_3$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 105°. Löslich in Alkohol und Aether (F. de TH. & M.).

S. 107, Z. 24 v. o. statt: „7." lies: „6.".

7) **Dinitroäthyltertiärbutylbenzol** $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_3C.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_5$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140° (BAUR, *B.* **27**, 1613). Leicht löslich in Alkohol.

8) **2,4,6-Trinitro-1,3,5-Triäthylbenzol** $C_{12}H_{15}O_6N_3 = (C_2H_5)_3C_6(NO_2)_3$. *B.* Durch Eintragen von 1,3,5-Triäthylbenzol (S. 22) in ein Gemisch von conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und $^1/_4$—$^1/_2$-stdg. Erhitzen der Flüssigkeit zu gelindem Sieden (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1124). — Hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 108—109°. Verpufft bei raschem Erhitzen.

9) **Dinitropropylmesitylen** $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_3^{(1,3,5)}C_6(NO_2)_2^{(4,6)}.C_3H_7^{(2)}$. *B.* Entsteht neben einer Verbindung vom Schmelzp.: 135° beim Auflösen von Propylmesitylen (S. 22) in kalter, rauchender Salpetersäure (TÖHL, TRIPKE, *B.* **28**, 2462). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—94°.

8. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{20}$ (*S. 107*).

2,4,6-Trinitro-m-Hexyltoluol $C_{13}H_{17}O_6N_3 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.C_6H_{13}$. Schmelzp.: 131°. Riecht schwach moschusartig (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 166).

9. *Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$ (*S. 107*).

2) **Derivate des Normaloktylbenzols** *sind versehentlich im Hptw. S. 107, Z. 24—6 v. u. aufgeführt.*

3) **Derivate des Ditertiärbutylbenzols. Dinitroderivat** $C_{14}H_{20}O_4N_2 = [(CH_3)_3C]_2.C_6H_2(NO_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—168° (BAUR, *B.* **27**, 1608); 177° (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 72). Riecht moschusähnlich.

Trinitroderivat $C_{14}H_{19}O_6N_3 = (C_4H_9)_2C_6H(NO_2)_3$. Lamellen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 152—153° (B., *B.* **27**, 1609).

4) **Dinitroderivat des 1,2,4,5-Tetraäthylbenzols** $C_{14}H_{20}O_4N_2 = C_6(C_2H_5)_4(NO_2)_2$. *B.* Durch Eintragen von Hexaäthylbenzol (S. 23) in ein durch Wasser gekühltes Gemisch von conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (JANNASCH, BARTELS, *B.* **31**, 1717). — Seideglänzende Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 144°.

9a. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$.

Mononitro-p-n-Oktyltoluol $C_{15}H_{23}O_2N = CH_3.C_6H_3(C_8H_{17}).NO_2$. *B.* Beim Eintragen von p-n-Oktyltoluol (S. 23) in Salpetersäure (D: 1,48), neben der Dinitroverbindung (LIPINSKI, *B.* **31**, 941). — Gelbes, nicht destillirbares Oel. Schmelzp.: 19—20°,

Dinitro-p-n-Oktyltoluol $C_{15}H_{22}O_4N_2 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.C_8H_{17}$. *B.* S. die Mononitroverbindung (L., *B.* **31**, 941; vgl. auch SHUKOWSKI, *Ж.* **27**, 308). — Rothbraunes, dickflüssiges Oel. Nicht destillirbar.

III. *Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}

(*S. 108—163*).

A. *Sulfinsäuren $C_nH_{2n-6}O_2S = C_nH_{2n-7}.SO_2H$ (*S. 108—111*).

Darst. Durch Einwirkung von SO_2 auf Lösungen von Diazoniumsulfaten bei Gegenwart von Kupferpulver (GATTERMANN, *C.* **1898** II, 196; *B.* **32**, 1136; D.R.P. 95830; *C.* **1898** I, 813). Statt Kupferpulver kann auch Kupferoxydul oder Kupferoxydulhydrat zur Anwendung gelangen (D.R.P. 100702; *C.* **1899** I, 765). — Sulfinsaure Salze setzen sich mit SCl_2 um unter Bildung von Trithionverbindungen: $2RSO_2Na + SCl_2 = S(SO_2R)_2 + 2NaCl$. Mit S_2Cl_2 können in einigen Fällen Tetrathionverbindungen erhalten werden: $2RSO_2Na + S_2Cl_2 = S_2(SO_2R)_2 + 2NaCl$ (TRÖGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 113). Durch Umsetzung von sulfinsauren Salzen mit Sulfonsäurechloriden entstehen 1,2-Disulfone $R.SO_2.SO_2.R$ (KOHLER, MACDONALD, *Am.* **22**, 219). Sulfinsäuren verbinden sich mit Verbindungen vom Azo- und Diazo-Typus zu farblosen Phenylsulfonhydrazokörpern: $C_6H_5.SO_2H + R.N_2X = R.NH.N(SO_2.C_6H_5).X$ (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2548). Die Sulfinsäureester werden durch Hydrazinhydrat fast quantitativ in Phenyldisulfid, Alkohol, Wasser und Stickstoff zersetzt: $4C_6H_5.SO_2.C_2H_5 + 3N_2H_5.OH = 2(C_6H_5)_2S_2 + 4C_2H_5.OH + 7H_2O + 3N_2$ (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 161).

1. *Benzolsulfinsäure $C_6H_6O_2S = C_6H_5.SO_2H$ (*S. 108—110*). *B.* Beim Eintragen von 1 At.-Gew. Natrium in die heisse Xylol-Lösung von 1 Thl. Sulfobenzid (Hptw. Bd. II, S. 812) (KRAFFT, VORSTERS, *B.* **26**, 2821). — *Darst.* Durch Zufügen von Kupferpulver zu einer mit Eis gekühlten schwefelsauren, mit SO_2 gesättigten Benzoldiazoniumsulfatlösung, die auch während des Eintragens des Kupferpulvers mit SO_2 gesättigt erhalten wird (GATTERMANN, *B.* **32**, 1140; D.R.P. 95830, 100702; *C.* **1898** I, 813; **1899** I, 765). — Elektrische Leitfähigkeit: LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 463. $FeCl_3$ erzeugt einen orangegelben Niederschlag (PILOTY, *B.* **29**, 1563). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Chloräthylenchlorid (Spl. Bd. I, S. 34) und Alkohol entsteht Aethylendiphenyldisulfon (Hptw. Bd. II, S. 783) (OTTO, *B.* **27**, 3055). Einwirkung auf Diazoniumsalze, Diazoäther und Diazocyanide: HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 312; H., *B.* **31**, 638. Bei der Einwirkung auf Diazoaminoverbindungen entstehen Diazosulfone: $C_6H_5.N:N.NH.C_6H_5 + 2SO_2H.C_6H_5 = C_6H_5.N:N.SO_2.C_6H_5 + C_6H_5.NH_3.SO_2.C_6H_5$ (H., **31**, 640).

Salze: Zweifach benzolsulfinsaures Diammonium $(C_6H_5.SO_2H)_2N_2H_4$. *B.* Aus Hydrazinhydrat und Benzolsulfinsäure unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 178). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 139—141°. Leicht löslich in Wasser.

*Verbindungen der Benzolsulfinsäure mit salpetriger Säure (*S. 109*).

a) ***Dibenzsulfhydroxamsäure, Dibenzolsulfonhydroxylamin** $C_{12}H_{11}O_5NS_2 = (C_6H_5SO_2)_2N.OH$ (*S. 109*). *B.* Beim Versetzen von 3,2 g Benzolsulfonamid (S. 69), vertheilt in 200 ccm Wasser, mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und dann mit H_2SO_4 (HINSBERG, *B.* **27**, 598). Bei allmählichem Eintragen von $FeCl_3$ in die Lösung von Benzsulfhydroxamsäure (S. 73) in Alkohol (PILOTY, *B.* **29**, 1562). Entsteht aus Benzsulfhydroxamsäure auch mit Chlorkalk, Jod, wie auch beim Stehen mit Wasser (P.). — Glänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 110° (P.).

b) ***Tribenzsulfonhydroxylamin** $C_{18}H_{15}O_7NS_3 = (C_6H_5SO_2)_3NO$ (*S. 109, Z. 29 v. u.*). *B.* Bei allmählichem Eintragen von rother, rauchender Salpetersäure in Benzsulfhydroxamsäure (P., *B.* **29**, 1563). — Trikline Tafeln oder flache Prismen (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 86).

*p-Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_5O_2ClS = Cl.C_6H_4.SO_2H$ (*S. 109*). *Darst.* Durch Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte schwefelsaure Lösung von diazotirtem p-Chloranilin (Hptw. Bd. II, S. 314) (GATTERMANN, *B.* **32**, 1142). — Schmelzpunkt: 93—94°.

*p-Brombenzolsulfinsäure $C_6H_5O_2BrS = Br.C_6H_4.SO_2H$ (*S. 110*). *Darst.* Analog der p-Chlorverbindung (G., *B.* **32**, 1142). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 114—115°.

*Nitrobenzolsulfinsäure $C_6H_5O_4NS = C_6H_4(NO_2).SO_2H$ (*S. 110*). a) ****m-Derivat*** (*S. 110*). *B.* Beim Erwärmen von m-Nitrobenzolthiosulfonsäure (S. 84) mit Salzsäure (LIMPRICHT, *A.* **278**, 242). Beim Behandeln von m-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit SO_2 und Erwärmen des gebildeten Körpers mit Natronlauge (L.). Beim Erwärmen von m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (S. 74) mit Phenylhydrazin und Natronlauge (L.). Eine $AlCl_3$-haltige Verbindung von Nitrobenzolsulfinsäure entsteht bei 1-tägigem Kochen von 20 g Nitrobenzolsulfonsäurechlorid mit CS_2 und 20 g $AlCl_3$ (L.). — Schmelzp.: 98°. *Leicht*

löslich in Alkohol. Beim Erhitzen für sich auf 130° oder beim Kochen mit Salzsäure entstehen Nitrophenyldisulfoxyd (Hptw. Bd. II, S. 818) und Nitrobenzolsulfonsäure. PCl_5 erzeugt Nitrophenyldisulfoxyd. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ und $4H_2O$.

2. *Sulfinsäuren $C_7H_8O_2S$ (*S. 110—111*).

1) ***Toluolsulfinsäuren** $CH_3.C_6H_4.SO_2H$ (*S. 110*). a) ***o-Derivat*** (*S. 110*). *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. o-Toluolsulfonchlorid (S. 75) in ein warmes Gemisch aus 3 At.-Gew. Zinkstaub und warmem Wasser (Tröger, Voigtländer, *J. pr.* [2] **54**, 513). — *Darst.* Durch Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte schwefelsaure o-Toluoldiazoniumsulfatlösung (Gattermann, *B.* **32**, 1140; D.R.P. 95830; *C.* **1898** I, 813). — Beim Einleiten von H_2S in die Lösung in Holzgeist entstehen o-Tolyltetrasulfid (Spl. zu Bd. II, S. 820) und o-Tolylpentasulfid $(C_7H_7)_2S_5$. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Glasglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (von 95%), unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol. — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallpulver.

b) ***p-Derivat*** (*S. 110*). *Darst.* Durch Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte schwefelsaure p-Toluoldiazoniumsulfatlösung (G., *B.* **32**, 1141). — Elektrische Leitfähigkeit: Lovén, *Ph. Ch.* **19**, 463. — p-Toluolsulfinsäure addirt Ammoniak, aromatische Amine, primäre und secundäre Hydrazine zu ziemlich beständigen Salzen; die Salze der aromatischen Amine liefern beim Erhitzen blaue bis violette Schmieren von beträchtlicher Farbkraft. Phenylhydrazinchlorhydrat liefert Toluolsulfosäurephenylhydrazid (Hptw. Bd. IV, S. 734). Hydrazinchlorhydrat reagirt unter Bildung einer Verbindung $C_{14}H_{18}O_5N_2S_2$ (s. u.). Durch Hydroxylamin entsteht unter Wasserabspaltung aus dem ursprünglich gebildeten Salze das p-Toluolsulfonamid (S. 76). β-Dibenzylhydroxylamin (Hptw. Bd. II, S. 534) wird zum Theil oxydirt, man erhält: Benzaldehyd, p-Toluoldisulfoxyd (Hptw. Bd. II, S. 826), p-toluolsulfinsaures β-Benzylhydroxylamin, p-toluolsulfinsaures β-Dibenzylhydroxylamin und Benzylisobenzaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 43). Acetoxim und α-Benzaldoxim liefern beim directen Verschmelzen neben Aceton bezw. Benzaldehyd p-toluolsulfonsaures Ammonium und p-Toluolsulfonamid. In Eisessiglösung entsteht durch Acetoxim Aceton und p-toluolsulfonsaures Ammonium, durch α-Benzaldoxim ein Condensationsproduct $C_{21}H_{21}O_4NS_2$ (Hälssig, *J. pr.* [2] **56**, 213). Umsetzung des Natriumsalzes der p-Toluolsulfinsäure mit Chloracetessigester: Kohler, Macdonald, *Am.* **22**, 235. — Salze (H.): $C_7H_7.SO_2.NH_4$. Wasserhelle Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 175°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — $C_7H_7.SO_2.NH_3.NH_2$. Perlmutterglänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

Verbindung $C_{14}H_{18}O_5N_2S_2$. *B.* Bildet sich, wenn man p-Toluolsulfinsäure mit Hydrazinchlorhydrat in wässeriger Lösung erhitzt, neben p-Toluoldisulfoxyd (Hptw. Bd. II, S. 826) (H., *J. pr.* [2] **56**, 223). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 180,5° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Ist gegen Säuren sehr beständig. Löst sich in Natronlauge. Die wässerige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung. Natriumalkoholat spaltet unter Rückbildung von p-Toluolsulfinsäure. Benzoylchlorid liefert ein Benzoylderivat vom Schmelzp.: 209,5°

3. *Xylolsulfinsäuren $C_8H_{10}O_2S = (CH_3)_2C_6H_3.SO_2H$ (*S. 111*).

2) ***1,3-Dimethylbenzolsulfinsäure(4), m-Xylolsulfinsäure** (*S. 111*). Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 77—78° (Gattermann, *B.* **32**, 1141).

3) ***1,4-Dimethylbenzolsulfinsäure(2), p-Xylolsulfinsäure** (*S. 111*). *Darst.* Durch Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, schwefelsaure p-Xyloldiazoniumsulfatlösung, welche mit SO_2 gesättigt erhalten wird (G., *B.* **32**, 1141).

4. *Sulfinsäuren $C_9H_{12}O_2S = (CH_3)_3C_6H_2.SO_2H$ (*S. 111*).

1) ***Pseudocumolsulfinsäure, 1,2,4-Trimethylbenzolsulfinsäure(5)** (*S. 111*). Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 107—108° (Gattermann, *B.* **32**, 1141).

B. *Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 111—161*).

Zur Sulfurirung schlägt Lamberts (D.R.P. 113784; *C.* **1900** II, 883) Polysulfat $(MeH_3(SO_4)_2)$ anstatt conc. Schwefelsäure vor. — **Chloride von Nitrosulfosäuren** entstehen aus aromatischen Nitrokörpern durch Behandlung mit 2 Mol.-Gew. (oder mehr) Schwefelsäurechlorhydrin in der Wärme (v. Heyden Nachf. D.R.P. 89997; *Frdl.* **IV**, 38).

Mit Alkoholen liefern die Chloride der Sulfonsäuren in der Kälte Ester der Sulfonsäuren; beim Erhitzen mit überschüssigem Alkohol auf 150° entstehen aus diesen Estern freie Sulfonsäuren und Aether (KRAFFT, ROOS, *B.* **26**, 2823): $C_6H_5.SO_2Cl + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_3.C_2H_5 + HCl$ und $C_6H_5.SO_3.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_3H + (C_2H_5)_2O$. Beim Erhitzen mit Phenolen entstehen analog Phenylalkyläther, mit Säuren Säurealkylester. Zu diesen Umsetzungen brauchen die Alkylester der Sulfonsäuren nicht in reinem Zustand angewendet zu werden; man kann daher mit Hilfe der freien Sulfonsäuren a) Dialkyläther, b) Phenolalkyläther, c) Säurealkylester gewinnen, indem man sie a) mit Alkoholen, b) mit Gemischen eines Phenols und eines Alkohols, c) mit Gemischen einer Säure und eines Alkohols unter passenden Bedingungen erhitzt (K., R., *B.* **26**, 2829; D.R.P. 69115, 76574; *Frdl.* **III**, 10; **IV**, 17).

Dialkylirte Sulfonamide $R.SO_2.N(R_1)_2$ entstehen durch Umsetzung von Sulfonamiden bei Gegenwart von Alkali und 2 Mol.-Gew. Monohalogenalkyl (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, D.R.P. 105870; *C.* **1900** I, 524).

Die Ester der Sulfonsäuren werden durch Hydrazinhydrat schon in der Kälte vollständig verseift (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 160, 168). Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Chloride der Sulfonsäuren entstehen Sulfonhydrazide: $C_6H_5.SO_2Cl + 2N_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.NH.NH_2 + 2H_2O + N_2H_5Cl$. Diese primären Sulfonhydrazide werden durch weitere Einwirkung von Sulfochloriden in Disulfonhydrazide übergeführt; letztere entstehen auch direct durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Sulfochlorid auf 3 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat: $C_6H_5.SO_2.NH.NH_2 + C_6H_5.SO_2Cl = C_6H_5.SO_2.NH.NH.SO_2.C_6H_5 + HCl$ oder $2C_6H_5.SO_2Cl + 3N_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.NH.NH.SO_2.C_6H_5 + 2N_2H_5Cl + 3H_2O$.

Die primären Sulfonhydrazide der Sulfosäuren sind farblose, gut krystallisirende, beständige Körper mit reducirenden Eigenschaften. Durch Einwirkung von Jod, sowie wenn sie für sich etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, liefern sie Aryldisulfide. In den anderen Reactionen ähneln sie ganz den Carbonhydraziden und werden auch durch salpetrige Säure in die betreffenden Sulfonazide (s. u.) übergeführt.

Die Disulfonhydrazide sind farblose, krystallinische, hochschmelzende Körper, sehr wenig löslich in Wasser, beständig gegen verdünnte Säuren (C., L., *J. pr.* [2] **58**, 160).

Die Sulfonazide (*B.* s. oben) sind flüchtige, schwach gelb gefärbte Körper, die im Gegensatz zu den Carbonaziden gegen Wasser, Alkohol und Brom äusserst beständig sind. Auch durch Alkalien wird nur äusserst schwierig Stickstoffalkali abgespalten. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig gehen sie in die Amide der betreffenden Sulfonsäuren unter Stickstoffentwickelung über.

Einige Nitrosulfosäuren liefern beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien oder analog wirkenden Substanzen schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (BAYER & Co., D.R.P. 97541; *C.* **1898** II, 688).

I. *Sulfonsäuren des Benzols (*S. 112—130*).

*Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5.SO_3H$ (*S. 112*). *Darst.* Man schüttelt bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure von 66° Bé. gut durch, fügt dann so viel trockene, geglühte Infusorienerde hinzu, dass sich ein Brei bildet, der sich noch schütteln lässt, und lässt 24 Stunden stehen (WENDT, D.R.P. 71556; *Frdl.* **III**, 19). Darstellung des Natriumsalzes durch directe Fällung des Sulfurirungsgemisches mit Kochsalzlösung vom spec. Gew. 1,151 vgl.: HOCHSTETTER, *Am. Soc.* **20**, 550. — Nach der Destillation im Vacuum des Kathodenlichtes strahlige Krystallmasse vom Schmelzp.: 65—66°. Kp_0: 135—137° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3207).

Salze: $C_6H_5.SO_3.NH_4$. Hygroskopische Krystalle. Schmelzp.: 256° (Zersetzung: 236°). Löslich in 1,02 Thln. kaltem Wasser und in 0,31 Thln. siedendem Wasser; löslich in 5,2 Thln. kaltem Alkohol und in 3,1 Thln. siedendem Alkohol; unlöslich in Aether und Benzin (NORTON, *C.* **1897** II, 1139). — Benzolsulfonsaures Diammonium $C_6H_5.SO_2.ON_2H_5$. *B.* Beim Mischen molekularer Mengen von Hydrazinhydrat und Benzolsulfonsäure in alkoholischer Lösung (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 177). Feine Nadelbüschel. Schmelzp.: 175°. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Stark hygroskopisch. — Zweifach benzolsulfonsaures Diammonium $(C_6H_5.SO_3H)_2.N_2H_4$. *B.* Aus Benzolsulfonsäuremethylester (Hptw. Bd. II, S. 113) und Hydrazinhydrat oder durch Vermischen von benzolsulfonsaurem Diammonium mit Benzolsulfonsäure in alkoholischer Lösung (C., L.). Glänzende, weisse Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_5.SO_3.Li$. Sternförmig gruppirte Nadeln. Schmilzt bei dunkler Rothglut. Löslich in 1,02 Thln. Wasser von 30° und in 0,5 Thln. siedendem Wasser; löslich in 0,5 Thln. kaltem Alkohol und in 0,9 Thln. siedendem Alkohol (N.). — $C_6H_5.SO_3.Na$. Schmelzp.: ca. 450° unter Zersetzung. Löslich in 1,75 Thln. Wasser von 30° und in 0,8 Thln. siedendem

Wasser (N.). — $5C_6H_5.SO_3.Na + NaJ + 4J$. Bronzegrünglänzende Nadeln, erhalten durch Stehen eines Gemisches aus 9 g $C_6H_5.SO_3.Na$ (gelöst in 100 ccm Wasser), 10 g NaJ und 7 g Jod (+ 100 ccm Wasser) (KASTLE, HILL, *Am.* **16**, 120). — $C_6H_5.SO_3.K$. Lange Prismen. Schmelzp.: 408°. Löslich in 0,66 Thln. Wasser von 30° und in 0,29 Thln. siedendem Wasser (N.). — $5C_6H_5.SO_3.K + KJ + 5J$. Grüne, metallglänzende Krystalle, erhalten wie das analoge Natriumsalz (K., H.). — $5(C_6H_5.SO_3)_2Ba + BaJ_2 + 10J$. Bronzegrünglänzende Nadeln (K., H.).

Diäthylendisulfidthetinbenzolsulfonat $C_{12}H_{16}O_5S_3$ = $S{<}{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}{>}S{<}{CH_2.CO_2H \atop O.SO_2.C_6H_5}$. Tafeln. Schmelzp.: 171°. Leicht löslich (STRÖMHOLM, *B.* **32**, 2903).

Aethylnitrolsäurebenzolsulfonester $C_8H_8O_5N_2S = CH_3.C(NO_2):N.O.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer verdünnten alkalischen Lösung von Aethylnitrolsäure (Spl. Bd. I, S. 62) mit $C_6H_5.SO_2.Cl$ (WERNER, BUSS, *B.* **28**, 1281). — Würfel (aus Aether). Schmelzpunkt: 90—91°.

***Benzolsulfochlorid** $C_6H_5.SO_2.Cl$ (*S. 113, Z. 21 v. o.*). *Darst.* Man fügt auf einmal 5,5 Thle. PCl_5 zu 10 Thln. bei 150° getrocknetem Natriumbenzolsulfonat und erhitzt schliesslich 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler im Oelbade auf 130° (Ausbeute 97 %, der Theorie) (BOURGEOIS, *R.* **18**, 432). — $Kp_{10,7}$: 116,3°. Kp_{100}: 177°; über 350 mm Druck nicht unzersetzt destillirend (B.). Kp: 251,5° (i. D.). D^4: 1,3949. $D^{15}{}_{15}$: 1,3842. $D^{25}{}_{25}$: 1,3766. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,16 bei 16,6° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). In Gegenwart von Benzol, Wasser, Essigsäure oder Holzgeist wirkt H_2S nicht auf das Chlorid ein (OTTO, *J. pr.* [2] **49**, 380). Liefert beim Kochen mit conc. Jodkaliumlösung Thiophenol (Hptw. Bd. II, S. 779) (LANGMUIR, *B.* **28**, 96). — $C_6H_5O_2ClS.AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **19**, 24). — $[C_6H_5O_2ClS.AlBr_3]_2$ (KOHLER, *Am.* **24**, 390).

***Bromid** $C_6H_5.SO_2.Br$ (*S. 113*). *B.* Aus dem Natriumsalz und PBr_5 (NORTON, *C.* **1897** II, 1139). — Kp (uncorr.): 140—141°. D^{21}: 1,693.

***Amid** $C_6H_7O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH_2$ (*S. 114*). *B.* Durch Reduction von Benzolsulfonazid (S. 72) mit Eisessig und Zinkstaub (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 176). — Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 464. Elektrische Leitfähigkeit bei 0° minimal (HANTZSCH, *A.* **296**, 88). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **23**, 292. Salpetrige Säure erzeugt Benzolsulfonsäure und Dibenzolsulfonhydroxylamin (S. 66). Diazobenzol erzeugt Benzolsulfonsäurediazobenzolamid (Hptw. Bd. IV, S. 1519). — **Natriumsalz.** Auch aus der stark alkalischen Lösung des Salzes kann man mittels Aether das freie Sulfonamid ausziehen (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, *B.* **31**, 3262 Anm.).

S. 114, Z. 23 v. o. statt: „$C_6H_5BrNSO_2$" lies: „$C_6H_6BrNSO_2$".

***Benzolsulfondibromamid** $C_6H_5O_2NBr_2S = C_6H_5.SO_2.NBr_2$ (*S. 114*). Zersetzt sich im Sonnenlicht unter Abgabe von freiem Brom (KASTLE, BEATTY, *Am.* **19**, 139).

***Benzolsulfonnitramid** $C_6H_6O_4N_2S = C_6H_5.SO_2.NH.NO_2$ (*S. 114*). Elektrische Leitfähigkeit: BAUR, *Ph. Ch.* **23**, 409. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Benzolsulfonsäurehydrazid (S. 72).

***Benzolsulfonmethylamid** $C_7H_9O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.CH_3$ (*S. 114*). *B.* Aus Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) und $C_6H_5.SO_2Cl$ bei Gegenwart von Alkali (SOLONINA, *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 867). — In Alkalien leicht löslich.

***Dimethylamid** $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N(CH_3)_2$ (*S. 115*). *B.* Aus Benzolsulfamid und 2 Mol.-Gew. Jodmethyl in Gegenwart von Alkali und Alkohol (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, D.R.P. 105870; *C.* **1900** I, 524).

Dibenzolsulfonmethylamid $C_{13}H_{13}O_4NS_2 = CH_3.N(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Methylamin und $C_6H_5.SO_2Cl$ bei Gegenwart von Alkali als Nebenproduct (SOLONINA). — Schmelzp.: 104—105°. In Alkalien unlöslich.

***Benzolsulfonäthylamid** $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_2H_5$ (*S. 115*). *B.* Aus Aethylamin und $C_6H_5.SO_2Cl$ bei Gegenwart von Alkali (S.). — Ist in n-Natronlauge (1 Mol.-Gew. NaOH) zu 82 %, in überschüssigen conc. Laugen völlig klar löslich (DUDEN, *B.* **33**, 479).

Propylamid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_3H_7$. *B.* Bei Einwirkung von $C_6H_5.SO_2Cl$ auf Propylamin (Spl. Bd. I, S. 604) in Gegenwart von Alkali, neben geringen Mengen eines in Alkalien unlöslichen Körpers vom Schmelzp.: 65° (S.). — Krystalle. Schmelzpunkt: 36°. In Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Propylnitramid $C_9H_{12}O_4N_2S = C_6H_5.SO_2.N(NO_2).C_3H_7$. Schmelzp.: 34—35° (S.).

Aethylpropylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_3$. Flüssig (BEWAD, *J. pr.* [2] **63**, 211).

Dipropylamid $C_{12}H_{19}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N(C_3H_7)_2$. Schmelzp.: 51° (S.).

Isopropylamid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_3H_7$. Schmelzp.: 26°. In Alkalien leicht löslich (S.).

Isopropylnitramid $C_9H_{12}O_4N_2S = C_6H_5.SO_2.N(NO_2).C_3H_7$. Schmelzp.: 35°. In Alkalien unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich (S.).

Normalbutylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_4H_9$. *B.* Aus Benzolsulfonchlorid und normalem Butylamin (Spl. Bd. I, S. 606) bei Gegenwart von Alkali, neben Dibenzolsulfonbutylamid (S.). — Oel. In Wasser unlöslich, in Alkalien, Alkohol und Benzol leicht löslich.

Butylnitramid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5.SO_2.N(NO_2).C_4H_9$. Farblose Täfelchen. Schmelzpunkt: 29°. In Wasser und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Benzol leicht löslich (S.).

Dibenzolsulfonbutylamid $C_{16}H_{19}O_4NS_2 = (C_6H_5 SO_2)_2N.C_4H_9$. Täfelchen. Schmelzpunkt: 89—90°. In Wasser und Alkalien unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich (S.).

Benzolsulfon-Secundärbutylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.CH(CH_3)(C_2H_5)$. Schmelzp.: 70,5° (S.).

Aethyl-Secundärbutylamid $C_{12}H_{19}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5).CH(CH_3)(C_2H_5)$. Schmelzp.: 43—44°. Unlöslich in Alkalien und Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, CS_2 und Benzol (Bewad, *Ж.* **32**, 469; *J. pr.* [2] **63**, 197).

Isobutylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus $C_4H_9.NH_2$ (Spl. Bd. I, S. 608) und $C_6H_5.SO_2Cl$ in geringem Ueberschusse bei Gegenwart von viel Kalilauge (S., *Ж.* **29**, 407; *C.* **1897** II, 848). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 53°. Leicht löslich in Alkali, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

Isobutylnitramid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5.SO_2.N(NO_2).C_4H_9$. Lange, dicke Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 62° (S.).

Diisobutylamid $C_{14}H_{23}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N(C_4H_9)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 55,5° bis 56°. Unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in Alkohol und Benzol (S., *Ж.* **30**, 449; *C.* **1898** II, 888).

Dibenzolsulfonisobutylamid $C_{16}H_{19}O_4NS_2 = (C_6H_5.SO_2)_2N.C_4H_9$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 76° (S.). Löslich in Alkohol und Benzol.

Secundäramylamid (Derivat des 2-Aminopentans, Spl. Bd. I, S. 610) $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.CH(CH_3).CH_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 40°. In Alkalien leicht löslich (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868).

Aethyl-Secundäramylamid (Derivat des 3-Aminopentans, Spl. Bd. I, S. 610) $C_{13}H_{21}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5).CH(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in heissem Alkohol (Bewad, *Ж.* **32**, 484; *J. pr.* [2] **63**, 205).

Isoamylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Dickes, farbloses Oel. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und Alkali (S., *Ж.* **29**, 408; *C.* **1897** II, 848).

Isoamylnitramid $C_{11}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5.SO_2N(NO_2)C_5H_{11}$. Lange, dicke Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 46,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (S.).

Diisoamylamid $C_{16}H_{27}O_2NS = C_6H_5 SO_2 N(C_5H_{11})_2$. Gelbe Flüssigkeit. Schmelzp.: —20°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Benzol (S., *Ж.* **30**, 449; *C.* **1898** II, 888).

Dibenzolsulfonisoamylamid $C_{17}H_{21}O_4NS_2 = (C_6H_5.SO_2)_2N.C_5H_{11}$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 71,5°. Unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (S., *Ж.* **29**, 408; *C.* **1897** II, 848).

Benzolsulfonamid des Aethyl-Tertiäramylamins $C_{13}H_{21}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5).C(CH_3)_2(C_2H_5)$. Schmelzp.: 99° (Bewad, *Ж.* **32**, 490; *J. pr.* [2] **63**, 218).

Hexylamid $C_{12}H_{19}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_{13}$. *B.* Aus $C_6H_5.SO_2Cl$ und 2,2-Dimethyl-3-Aminobutan (Spl. Bd. I, S. 612) (S., *Ж.* **31**, 542; *C.* **1899** II, 474). — Platten aus wässerigem Alkohol. Schmelzp.: 96,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig in conc., wässerigen Alkalien.

Heptylamid $C_{13}H_{21}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_7H_{15}$. Bei —20° erstarrendes Oel. In Alkalien unlöslich (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868). Ist in verdünntem, wässerigem Alkali klar löslich; in concentrirteren Laugen fällt ein krystallisirtes Natriumsalz aus, das der Flüssigkeit durch Aether vollständig entzogen werden kann (Duden, *B.* **33**, 478). — $Na.C_{13}H_{20}O_2NS$. Weisse Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Aceton, kaum löslich in Aether und verdünnter Natronlauge. Wird von Wasser theilweise hydrolytisch gespalten (Marckwald, *B.* **32**, 3513).

Dibenzolsulfonheptylamid $C_{19}H_{25}O_4NS_2 = (C_6H_5.SO_2)_2N.C_7H_{15}$. Blättrige Krystalle vom Schmelzp.: 91°. In Alkali unlöslich (Solonina, *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868).

Benzolsulfonamid des Aethyl-Secundärheptylamins $C_{15}H_{25}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5).CH(C_2H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig (Bewad, *Ж.* **32**, 500; *J. pr.* [2] **63**, 214).

Benzolsulfon-Secundärundekylamid $C_{17}H_{29}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_{11}H_{23}$. *B.* Aus 2-Aminoundekan (Spl. Bd. I, S. 614) und $C_6H_5.SO_2Cl$ bei Gegenwart von Alkali (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868). — Schmelzp.: 64—65°. In Alkalien unlöslich.

Benzolsulfondimethylenimid $C_8H_9O_2NS = C_6H_5.SO_2.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}$. *B.* Durch Schütteln von Dimethylenimin (Spl. Bd. I, S. 617) mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2037). — Oel. Unlöslich in Alkalien.

Benzolsulfonallylamid $C_9H_{11}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_3H_5$. Schmelzp.: 39—40°. In Alkalien, Alkohol und Aether leicht löslich (SOLONINA, *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868).

Benzolsulfontrimethylenimid $C_9H_{11}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>CH_2$. Schmelzp.: 68°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol (H., M., *B.* **32**, 2035).

Hexenylamid $C_{12}H_{17}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_{11}$. *B.* Aus 5-Aminohexen(1) (Spl. Bd. I, S. 619) und $C_6H_5.SO_2Cl$ (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868). — Schmelzp.: 36,5—37°. In Alkalien leicht löslich.

α-Camphylamid $C_{16}H_{23}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_{10}H_{17}$. *B.* Aus α-Camphylamin (Spl. Bd. I, S. 623) und $C_6H_5.SO_2Cl$ (S.). — Ist in n-Natronlauge unlöslich; in concentrirteren Laugen scheidet sich ein schwer lösliches Natriumsalz ab (DUDEN, *B.* **33**, 479).

Dibenzolsulfonäthylendiamin, Aethylendibenzolsulfamid $C_{14}H_{16}O_4N_2S_2 = C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH_2.NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Benzolsulfamid, gelöst in Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. Aethylenbromid und 2 Mol.-Gew. conc. Kalilauge (HINSBERG, STRUPLER, *A.* **287**, 221; SCHNEIDER, *B.* **28**, 3074). Aus Aethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 625) Benzolsulfochlorid und Kalilauge (H., S.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 168°. Schwer löslich in Wasser.

Dimethyl-Aethylendibenzolsulfamid $C_{16}H_{20}O_4N_2S_2 = [C_6H_5.SO_2.N(CH_3).]_2C_2H_4$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 100 g Aethylendibenzolsulfamid, gelöst in wenig überschüssiger Natronlauge, mit 90 g CH_3J und 50 g Alkohol (SCHN., *B.* **28**, 3074). — Nadeln. Schmelzpunkt: 131°. Löslich in ca. 10 Thln. kochendem Wasser.

Diäthyl-Aethylendibenzolsulfamid $C_{18}H_{24}O_4N_2S_2 = [C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5).]_2C_2H_4$. *B.* Aus Dibenzolsulfonäthylendiamin, C_2H_5J (oder C_2H_5Br) und Kalilauge (+ Alkohol) (H., S., *A.* **287**, 222; SCHN., *B.* **28**, 3076). — Mikroskopische Kryställchen (aus Alkohol). Kleine Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 152,5°. Schwer löslich in Alkohol. — Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 160° in Benzolsulfonsäure und Diäthyläthylendiamin (Spl. Bd. I, S. 627).

Dibenzolsulfopiperazid $C_{16}H_{18}O_4N_2S_2 = C_6H_5.SO_2.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>N.SO_2.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Aethylenbromid und Kalilauge auf Dibenzolsulfoäthylendiamin oder Benzolsulfamid (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, *B.* **31**, 3261). — Mikroskopische Kryställchen aus viel Eisessig. Schmelzp.: 282—283°. Sehr wenig löslich.

Dibenzolsulfontrimethylenäthylendiamin $C_{17}H_{20}O_4N_2S_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.N(SO_2.C_6H_5).CH_2}{CH_2.N(SO_2.C_6H_5).CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Aethylendibenzolsulfamid und Trimethylenbromid in Gegenwart von Alkali (BLEIER, *B.* **32**, 1826). — Blättchen aus Alkohol, Eisessig oder Benzol. Schmelzp.: 148—149°.

Dibenzolsulfonhexamethylendiamin $C_{18}H_{24}O_4N_2S_2 = C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.[CH_2]_4.CH_2.NH.SO_2.C_6H_5$. Kleine Prismen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 153,5° (SOLONINA, *Ж.* **28**, 562). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dibenzolsulfonheptamethylendiamin $C_{19}H_{26}O_4N_2S_2 = CH_2(CH_2.CH_2.CH_2.NH.SO_2.C_6H_5)_2$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104,5—105,5° (S., *Ж.* **28**, 563).

Dibenzolsulfonoktomethylendiamin $C_{20}H_{28}O_4N_2S_2 = C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.[CH_2]_6.CH_2.NH.SO_2.C_6H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123,5° (S., *Ж.* **28**, 565).

Dibenzolsulfonnonomethylendiamin $C_{21}H_{30}O_4N_2S_2 = C_9H_{18}(NH.SO_2.C_6H_5)_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 74° (S., *Ж.* **29**, 412; *C.* **1897** II, 849).

Dibenzolsulfonnonomethylen-Dinitrodiamin $C_{21}H_{28}O_8N_4S_2 = C_9H_{18}[N(NO_2)SO_2.C_6H_5]_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 86—87°. Explodirt bei weiterem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol (S., *Ж.* **29**, 413; *C.* **1897** II, 849).

***Benzolsulfaminoessigsäure** $C_8H_9O_4NS = C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 115*). Elektrische Leitfähigkeit der Säure und ihres Natriumsalzes: LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 459.

rac. α-Benzolsulfaminobuttersäure $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3.CH_2.CH(NH.SO_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus α-Aminobuttersäure (Hptw. Bd. I, S. 1197) und Benzolsulfochlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2389). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 148—149° (corr.).

α-Benzolsulfaminocapronsäure $C_{12}H_{17}O_4NS = CH_3.[CH_2]_3.CH(NH.SO_2.C_6H_5).CO_2H$. Fächerförmig gruppirte Prismen aus Benzol + Ligroïn. Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 125° (E. F., *B.* **33**, 2382).

inact. Benzolsulfoleucin $C_{12}H_{17}O_4NS = (CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH.SO_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 5 g inact. Leucin (vgl. Spl. Bd. I, S. 661) in 40 ccm n-Natronlauge mit 21 g Benzolsulfochlorid unter allmählicher Zugabe von 60 ccm 22%iger Kalilauge (E. F., *B.* 33, 2380). — Prismen aus Benzol + Ligroïn oder Wasser. Schmelzp.: 146° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, löslich in 80 Thln. siedendem Wasser.

Benzolsulfaminopropylmethylketon $C_{11}H_{15}O_3NS = C_6H_5.SO_2.NH.CH(C_2H_5).CO.CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Benzolsulfonsäurechlorid mit salzsaurem 3-Aminopentanon(2) (Spl. Bd. I, S. 694) und Kalilauge (Gabriel, Posner, *B.* **27**, 1038). — Krystallpulver. Schmelzp.: 121°.

3-Benzolsulfaminohexanon(2) $C_{12}H_{17}O_3NS = C_6H_5.SO_2.NH.CH(C_3H_7).CO.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Kalilauge (von 16%) in ein Gemenge aus salzsaurem 3-Aminohexanon(2) (Spl. Bd. I, S. 694) und Benzolsulfonsäurechlorid (Künne, *B.* **28**, 2043). — Krystallpulver. Schmelzp.: 97,8°.

Benzolsulfonhydrazid $C_6H_8O_2N_2S = C_6H_5.SO_2.NH.NH_2$. *Darst.* In mit wenig Wasser verdünntes Hydrazinhydrat (2 Mol.-Gew.) wird eine Lösung von 1 Mol.-Gew. neutralem Benzolsulfochlorid (S. 69) unter Umrühren schnell eingetragen (Curtius, Lorenzen, *J. pr.* [2] **58**, 166). — Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 104—106° unter Gasentwickelung. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform. Reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Beim längeren Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder auch Alkalien wird es gespalten. Beim Erhitzen für sich oder beim Eintragen von Jod in seine alkoholische Lösung bildet sich unter Stickstoffentwickelung hauptsächlich Phenyldisulfid (Hptw. Bd. II, S. 815). — Salzsaures Salz $C_6H_5.SO_2.NH.NH_2.HCl$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 150—152°. — Natriumsalz $C_6H_5.SO_2.NNa.NH_2$. Glänzende Schuppen, beim Erhitzen sich zersetzend.

Dibenzolsulfonhydrazid $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2 = (C_6H_5.SO_2)_2N_2H_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Hydrazinsulfat in möglichst wenig heissem Wasser, unter Kühlung, mit überschüssiger, conc. Kalilauge und dann mit einem geringen Ueberschuss von Benzolsulfonsäurechlorid, fügt Wasser bis zur völligen Lösung hinzu und fällt vorsichtig durch Salzsäure (Hinsberg, *B.* **27**, 601). Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Benzolsulfonhydrazid (s. o.) (Curtius, Lorenzen, *J. pr.* [2] **58**, 174). — Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 228° (C., L.); ca. 245° (H.). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Zeigt reducirende Eigenschaften und zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien in Stickstoff und Benzolsulfinsäure (S. 66).

Acetylbenzolsulfonhydrazid $C_8H_{10}O_3N_2S = C_6H_5.SO_2.NH.NH.CO.CH_3$. *B.* Beim Uebergiessen von Benzolsulfonhydrazid mit Essigsäureanhydrid (C., L., *J. pr.* [2] **58**, 174). — Nadeln. Schmelzpunkt: 183—184°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Eisessig.

Benzolsulfonsäurecyanacethydrazid $C_9H_9O_3N_3S = C_6H_5.SO_2.NH.NH.CO.CH_2.CN$. *B.* Aus Benzolsulfonchlorid, Cyanacethydrazid (Spl. Bd. I, S. 821) und Natronlauge (Rothenburg, *B.* **27**, 689). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°.

Benzolsulfonsemicarbazinopropionsäureäthylester $C_{12}H_{17}O_5N_3S = NH_2.CO.NH.N(SO_2.C_6H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Schmale Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 151° (Bailey, Acree, *B.* **33**, 1536).

Benzolsulfonhydrazinoacetal $C_{12}H_{20}O_4N_2S = C_6H_5.SO_2.N_2H_2.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Hydrazinoacetal (Spl. Bd. I, S. 691), Natronlauge und Benzolsulfonchlorid (E. Fischer, Hunsalz, *B.* **27**, 183). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heissem Ligroïn.

Acetonbenzolsulfonhydrazon $C_9H_{12}O_2N_2S = C_6H_5.SO_2.NH.N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Uebergiessen von gepulvertem Benzolsulfonhydrazid mit wenig Aceton (Curtius, Lorenzen, *J. pr.* [2] **58**, 173). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 143—145°. Unlöslich in Wasser.

d-Glykosebenzolsulfonhydrazon $C_{12}H_{18}O_7N_2S = C_6H_5.SO_2.NH.N:C_6H_{12}O_5$. *B.* Bei 5—6-stdg. Kochen von d-Glykose (Spl. Bd. I, S. 569) mit wenig überschüssigem Benzolsulfonhydrazid (+ Alkohol von 96%) (Wolff, *B.* **28**, 161). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. Linksdrehend. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in d-Glykose und Benzolsulfonhydrazid.

Benzolsulfonazid $C_6H_5.SO_2.N_3$. *B.* Zu einer Lösung von Benzolsulfonhydrazid (s. o.) in viel Wasser wird etwas mehr als die berechnete Menge $NaNO_2$ gegeben und die Flüssigkeit unter Kühlung mit Essigsäure angesäuert (Curtius, Lorenzen, *J. p.* [2] **58**, 176). — Oel, mit schwach süsslichem Geruch. Leicht löslich in Alkohol, Aether und

Chloroform. Höchst beständig gegen Säuren und Alkalien. Die Reduction mittels Zinkstaub und Eisessig führt zum Benzolsulfonamid (S. 69).

Benzsulfhydroxamsäure $C_6H_7O_3NS = C_6H_5.SO_2.NH.OH$. *B.* Entsteht neben benzolsulfonsaurem NH_3O bei allmählichem Eintragen, unter Umschütteln, von 100 g Benzolsulfonchlorid (S. 69) in eine allmählich mit 600 ccm absolutem Alkohol versetzte NH_3O-Lösung (dargestellt durch allmähliches Eintragen von 42,5 g Natrium, gelöst in 600 ccm absolutem Alkohol, in die noch warme Lösung von 130 g $NH_3O.HCl$ in 45 ccm heissem Wasser und Filtriren des erkalteten Gemisches) (PILOTY, *B.* **29**, 1560). Man verjagt den Alkohol und extrahirt den Rückstand 3 Mal mit je 200 ccm absolutem Alkohol. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit $CHCl_3$ gewaschen. — Rhombische (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 85) Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 126°, unter beginnender Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Wasser, sehr wenig in $CHCl_3$ und Benzol. — Oxydationsmittel erzeugen salpetrige Säure und Dibenzsulfhydroxamsäure (S. 66). Letztere entsteht auch beim Stehen mit Wasser. Rauchende Salpetersäure erzeugt Tribenzsulfhydroxylamin (S. 66). Mit conc. Kalilauge entstehen Benzolsulfinsäure (S. 66) und untersalpetrige Säure. — $NaC_6H_6O_3NS$. Nädelchen. — $K.C_6H_6O_3NS$. Blättchen. Wird durch Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zersetzt.

Diacetylderivat $C_{10}H_{11}O_5NS = C_6H_5(C_2H_3O)_2O_3NS$. Lange, dünne Prismen (aus (absolutem Alkohol). Schmelzp.: 85° (PILOTY). Schwer löslich in warmem Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Dibenzolsulfon- und Tribenzolsulfon-Hydroxylamin *s. Hptw. Bd. II, S. 109 u. Spl. dazu.*

Benzoldisulfonsäuren** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$ (*S. 116—117*). a) ***o-Benzoldisulfosäure (*S. 116*). *B.* Beim Kochen der wässerigen Lösung von 4-Brombenzoldisulfosäure(1,2) (S. 74) mit Zinkstaub und Natronlauge (ARMSTRONG, NAPPER, *P. Ch. S.* Nr. 226). — Natriumsalz. Prismen aus Wasser. Leicht löslich in Wasser. — Baryumsalz. Schwer löslich in Wasser.

***Chlorid** $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$ (*S. 116*). Monokline Prismen. Schmelzp.: 143° (A., N.).

***Amid** $C_6H_8O_4N_2S_2 = C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$ (*S. 116*). Monokline Prismen. Schmelzp.: 252° (A., N.).

b) ***m-Benzoldisulfosäure*** (*S. 116—117*). ***Chlorid** $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$ (*S. 117*). *Darst.* Durch 4-stdg. Erhitzen eines innigen Gemisches von 10 Thln. feingepulvertem, bei 240° getrocknetem m-benzoldisulfonsaurem Natrium mit 8 Thln. feingepulvertem PCl_5 (BOURGEOIS, *R.* **18**, 444). — $Kp_{1,0}$: 145°. $Kp_{10,5}$: 195°. Kp_{20}: 210,7°.

m-Benzoldisulfonglycin $C_{10}H_{12}O_8N_2S_2 = C_6H_4(SO_2.NH.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Aus m-Benzoldisulfonchlorid, Glykokoll (Spl. Bd. I, S. 655) und Natronlauge (ROSENGREN, *B* **27** Ref., 888). — Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Wasser.

Chlorbenzolsulfonsäuren** $C_6H_5O_3ClS = C_6H_4Cl.SO_3H$ (*S. 118*). c) ***p-Chlorbenzolsulfonsäure (*S. 118*). Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 68°. Kp_0: 147° bis 148° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3208).

***Bromid** $C_6H_4Cl.SO_2Br$ (*S. 118*). Schmelzp.: 52—53°.

***Amid** $C_6H_6O_2NClS = C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$ (*S. 118*). Liefert, in Natronlauge gelöst, mit Bromwasser einen gelben Niederschlag $C_6H_4Cl.SO_2.NBr_2$ (KASTLE, *Am.* **17**, 704).

Brombenzolsulfonsäuren** $C_6H_4Br.SO_3H$ (*S. 119—120*). c) ***p-Brombenzolsulfonsäure (*S. 119*). Schmelzp.: 102—103°. Kp_0: 155° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3208).

***Aethylester** $C_8H_9O_3BrS = C_6H_4Br.SO_3.C_2H_5$ (*S. 120*). Verseifungsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen: KASTLE, MURRILL, FRAZER, *Am.* **19**, 894).

p-Brombenzolsulfonäthylamid $C_8H_{10}O_2NBrS = C_6H_4Br.SO_2.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylamin (Spl. Bd. I, S. 600) und $C_6H_4Br.SO_2Cl$ in Gegenwart von Alkali (SOLONINA, *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 867). — Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkalien, Alkohol und Benzol.

Di-p-Brombenzolsulfonäthylamid $C_{14}H_{13}O_4NBr_2S_2 = (C_6H_4Br.SO_2)_2N.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylamin und $C_6H_4Br.SO_2Cl$ bei Gegenwart von Alkali als Nebenproduct (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 867). — Schmelzp.: 132°. In Alkalien unlöslich.

p-Brombenzolsulfonpropylamid $C_9H_{12}O_2NBrS = C_6H_4Br.SO_2.NH.C_3H_7$. Weisse Krystalle vom Schmelzp.: 65°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol, Aether und Benzol (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 867).

Propylnitramid $C_9H_{11}O_4N_2BrS = C_6H_4Br.SO_2.N(NO_2).C_3H_7$. *B.* Aus p-Brombenzolsulfonpropylamid und Salpetersäure (D: 1,48) (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 867). — Schmelzp.: 44°.

Di-p-Brombenzolsulfonpropylamid $C_{15}H_{15}O_4NBr_2S_2 = C_3H_7N(SO_2.C_6H_4Br)_2$. Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Alkali (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 867).

p-Brombenzolsulfonisopropylamid $C_9H_{12}O_2NBrS = C_6H_4Br.SO_2.NH.C_3H_7$. Schmelzp.: 99,5° (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868).

Isopropylnitramid $C_9H_{11}O_4N_2BrS = C_6H_4Br.SO_2.N(NO_2).C_3H_7$. Schmelzp.: 82—83° (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868).

p-Brombenzolsulfonbutylamid $C_{10}H_{14}O_2NBrS = C_6H_4Br.SO_2.NH.C_4H_9$. Schmelzpunkt: 58°. In Alkalien leicht löslich (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 867).

Butylnitramid $C_{10}H_{13}O_4N_2BrS = C_6H_4Br.SO_2.N(NO_2).C_4H_9$. Schmelzp.: 37—38° (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 867).

Di-p-Brombenzolsulfonbutylamid $C_{16}H_{17}O_4NBr_2S_2 = C_4H_9.N(SO_2.C_6H_4Br)_2$. Schmelzpunkt: 116°. Unlöslich in Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 867).

p-Brombenzolsulfonpseudobutylamid $C_{10}H_{14}O_2NBrS = C_6H_4Br.SO_2.NH.C_4H_9$. *B.* Aus 2-Aminobutan (Spl. Bd. I, S. 608) und p-$C_6H_4Br.SO_2Cl$ bei Gegenwart von Alkali. Schmelzp.: 80° (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868).

*Brombenzoldisulfonsäure $C_6H_5O_6BrS_2 = C_6H_3Br(SO_3H)_2$ (*S. 120*). a) ***4-Brombenzoldisulfosäure(1,2)*** (*S. 120*). *B.* Durch Oxydation von 4-Bromphenylxanthogensäureäthylester-Sulfosäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 839) mit $KMnO_4$ (Armstrong, Napper, *P. Ch. S.* Nr. 226).

*Chlorid $C_6H_3O_4Cl_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$ (*S. 120*). Monokline Prismen. Schmelzpunkt: 88° (A., N.).

*Jodbenzolsulfosäuren $C_6H_5O_3JS = C_6H_4J.SO_3H$ (*S. 124—125*). a) ***o-Jodbenzolsulfonsäure*** (*S. 124*). *Darst.* Man leitet salpetrige Säure unter Kühlung in mit Wasser zu einem dicken Brei angerührte o-Anilinsulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 568) und trägt die entstandene Diazoverbindung allmählich in rauchende Jodwasserstoffsäure ein (Langmuir, *B.* **28**, 95).

Jodidchlorid des Chlorids $C_6H_4O_2Cl_3JS = Cl_2J.C_6H_4.SO_2Cl$. *B.* Analog dem p-Derivat (s. u.) (L.) — Hellgelbes Pulver, bestehend aus Rhomboëdern. Schmelzpunkt: 65—67° (unter Schäumen). Liefert mit Natronlauge von 10 % Jodosobenzolsulfonsäure (s. u.).

b) ***p-Jodbenzolsulfonsäure*** (*S. 124—125*). *Darst.* Man erhitzt Jodbenzol (S. 35) mit 4 Thln. Schwefelsäure (1 Thl. rauchende Schwefelsäure + 1 Thl. Vitriolöl) auf 100°, versetzt nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit 3—4 Thln. gesättigter NaCl-Lösung (Langmuir, *B.* **28**, 91).

Aethylester $C_8H_9O_3JS = C_6H_4J.SO_3.C_2H_5$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 51° (Kastle, Murrill, *Am.* **17**, 292).

Jodidchlorid des Chlorids $C_6H_4O_2Cl_3JS = Cl_2J.C_6H_4.SO_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in p-Jodbenzolsulfonsäurechlorid, gelöst in $CHCl_3$ (Langmuir, *B.* **28**, 92). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 87—90° (unter Schäumen). Zerfällt mit Natronlauge in p-Jodbenzolsulfonsäure, HCl und HClO.

c) ***m-Jodbenzolsulfonsäure.*** *Darst.* Man giesst allmählich ein Gemisch aus m-Anilinsulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 568), gelöst in wenig überschüssiger Natronlauge, und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure, versetzt dann mit Jodkalium und kocht einige Zeit (L., *B.* **28**, 93). Man engt ein und fällt das Natriumsalz durch NaCl. — $C_6H_4J.SO_3Na + H_2O$. Glänzende Blättchen.

Chlorid $C_6H_4J.SO_2.Cl$. Prismen. Schmelzp.: 23° (L.).

Jodiddichlorid des Chlorids $C_6H_4O_2Cl_3JS = Cl_2J.C_6H_4.SO_2Cl$. *B.* Analog dem p-Derivat (s. o.) (L.). — Schmelzp.: 87° (unter Schäumen). Liefert mit Natronlauge m-Jodbenzolsulfonsäure.

Amid $C_6H_6O_2NJS = C_6H_4J.SO_2.NH_2$. Glänzende Nadeln und Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 152° (L.).

o-Jodosobenzolsufonsäure $C_6H_5O_4JS = C_6H_4(JO).SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Jodidchlorid des o-Jodbenzolsulfonchlorids (s. o.) und Natronlauge von 10 % (L., *B.* **28**, 95). — $C_6H_4O_4JS.Na$. Amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert mit PCl_5 o-Jodbenzolsulfonsäurechlorid.

*Nitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_5O_5NS = C_6H_4(NO_2).SO_3H$ (*S. 125—126*). b) ***m-Nitrobenzolsulfonsäure*** (*S. 125*). Bei der Elektrolyse einer Lösung in Vitriolöl entsteht 4-Aminophenol-2-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 838) (Gattermann, *B.* **27**, 1938).

*Chlorid $C_6H_4O_4NClS = C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$ (*S. 125*). Beim Kochen mit $AlCl_3$ und CS_2 entsteht eine Verbindung von m-Nitrobenzolsulfinsäure (S. 66) mit $AlCl_3$ (Limpricht, *A.* **278**, 257).

Bromid $C_6H_4O_4NBrS = C_6H_4(NO_2).SO_2Br$. Grosse Prismen (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 68° (LIMPRICHT, *A.* **278**, 246).

m-Nitrobenzolsulfonbutylamid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = C_4H_9.NH.SO_2.C_6H_4.NO_2$. Krystalle. Schmelzp.: 69—70°. Leicht löslich in Alkalien, Alkohol, Aether und Benzol (SOLONINA, *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 867).

Butylnitramid $C_{10}H_{13}O_6N_3S = C_4H_9.N(NO_2)SO_2.C_6H_4.NO_2$. Krystalle. Schmelzp.: 80—81°. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (S.).

Di-m-Nitrobenzolsulfonbutylamid $C_{16}H_{17}O_8N_3S_2 = C_4H_9.N(SO_2.C_6H_4.NO_2)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in heissem Alkohol (S.).

m-Nitrobenzolsulfonsecundärbutylamid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = C_4H_9.NH.SO_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus 2-Aminobutan (Spl. Bd. I, S. 608) und m-$C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$ bei Gegenwart von Alkali (S.). — Schmelzp.: 58°. Löslich in Alkalien.

c) ***p-Nitrobenzolsulfonsäure*** (*S. 125*). ***Chlorid** $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$ (*S. 125*). Kp_0: 108° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3209).

Nitrobenzoldisulfonsäure** $C_6H_5O_8NS_2 = (NO_2)C_6H_3(SO_3H)_2$ (*S. 126*). d) ***2-Nitrobenzoldisulfonsäure(1,4). *B.* Durch 2-stdg. Kochen des Natriumsalzes der 2-Chlor-1-Nitrobenzolsulfonsäure(5) (s. u.) mit Natriumsulfit in wässeriger Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 77192; *Frdl.* **IV**, 37). — **Natriumsalz.** Büschelförmige Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

***Dinitrobenzolsulfonsäuren** $C_6H_4O_7N_2S = C_6H_3(NO_2)_2.SO_3H$ (*S. 126*).

S. 126, Z. 32—33 v. o. statt: „1,2-Dinitrobenzol-4-Sulfonsäure" lies: „1,2-Dinitrobenzol-3-Sulfonsäure".

c) ***1,3-Dinitrobenzol-4-Sulfonsäure*** (*S. 126*). *B.* Beim Digeriren von 1,3-Dinitro-4-Chlorbenzol (S. 50) mit Na_2SO_3 in wässerig-alkoholischer Lösung (E. u. H. ERDMANN, D.R.P. 65240; *Frdl.* **III**, 41). — $C_6H_3N_2SO_7.K + H_2O$. Gelbe Blättchen aus Wasser.

Chlornitrobenzolsulfonsäuren** $C_6H_4O_5NClS = C_6H_3Cl(NO_2).SO_3H$ (*S. 127*). c) ***2-Chlor-1-Nitrobenzolsulfonsäure(5) (*S. 127*). Das Condensationsproduct mit m-Toluylendiamin giebt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen braunen Farbstoff (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 107521; *C.* **1900** I, 1055).

d) ***4-Chlor-1-Nitrobenzolsulfonsäure(3)*** (*S. 127*). Giebt mit m-Toluylendiamin ein Condensationsproduct, das sich in Alkalien mit braungelber Farbe löst (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 107061; *C.* **1900** I, 880).

S. 127, Z. 13 v. u. statt: „5-Chlor-1-Nitrobenzol-2-Sulfonsäure" lies: „4-Chlor-1-Nitrobenzol-2-Sulfonsäure".

2. *Sulfonsäuren des Toluols C_7H_8 (*S. 130—141*).

***Toluolsulfonsäuren** $C_7H_8O_3S = CH_3.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 130—133*). {Lässt man in siedendes Toluol allmählich conc. Schwefelsäure einfliessen, so wird} neben wenig o-Säure hauptsächlich p-Säure {gebildet (CHRUSTSCHOW, *B.* **7**, 1167}; BOURGEOIS, *R.* **18**, 436). Durch Sulfurirung mit gewöhnlicher conc. Schwefelsäure unterhalb 100° unter starkem Rühren erhält man 40—50% Orthosäure (FAHLBERG, LIST, D.R.P. 35211; *Frdl.* **I**, 591). Toluolsulfochloride entstehen aus Toluol und der mindestens vierfachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure (unterhalb +5°) (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D.R.P. 98030; *C.* **1898** II, 743).

Trennung der o- und p-Toluolsulfosäure vermittelst ihrer Magnesium- und Zinksalze (die p-Salze sind viel schwerer löslich als die o-Salze): F., D.R.P. 103299, 103943; *C.* **1899** II, 503, 948. Ueber Trennung der o-Toluolsulfosäure von der p-Verbindung mittels mässig verdünnter Schwefelsäure, in welcher die p-Säure schwerer löslich ist, vgl.: LANGE, D.R.P. 57391; *Frdl.* **III**, 905.

a) ***o-Toluolsulfosäure*** $C_7H_8O_3S + 2H_2O$ (*S. 131*). *B.* Beim Eintragen von p-Diazo-o-Toluolsulfonsäure in eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol (MOALE, *Am.* **20**, 298). Durch Erwärmen von Salzen der p-Tolylhydrazinosulfosäure-o-Sulfosäure $CH_3.C_6H_3(SO_3H).NH.NH.SO_3H$, mit Aetzalkalien (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 68708; *Frdl.* **III**, 904). Zur *Darst.* s. unten unter Chlorid.

***Chlorid** $C_7H_7O_2ClS = C_7H_7.SO_2Cl$ (*S. 131*). *Darst.* Das durch Sulfirung erhaltene Gemisch von o- und p-toluolsulfosaurem Natrium mischt man mit Phosphortrichlorid und leitet unter Rühren und Erhitzen auf eine Temperatur, die dicht unter dem Siedepunkt des $POCl_3$ liegt, Chlor darüber. Aus dem so erhaltenen Gemenge von o- und p-Toluolsulfosäurechlorid entfernt man das letztere durch Ausfrierenlassen (FAHLBERG, LIST, D.R.P. 35211; *Frdl.* **I**, 591). Aus dem Gemisch von o- und p-Toluolsulfochlorid durch Destillation im Vacuum (MAJERT, EBERS, D.R.P. 95338; *C.* **1898** I, 542).

Bromid $C_7H_7O_2BrS = C_7H_7.SO_2Br$ *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium (S. 67), gelöst in Wasser, und Brom (TRÖGER, VOIGTLÄNDER, *J. pr.* [2] **54**, 523). — Krystallinisch. Schmelzp: 90°.

* **Amid** $C_7H_9O_2NS = C_7H_7.SO_2.NH_2$ (*S. 131*). *Darst.* vgl.: FAHLBERG, LIST, D.R.P. 35 211; *Frdl.* I, 591. Lässt sich von beigemengtem p-Sulfonamid (annähernd) durch fractionirte Fällung aus alkalischer Lösung mit Säuren trennen, wobei das o-Amid zuerst ausfällt (v. HEYDEN Nachf. D.R.P. 76 881; *Frdl.* **III**, 902); ferner durch fractionirte Krystallisation der Natriumsalze (das o-Salz ist schwerer löslich als das p-Salz) (v. H., D.R.P. 77435; *Frdl.* **IV**, 1262). — Durch elektrolytische Oxydation entsteht Saccharin (Hptw. Bd. II, S. 1296).

b) * ***m-Toluolsulfonsäure*** (*S. 131*). *Darst.* Aus p-Diazo-m-Toluolsulfonsäure durch Zersetzung in äthylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Zinkstaub, folgeweise Behandlung des Reactionsproducts mit PCl_3 und NH_3 und Verseifung des so gebildeten m-Toluolsulfonamids: GRIFFIN, *Am.* **19**, 173, 189.

Die freie Säure konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Salze: G. *Am.* **19**, 183: $CH_3.C_6H_4.SO_3Na.H_2O$. Grosse Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — *$K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Rhombisch-hemiëdrische Prismen, welche leicht verwittern. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. Leichter löslich in kaltem, als in heissem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rechtwinklige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in verdünntem, unlöslich in absolutem Alkohol. — *$Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, dünne Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol. — *$Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, nicht hygroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. — *$Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + ?H_2O$. Kleine, blaue Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem, schwer in absolutem Alkohol. — *$Ag.\bar{A}$. Rechtwinklige, gut spaltbare Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

* **Amid** $C_7H_9O_2NS = C_7H_7.SO_2.NH_2$ (*S. 131*). Hexagonale Tafeln oder farnartige Aggregate. Aus Alkohol monokline Prismen. Schmelzp.: 108°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Wasser von 70°, ziemlich leicht in Alkohol (G., *Am.* **19**, 176).

c) ****p-Toluolsulfonsäure*** $C_7H_8O_3S + 4H_2O$ (*S. 131–132*). *B.* Das Ammoniumsalz und das Amid dieser Säure entsteht bei verschiedenen Reactionen zwischen Ammoniak (und seinen Derivaten) und der p-Toluolsulfinsäure (S. 67); nebenbei entsteht p-Toluoldisulfoxyd (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 214). — Krystallmasse. Schmelzp.: 34–35°. Kp_0: 146° bis 147° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3208). — Elektrolytische Dissociation: BONOMI DA MONTE, ZOSO, *G.* **27** [2] 467.

* **Chlorid** $C_7H_7O_2ClS = CH_3.C_6H_4.SO_2Cl$ (*S. 132*). Kp_{11}: 136,1°. Kp_{20}: 151,6° (BOURGEOIS, *R.* **18**, 436). Kp_0: 80° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3208). Das geschmolzene oder in Benzol gelöste Chlorid wird von H_2S nicht verändert (OTTO, *J. pr.* [2] **49**, 382). Mit Kohle gemischt und unter Druck mit überhitztem Wasserdampf behandelt, spaltet es sich in Schwefelsäure, Salzsäure und Toluol (FAHLBERG, LIST, D.R.P. 35 211; *Frdl.* **I**, 592). Umsetzung mit Natracetessigester und Natriummalonester: KOHLER, MACDONALD, *Am.* **22**, 227.

***Amid** $C_7H_9O_2NS = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH_2$ (*S. 132*). *B.* Durch Eindampfen einer Lösung von p-toluolsulfinsaurem Hydroxylamin (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 228). Bei der Reaction zwischen Oximen und p-Toluolsulfinsäure (S. 67) (H.). — Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 464. Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid und Alkali entsteht vorwiegend p-Toluolsulfonsäuretrimethylenimid neben Di-p-Toluolsulfonbistrimethylendiamin (S. 77) (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, *B.* **31**, 3264).

* **Aethylamid** $C_9H_{13}O_2NS = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_2H_5$ (*S. 132*). *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Aethylamin (Spl. Bd. I, S. 600) in alkalischer Lösung (M., v. D.-H., *B.* **32**, 561). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 63–64°.

Diäthylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3.C_6H_4.SO_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 17,1 g p-Toluolsulfamid mit 21,8 g Bromäthyl, 10 g Natronlauge von 40% und 100 ccm Alkohol; man giebt, wenn die Reaction neutral geworden ist, noch 6 ccm Natronlauge, nach wiederum eingetretener Neutralität nochmals 4 ccm zu (M., v. D.-H., *B.* **31**, 3262; D.R.P. 105 870; *C.* **1900** I, 524). — Durchsichtige Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 60°. Sehr leicht löslich, ausser in Wasser und Ligroïn. Spaltet sich beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure in p-Toluolsulfosäurechlorid und schwefelsaures Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602).

Propylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_3H_7$. *B.* Aus Propylamin (Spl. Bd. I, S. 604) und p-Toluolsulfochlorid (MARCKWALD, *B.* **32**, 3509). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn.

Propylisobutylamid $C_{14}H_{23}O_2NS = CH_3.C_6H_4.SO_2.N(C_3H_7).C_4H_9$. *B.* Durch 10stündiges Erhitzen äquivalenter Mengen p-Toluolsulfosäurepropylamid, Isobutylbromid und Alkali in Alkohol auf 100° (M., *B.* **32**, 3509). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 59° bis 60°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn.

p-Toluolsulfondimethylenimid $C_9H_{11}O_2NS = CH_3.C_6H_4.SO_2.N\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Alkalien (Howard, M., *B.* **32**, 2037).

p-Toluolsulfontrimethylenimid $C_{10}H_{13}O_2NS = CH_3.C_6H_4.SO_2.N\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Trimethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 43) und Alkali auf p-Toluolsulfamid, neben Ditoluolsulfonbistrimethylendiamin (s. u.) (M., v. Droste-Hülshoff, *B.* **31**, 3264). — Nadeln aus viel Wasser oder Ligroïn. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol. Spaltet sich bei 2-stdg. Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf 150° in Toluol, Schwefelsäure und γ-Chlorpropylamin (Spl. Bd. I, S. 604); bei der Anwendung verdünnter Schwefelsäure entsteht γ-Oxypropylamin (Spl. Bd. I, S. 649). Liefert bei der Einwirkung von siedendem Amylalkohol und Natrium Trimethylenimin (Spl. Bd. I, S. 618) (H., M., *B.* **32**, 2031).

Di-p-Toluolsulfonäthylendiamin $C_{16}H_{20}O_4N_2S_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.CH_2.CH_2.NH.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Aethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 625) und p-Toluolsulfochlorid oder aus Aethylendibromid und p-Toluolsulfamid in alkalischer Lösung (H., M., *B.* **32**, 2041). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 159,5—160,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Di-p-Toluolsulfonpropylendiamin $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2 = CH_3.CH(NH.SO_2.C_7H_7).CH_2.NH.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Propylendiamin (Spl. Bd. I, S. 629) und p-Toluolsulfochlorid (Esch, M., *B.* **33**, 762). — Krystalle aus Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn. — **Na-Salz** $Na_2.C_{17}H_{20}O_4N_2S_2$. Krystallmasse. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Zieht aus der Luft Kohlensäure an; wird von Wasser und auch Alkohol hydrolytisch gespalten.

Di-p-Toluolsulfontrimethylendiamin $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2 = CH_2(CH_2.NH.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus Trimethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 630) und p-Toluolsulfochlorid (H., M., *B.* **32**, 2038). — Schmelzp.: 148°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Di-p-Toluolsulfonäthylentrimethylendiamin $C_{19}H_{24}O_4N_2S_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.N\langle{}^{CH_2.CH_2.CH_2}_{CH_2-\quad CH_2}\rangle N.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 43) auf das Dikaliumsalz des Di-p-Toluolsulfonäthylendiamins (s. o.) in alkoholischer Lösung (H., M., *B.* **32**, 2041). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Di-p-Toluolsulfonbistrimethylendiamin $C_{20}H_{26}O_4N_2S_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.N\langle{}^{CH_2.CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2.CH_2}\rangle N.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Trimethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 43) und Alkali auf p-Toluolsulfamid, neben sehr viel p-Toluolsulfontrimethylenimid (s. o.) (Marckwald, v. Droste-Hülshoff, *B.* **31**, 3264). Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf das Dinatriumsalz des Di-p-Toluolsulfontrimethylendiamins (s. o.) in geringer Menge (H., M., *B.* **32**, 2038). — Silberglänzende Blätter aus sehr viel Alkohol. Schmelzpunkt: 215°. Sehr wenig löslich.

d) ***Benzylsulfonsäure*** $C_6H_5.CH_2.SO_3H$ (*S. 133*). Elektrolytische Dissociation: Bonomi da Monte, Zoso, *G.* **27** II, 467.

Toluoldisulfonsäuren** $C_7H_8O_6S_2 = CH_3.C_6H_3(SO_3H)_2$ (*S. 133—134*). a) ***Toluol-2,4-Disulfonsäure (*S. 133*). *B.* Aus 4-Toluidin-2-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 579) oder 2-Toluidin-4-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 577) durch Diazotiren, Behandeln mit xanthogensaurem Kalium, Verseifen und Oxydation mit Permanganat (Wynne, Bruce, *Soc.* **73**, 754, 756).

***Chlorid** $CH_3.C_6H_3(SO_2Cl)_2$. Schmelzp.: 56° (W., B.).

Toluoldisulfonglycin $C_{11}H_{14}O_8N_2S_2 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Aus Toluoldisulfonchlorid und Glykocoll (Spl. Bd. I, S. 655) (Rosengren, *B.* **27** Ref., 888). — Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Wasser.

b) ***Toluol-2,5-Disulfonsäure*** (*S. 133*). *B.* Aus 4-Toluidin-2,5-Disulfonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 580) durch Ueberführung in das Hydrazin und Behandeln des letzteren mit Kupfersulfat (W., B., *Soc.* **73**, 743). Aus 2-Toluidin-5-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II,

S. 577) durch Diazotiren, Umsetzen mit xanthogensaurem Kalium, Verseifen und Oxydiren (W., B., *Soc.* **73**, 757).

* **Chlorid** $C_7H_6O_4Cl_2S_2$ = $CH_3.C_6H_3(SO_2Cl)_2$ (*S. 133*). Prismen aus Benzol. Schmelzpunkt: 98°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aethylacetat und Aether, schwer in Petroleumäther (W., B., *Soc.* **73**, 743, 758).

c) *Die im Hptw. an dieser Stelle als Toluol-2,3-Disulfonsäure aufgeführte Verbindung ist als* ***Toluol-3,5-Disulfonsäure*** *erkannt worden* (W., B., *Soc.* **73**, 738). *B.* Aus 4-Toluidin-3,5-Disulfonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 580), sowie aus 2-Toluidin-3,5-Disulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 578) durch Ueberführung in das Hydrazin und Behandeln des letzteren mit Kupfersulfat (W., B., *Soc.* **73**, 739, 748; vgl. HESSE, *A.* **230**, 295). — $C_7H_6O_6S_2.K_2$. Wasserfreie, mikroskopische Schuppen.

* **Chlorid** $C_7H_6O_4Cl_2S_2$ = $CH_3.C_6H_3(SO_2Cl)_2$ (*S. 134*). Monokline Prismen (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: 95° (W., B., *Soc.* **73**, 748; POPE, *Z. Kr.* **31**, 130).

d) * ***Toluol-3,4-Disulfonsäure*** (*S. 134*). *Darst.* Aus 4-Toluidin-3-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 580) durch Diazotiren, Behandeln mit xanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Xanthogenats und nachfolgende Oxydation mit $KMnO_4$ (W., B., *Soc.* **73**, 751).

* **Chlorid** $C_7H_6O_4Cl_2S_2$ = $CH_3.C_6H_3(SO_2Cl)_2$ (*S. 134*). Krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther, Petroleumäther, Chloroform und Aether in Schuppen vom Schmelzp.: 111°. Aus verdünnten Lösungen in Benzol in prismatischen Krystallen mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Benzol vom Schmelzp.: 70—80° (W., B., *Soc.* **73**, 752).

e) * ***Toluol-2,6-Disulfosäure*** (*S. 134*). *B.* Aus 4-Chlortoluol-2,6-Disulfonsäure (S. 79) durch Reduction mit Natriumamalgam (W., B., *Soc.* **73**, 771).

* **Chlorid** $C_7H_6O_4Cl_2S_2$ = $CH_3.C_6H_3(SO_2Cl)_2$ (*S. 134*). Monokline Prismen. Schmelzpunkt: 88° (W., B., *Soc.* **73**, 771; POPE, *Z. Kr.* **31**, 134).

f) *Die im Hptw. an dieser Stelle als Toluol-3,5-Disulfonsäure aufgeführte Verbindung ist zu streichen* (W., B., *Soc.* **73**, 738).

* **Chlortoluolsulfonsäuren** $C_7H_7O_3ClS$ = $CH_3.C_6H_3Cl.SO_3H$ (*S. 134—135*).
b) * ***2-Chlortoluol-4-Sulfonsäure*** (*S. 135*). *B.* Aus 2-Toluidin-4-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 577) durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 764). — Durch Erhitzen mit Schwefelsäure, welche 35% Anhydrid enthält, auf 150° entstehen: 2-Chlortoluol-4,5-Disulfonsäure und 2-Chlortoluol-4,6-Disulfonsäure (S. 79). — $Na.C_7H_6O_3ClS + {}^1/_2H_2O$. Tafeln. — $K.C_7H_6O_3ClS + {}^1/_2H_2O$. Tafeln. — $(C_7H_6O_3ClS)_2.Ba + H_2O$. Schuppen. Schwer löslich in Wasser.

* **Chlorid** $C_7H_6O_2Cl_2S$ (*S. 135*). Aus Petroleumäther in Prismen. Schmelzp.: 37°. Leicht löslich (W., B., *Soc.* **73**, 769).

* **Amid** $C_7H_8O_2NClS$ = $C_7H_6Cl.SO_2.NH_2$ (*S. 135*). Schmelzp.: 134° (W., B., *Soc.* **73**, 765).

d) * ***4-Chlortoluol-2-Sulfonsäure*** (*S. 135*). *B.* Aus 4-Toluidin-2-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 579) durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür (W., B., *Soc.* **73**, 761). — Durch Erhitzen auf 150° mit 20% Anhydrid haltender Schwefelsäure entstehen: 4-Chlortoluol-2,5-Disulfonsäure und 4-Chlortoluol-2,6-Disulfonsäure (S. 79). — $Na.C_7H_6ClSO_3 + {}^1/_2H_2O$. Rectanguläre Blättchen. — $K.\bar{A}$. Wasserfreie, prismatische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — *$Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen oder prismatische Aggregate; erstere Form ist oberhalb, letztere unterhalb 50° beständig.

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S$ = $C_7H_6Cl.SO_2Cl$. Platten. Schmelzp.: 24°. Leicht löslich in Benzol, Aether und Petroleumäther (W., B., *Soc.* **73**, 762).

Amid $C_7H_8O_2NClS$ = $C_7H_6Cl.SO_2.NH_2$. Aus verdünntem Alkohol lange Nadeln. Schmelzp.: 142° (W., B., *Soc.* **73**, 762; vgl. HEFFTER, *A.* **221**, 209).

e) * ***4-Chlortoluol-3-Sulfonsäure*** (*S. 135*). *B.* Aus 4-Toluidin-3-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 580) durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür (W., B., *Soc.* **73**, 760). — Durch Erhitzen mit 20% Anhydrid haltender Schwefelsäure auf 150° entstehen 4-Chlor-2,5-Disulfonsäure und 4-Chlortoluol-3,5-Disulfonsäure. Das **Amid** schmilzt bei 156°. — $C_7H_6ClSO_3.K + H_2O$. Tafeln oder Nadeln. — *$(C_7H_6ClSO_3)_2.Ba + H_2O$. Schuppen. — *$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rechtwinkelige Prismen.

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S$ = $C_7H_6Cl.SO_2Cl$. Tafeln. Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Benzol und Aether (W., B., *Soc.* **73**, 760).

Die Angaben über das Amid (S. 135, Z. 21—17 v. u.) sind zu streichen, da sie sich auf das Amid der 4-Chlortoluol-2-Sulfosäure (s. oben sub d) beziehen.

* **Dichlortoluolsulfonsäuren** $C_7H_6O_3Cl_2S$ = $CH_3.C_6H_2Cl_2.SO_3H$ (*S. 135—136*).
a) * ***2,3-Dichlortoluolsulfonsäure*** (*S. 135*). *B.* Aus 2,3-Dichlortoluol (S. 26) und

rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Darstellung der Baryumsalze trennt. Das Salz der α-Säure ist weniger löslich, als jenes der 5-Sulfonsäure (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. 154).

α) ***α-Säure.*** Chlorid. Schmelzp.: 45°. — Amid. Schmelzp.: 221°.

β) ***5-Sulfonsäure.*** Chlorid. Schmelzp.: 85°. Amid. Schmelzp.: 183°.

b) * ***2,4-Dichlortoluol-5-Sulfonsäure*** (*S. 136*). Chlorid. Schmelzp.: 60° (W., G., *P. Ch. S.* Nr. 154). — Amid. Schmelzp.: 204°.

e) ***3,5-Dichlortoluolsulfonsäure*** (W., G., *P. Ch. S.* Nr. 154). — Chlorid. Schmelzp.: 45°. — Amid. Schmelzp.: 168°.

Chlortoluoldisulfonsäuren $C_7H_7O_6ClS_2 = CH_3.C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. a) ***2-Chlortoluol-3,5-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Sulfoniren von 6-Chlortoluol-3-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 134) mittels $H_2SO_4 + 20\% SO_3$ bei 150° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 777). Aus 2-Toluidin-3,5-Disulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 578) durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür (W., B., *Soc.* **73**, 750, 777). — Nadeln. Sehr leicht löslich. — $K_2.C_7H_5O_6ClS_2 + 2^1/_2 H_2O$. Unregelmässige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol mit $2H_2O$. — $Ba.C_7H_5O_6ClS_2 + 4^1/_2 H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Chlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = C_7H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Petroleumäther (W., B., *Soc.* **73**, 750).

b) ***2-Chlortoluol-4,5-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 2-Toluidin-4,5-Disulfonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 578) durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür (W., B., *Soc.* **73**, 746). — $K.C_7H_6O_6ClS_2 + H_2O$. Mikrokrystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser. — $K_2.C_7H_5O_6ClS_2 + H_2O$. Prismatische Nadeln. Schwer löslich. — $Ba.C_7H_5O_6ClS_2 + 2H_2O$. Prismen. Schwer löslich.

Chlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = C_7H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Prismen, monosymmetrisch (POPE). Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Aether und Petroleumäther (W., B., *Soc.* **73**, 747).

c) ***2-Chlortoluol-4,6-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlortoluol-4-Sulfonsäure (S. 78) mit rauchender Schwefelsäure von 35% Anhydrid auf 150° (W., B., *Soc.* **73**, 775). — Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht Toluol-2,4-Disulfonsäure. — $C_7H_5ClS_2O_6.K_2 + 2H_2O$. Prismen. — $C_7H_5ClS_2O_6.Ba + 6H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_5ClS_2O_6)_2.K_2.Ba + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich.

Chlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = C_7H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Rhombische (POPE) Oktaëder. Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Petroleumäther (W., B., *Soc.* **73**, 776).

d) ***4-Chlortoluol-2,5-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 4-Toluidin-2,5-Disulfonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 580) durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür (W., B., *Soc.* **73**, 744). Sehr leicht lösliche Schuppen. — $C_7H_5ClS_2O_6.K_2 + 2H_2O$. Schuppen. Leicht löslich. — $C_7H_5ClS_2O_6.Ba + H_2O$. Prismen. Schwer löslich.

Chlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = C_7H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 144°. Schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Aether und Petroleumäther (W., B., *Soc.* **73**, 744).

e) ***4-Chlortoluol-3,5-Disulfonsäure.*** *B.* Aus 4-Toluidin-3,5-Disulfonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 580) durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür (W., B., *Soc.* **73**, 740). — Nadeln. Sehr leicht löslich. — $C_7H_5ClS_2O_6.K_2 + 6H_2O$. Rasch verwitternde Nadeln. Leicht löslich. — $C_7H_5ClS_2O_6.Ba + 3H_2O$. Prismen. Schwer löslich.

Chlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = C_7H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Krystallisirt aus Benzol in kleinen, länglichen monosymmetrischen Prismen mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Benzol. Schmelzp.: 80—100°. — Benzolfrei (aus Aethylacetat): tetragonale Tafeln; Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Aether und Aethylacetat, schwer in Petroleumäther (W., B., *Soc.* **73**, 740; POPE, *Z. Kr.* **31**, 128).

f) ***4-Chlortoluol-2,6-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Sulfurirung von 4-Chlortoluol-2-Sulfonsäure (S. 78) mit 20% Anhydrid haltender Schwefelsäure bei 150° (W., B., *Soc.* **73**, 769). — $C_7H_5ClS_2O_6.K_2$. Wasserfreie Schuppen. — $C_7H_5ClS_2O_6.Ba + 3^1/_2 H_2O$. Kleine Prismen. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = C_7H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Aus Benzol oder Benzol + Petroleumäther in Prismen, monosymmetrisch. Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Aether, schwer in Petroleumäther (W., B., *Soc.* **73**, 769; P., *Z. Kr.* **31**, 133).

Bromtoluoldisulfonsäuren** $C_7H_7O_6BrS_2 = CH_3.C_6H_2Br(SO_3H)_2$ (*S. 137—138*). a) ****2-Bromtoluol-3,5-Disulfonsäure (*S. 137—138*). *B.* Aus 2-Toluidin-3,5-Disulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 578) durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferbromür (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 749). — $C_7H_5BrS_2O_6.K_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich. — $C_7H_5BrS_2O_6.Ba + 4H_2O$. Nadeln.

***Chlorid** $C_7H_5O_4Cl_2BrS_2 = CH_3.C_6H_2Br(SO_2Cl)_2$ (*S. 138, Z. 1 v. o.*). Nadeln. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Petroleumäther (W., B., *Soc.* **73**, 750).

*Nitrotoluolsulfonsäuren $C_7H_7O_5NS$ (*S. 139—140*). c) ***2-Nitrotoluol-4-Sulfonsäure*** $CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_3H$ (*S. 139*). Bei der Elektrolyse in Vitriolöl entsteht 6-Aminokresol(3)-Sulfonsäure(4) (Hptw. Bd. II, S. 843) (GATTERMANN, *B.* **27**, 1938).

f) ***4-Nitrotoluol-2-Sulfosäure*** $CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_3H + 2^1/_2H_2O$ (*S. 139*). {Beim Erwärmen mit Natronlauge von 17° Bé. entsteht} ein nicht einheitliches Produkt (vgl. BENDER, *B.* **28**, 422), das eine Substanz von der Zusammensetzung einer Dinitrosostilbendisulfosäure (s. Hptw. Bd. II, S. 249) enthält (KALLE & Co., D.R.P. 79241; *Frdl.* **III**, 809; vgl. auch CASSELLA & Co., D.R.P. 75369; *Frdl.* **III**, 810; LEONHARDT & Co., D.R.P. 96107; *C.* **1898** I, 1254), bezw. bei Anwendung verdünnterer Lauge Azoxystilbendisulfonsäure (?), deren Natriumsalz das „Sonnengelb" bildet; vgl.: LEONHARDT & Co., D.R.P. 38735; *Frdl.* **I**, 510; O. FISCHER, HEPP, *B.* **26**, 2233; **28**, 2281. Durch Einwirkung von oxydablen Substanzen (Methylalkohol, Aethylalkohol u. s. w.) auf p-Nitrotoluolsulfosäure bezw. ihre Salze entstehen gelbe bis braune Farbstoffe (Mikadobraun u. s. w.) (LEONHARDT & Co., D.R.P. 46252, 48528; *Frdl.* **II**, 373, 374). Bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit entstehen p-Dinitrodibenzyl-o-Disulfosäure und p-Dinitrostilben-o-Disulfosäure (Spl. zu Bd. II, S. 249) (RIS, SIMON, *B.* **30**, 2618; GREEN, WAHL, *B.* **30**, 3097; vgl. auch D.R.P. 106961; *C.* **1900** I, 1085). Darstellung von Farbstoffen durch Condensation der p-Nitrotoluolsulfosäure mit p-Diaminen bei Gegenwart von Alkali: GEIGY & Co., D.R.P. 59290, 75326; *Frdl.* **III**, 811, 812).

g) ****p-Nitrobenzylsulfosäure*** $C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_3H$ (*S. 140*). *Darst.* Durch Kochen von p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) mit wässeriger Alkalisulfitlösung (DAHL & Co., D.R.P. 55138; *Frdl.* **II**, 386; PURGOTTI, MONTI, DESIGIS, *G.* **30** II, 247 Anm.). — Nadeln. Schmelzpunkt: 71°.

h) ***o-Nitrobenzylsulfosäure*** $C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_3H$. *B.* Durch Kochen von o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) mit der berechneten Menge heiss gesättigter Na_2SO_3-Lösung (EUG. FISCHER, D.R.P. 48722; *Frdl.* **II**, 98; MARCKWALD, FRAHNE, *B.* **31**, 1855). — Krystalle; sehr hygroskopisch. — $C_7H_6NSO_5.Na + H_2O$. Silberglänzende Schuppen aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser; wird bei 100° wasserfrei. — $(C_7H_6NSO_5)_2Ba + 3H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser; giebt 2 Mol. seines Krystallwassers bei 100°, das dritte bei 160° ab. — $C_7H_6NSO_5.Ag + H_2O$. Nadeln; wird bei 100° wasserfrei.

i) ***m-Nitrobenzylsulfonsäure*** $C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_3H + H_2O$. *B.* Aus m-Nitrobenzylchlorid (Hptw. Bd. II, S 94) und Natriumsulfit (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 247). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 74°. Verliert das Krystallwasser bei 120—130°. — $Na.C_7H_6O_5NS + H_2O$. Nadeln. Wird bei ca. 125° wasserfrei. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert $2H_2O$ bei 100°, den Rest erst bei 150°. Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich in warmem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser.

Methylester $C_8H_9O_5NS = C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_3.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 77° (P., M.).

Chlorid $C_7H_6O_4NClS = C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_2Cl$. Farblose, rhombisch-holoëdrische (FACCONI) Krystalle. Schmelzp.: 100° (P., M.).

Amid $C_7H_8O_4N_2S = C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_2.NH_2$. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 159° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser (P., M.).

3. *Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} (*S. 141—147*).

1) *Sulfonsäuren des Aethylbenzols $C_2H_5.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 141*). a) ****o-Aethylbenzolsulfonsäure*** (*S. 141*). *B.* Durch Reduction von 4-Brom-Aethylbenzol-2-Sulfonsäure (s. u.) mit Zinkstaub und Natronlauge (MOODY, *P. Ch. S.* Nr. 150). — Zerfliessliche Prismen. Geht beim Erhitzen auf 100° in die p-Säure über. — Chlorid. Oel (M.). — *Amid. Schmelzp.: 97° (M.). —

c) ****p-Aethylbenzolsulfonsäure*** (*S. 141*). — $Na.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ (MOODY, *P. Ch. S.* Nr. 150). — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt wasserfrei (M.). — Chlorid. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 12° (M.). — *Amid. Schmelzp.: 110° (M.).

*Bromäthylbenzolsulfonsäuren $C_8H_9O_3BrS = C_2H_5.C_6H_3Br.SO_3H$ (*S. 142*). a) ****4-Brom-Aethylbenzol-2-Sulfonsäure*** (*S. 142*). *B.* Aus p-Aethylbrombenzol (Hptw. Bd. II, S. 62) und Schwefelsäure (MOODY, *P. Ch. S.* Nr. 150). — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt mit $3H_2O$ in Nadeln (M.).

3) *Sulfonsäuren des m-Xylols (*S. 143—146*). a) ****1,3-Xylol-2-Sulfonsäure*** $(CH_3)_2C_6H_3.SO_3H$ (*S. 143*). *B.* Bei der Reduction von 5-Chlor-1,3-Xylol-2-Sulfonsäure (S. 81) mit Natriumamalgam (KLAGES, *B.* **29**, 310).

b) ****1,3-Xylol-4-Sulfonsäure*** $(CH_3)_2C_6H_3.SO_3H$ (*S. 143*). Methylamid $C_9H_{13}O_2NS = C_8H_9.SO_2.NH.CH_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 43° (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 420).

Dimethylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3.SO_2.N(CH_3)_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 35° (SCHR., *R.* **16**, 421).

*Xyloldisulfonsäure $C_8H_{10}O_6S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_3H)_2$ (*S. 143—144*). c) ***1,3-Xylol-4,6-Disulfonsäure.*** — Chlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. Schmelzp.: 131° (PFANNENSTIEL, *B.* **27** Ref., 889).

5-Chlor-1,3-Xylol-2-Sulfonsäure $C_8H_9O_3ClS = C_6H_2Cl(CH_3)_2.SO_3H$. *B.* Beim Schütteln von 1,3,5-Chlorxylol (S. 28) mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 15% SO_3) (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 3025; KL., *B.* **29**, 310). — Blättchen. Schmelzp.: 52°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na.C_8H_8O_3ClS$. Blättchen. — Chlorid. Schmelzp.: 56—58° (KL.). — Amid. Schmelzp.: 191—192° (KL.).

S. 145, Z. 5. v. o. statt: „$C_8H_9JSO_3H = (CH_3)_2C_6HJ.SO_3H$" lies: „$C_8H_9JSO_3 = (CH_3)_2C_6H_2J.SO_3H$.

*2,6-Dinitro-1,3-Xylol-4-Sulfonsäure $C_8H_8O_7N_2S = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2.SO_3H$ (*S. 145*). Giebt beim Erhitzen mit Schwefel + Schwefelalkali einen braunen Farbstoff (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 113945; *C.* **1900** II, 798).

4) *Sulfonsäuren des p-Xylols (*S. 146—147*). a) *Monosulfonsäuren $C_8H_{10}O_3S$ (*S. 146*). α) ****1,4-Xylol-2-Sulfonsäure*** $(CH_3)_2C_6H_3.SO_3H$ (*S. 146*). Schmelzp.: ca. 48°. Kp_0: 149° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3209). Elektrolytische Dissociation: BONOMI DA MONTE, Zoso, *G.* **27** II, 469.

*Chlorid (*S. 146*). Kp_0: 77° (K., W.).

β) ***p-Tolubenzylsulfonsäure, 1,4-Xylol-1¹-Sulfonsäure*** $C_6H_4(CH_3).CH_2.SO_3H$. *B.* Durch Einwirkung von 1¹-Chlorxylol (Hptw. Bd. II, S. 52) auf Natriumsulfit: BONOMI DA MONTE, Zoso, *G.* **27** II, 469. — Elektrolytische Dissociation: B. D. M., Z.. — $Ba(C_8H_9SO_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen.

S. 147, Z. 3 v. o. statt: „$C_8H_{11}Br_2SO_3$" lies: „$C_8H_8Br_2SO_3$".

4. *Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} (*S. 147—151*).

1) *Sulfonsäuren der Propylbenzole $C_3H_7.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 147—148*). a) ****Normal-propylbenzol-2-Sulfosäure*** (*S. 147*). *Die früher beschriebene Säure und die daraus gewonnenen Verbindungen scheinen nicht rein gewesen zu sein.* *B.* Durch Reduction von 4-Brom-Propylbenzolsulfonsäure(2) (MOODY, *P. Ch. S.* Nr. 203). — Erfährt durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° keine Umlagerung. — Das Amid schmilzt bei 128° und giebt durch Oxydation o-Sulfamidbenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1295).

b) ****1-Propylbenzol-4-Sulfonsäure*** (*S. 147*). *B.* Beim Schütteln von Propylbenzol (S. 19) mit dem 1½-fachen Volum conc. Schwefelsäure (M., *P. Ch. S.* Nr. 203). — Das Amid schmilzt bei 109—110° und giebt durch Oxydation mit $KMnO_4$ p-Sulfamidbenzoësäure (Hptw. Bd. II, 1300).

*S. 147, Z. 29 v. u. streiche die Angabe: „$Mg\bar{A}_2 + 4H_2O$ (v. d. Becke, B. **23**, 3195)".*

S. 147, Z. 24 v. u. streiche die Angabe: „84° (v. d. Becke)".

c) ***1-Propylbenzol-3-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Reduction von 2-Brom-Propylbenzolsulfonsäure(5) (M., *P. Ch. S.* Nr. 203). — Das Amid schmilzt bei 57°.

2) *Sulfonsäuren der Aethyltoluole $CH_3.C_6H_3(C_2H_5).SO_3H$ (*S. 148*). *Säuren des p-Aethyltoluols (*S. 148*). a) ***α-Säure.*** *B.* Entsteht neben der β-Säure bei 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 10 Thln. p-Aethyltoluol (S. 19) mit 25 Thln. Vitriolöl (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 890). Man trennt die Säuren durch Darstellung der Baryumsalze; zuerst krystallisirt das α-Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Tafeln.

Dieselbe (?) Säure $C_9H_{12}O_3S + 1\frac{1}{2}H_2O$ entsteht beim Erhitzen auf 130° von 10 Thln. p-Aethyltoluol mit 13 Thln. Vitriolöl und 1 Thl. rauchender Schwefelsäure (DEFREN, *B.* **28**, 2649). — Glitzernde Blättchen. Schmelzp.: 59—60°. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfliesst an der Luft. — $Na.C_9H_{11}O_3S + 1\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. Ist wasserfrei unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Ist wasserfrei unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — Chlorid $C_9H_{11}O_2ClS = CH_3.C_6H_3(C_2H_5).SO_2Cl$. Erstarrt bei —11° zu glänzenden Tafeln und schmilzt dann bei 3° (D.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Amid. Schmelzp.: 71°.

b) ***β-Säure.*** *B.* Siehe die α-Säure. Entsteht in viel geringerer Menge (BAYRAC). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Löslicher als das α-Salz.

Chlor-4-Aethyltoluolsulfonsäure $C_9H_{11}O_3ClS = CH_3.C_6H_2Cl(C_2H_5).SO_3H$. *B.* Analog der p-Aethyltoluolsulfonsäure (s. o.) (DEFREN, *B.* **28**, 2652). — Glänzende, zerfliessliche Blättchen. — $Ba(C_9H_{10}O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chlorid. Erstarrt nicht bei —15° (D.).

2-Brom-4-Aethyltoluolsulfonsäure $C_9H_{11}O_3BrS = CH_3.C_6H_2Br(C_2H_5).SO_3H$. Zerfliessliche Platten (DEFREN). — $Na.C_9H_{10}O_3BrS + H_2O$. Dünne Blättchen. Aeusserst leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heissem

Wasser. — Chlorid. Erstarrt nicht bei —10° (DEFREN). — Amid. Schmelzpunkt: 143° (D.).

4) *Sulfonsäuren des 1,2,4-Trimethylbenzols (Pseudocumols) $(CH_3)_3C_6H_2.SO_3H$ (*S. 148—150*). b) ****Pseudocumol-5-Sulfonsäure*** (*S. 148*). **Methylamid** $C_{10}H_{15}O_2NS$ = $(CH_3)_3C_6H_2.SO_2.NH.CH_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 90—91° (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 418).

Dimethylamid $C_{11}H_{17}O_2NS$ = $(CH_3)_3C_6H_2.SO_2.N(CH_3)_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 115—116° (SCHR., *R.* **16**, 418).

Aethylamid $C_{11}H_{17}O_2NS$ = $(CH_3)_3C_6H_2.SO_2.NH.C_2H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 98° (SCHR., *R.* **16**, 420).

Pseudocumolsulfonglycin $C_{11}H_{15}O_4NS$ = $(CH_3)_3C_6H_2.SO_2.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben wenig Pseudocumolsulfonglycinylglycin (s. u.) aus Pseudocumolsulfonchlorid und Glykokoll, gelöst in Natronlauge (ROSENGREN, *B.* **27** Ref., 888). — Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{19}O_4NS$ = $C_{11}H_{14}NSO_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 77° (R.).

Acetylderivat $C_{11}H_{14}(C_2H_3O)O_4NS$. Schmelzp.: 158° (R.).

Amid $C_{11}H_{16}O_3N_2S$ = $C_{11}H_{14}NSO_3.NH_2$. Schmelzp.: 167° (R.).

Pseudocumolsulfonglycinylglycin $C_{13}H_{18}O_5N_2S$ = $(CH_3)_3C_6H_2.SO_2.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe oben Pseudocumolsulfonglycin (R., *B.* **27** Ref., 888). — Unlöslich in Aether.

Chlorpseudocumolsulfonglycin $C_{11}H_{14}O_4NClS$. *B.* Entsteht neben Chlorpseudocumolsulfonamid aus Pseudocumolsulfonglycin und Chlor (R., *B.* **27** Ref., 888). — Schmelzpunkt: 150°.

Brompseudocumolsulfonglycin $C_{11}H_{14}O_4NBrS$. *B.* Aus Pseudocumolsulfonglycin + Wasser und Brom (R.). — Schmelzp.: 170°.

Nitrosopseudocumolsulfonglycin $C_{11}H_{14}(NO)NSO_4$. Schmelzp.: 180° (R.).

Nitropseudocumolsulfonglycin $C_{11}H_{14}(NO_2)NSO_4$. Schmelzp.: 155° (R.).

5) *Sulfonsäuren des 1,3,5-Trimethylbenzols (Mesitylens) (*S. 150—151*). **Mesitylensulfonmethylamid** $C_{10}H_{15}O_2NS$ = $(CH_3)_3C_6H_2.SO_2.NH.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 89—90° (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 415).

Dimethylamid $C_{11}H_{17}O_2NS$ = $(CH_3)_3C_6H_2.SO_2.N(CH_3)_2$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 45° (SCHR., *R.* **16**, 415).

Aethylamid $C_{11}H_{17}O_2NS$ = $(CH_3)_3C_6H_2.SO_2.NH.C_2H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 75°. Sehr leicht löslich in Alkohol (SCHR., *R.* **16**, 416).

5. *Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ (*S. 151—158*).

1) *Sulfonsäuren der Butylbenzole $C_4H_9.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 151—152*). d) ***sec. Butylbenzol-p-Sulfosäure*** $(C_2H_5)(CH_3)CH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Durch Eintropfen schwach rauchender Schwefelsäure in nahe bis zum Siedepunkt erhitztes Secundärbutylbenzol (S. 20) (ESTREICHER, *B.* **33**, 441). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 84—85°. Zerfliesst an der Luft. — $K.C_{10}H_{13}O_3S$. Nadelbüschel aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder Blättchen aus Wasser. Leicht löslich in heissem Wasser.

4) *Sulfonsäuren des p-Methylisopropylbenzols (*S. 153—155*). *Chlorcymolsulfonsäuren $C_{10}H_{13}O_3ClS$ = $CH_3.C_6H_2Cl(C_3H_7).SO_3H$ (*S. 153*). a) ****3-Chlorcymol-5-Sulfonsäure*** $C_{10}H_{13}O_3ClS + 3H_2O$ (*S. 153, Z. 18 v. u.*). $Ba.\bar{A}_2$. Hält $4H_2O$ (JÜNGER, KLAGES, *B.* **29**, 316). — Amid. Schmelzp.: 168° (J., KL.).

c) ***2-Chlorcymol-5-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Schütteln von 2-Chlorcymol (S. 28) mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 20% SO_3) (J., KL., *B.* **29**, 315). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 125° (KL., KRAITH, *B.* **32**, 2555). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3ClS)_2 + xH_2O$. Blättchen. — Chlorid. Schmelzp.: 68—69° (J., KL.). — Amid. Schmelzp.: 191—192° (J., KL.). — Anilid. Schmelzp.: 181° (J., KL.).

*Bromcymolsulfonsäuren $C_{10}H_{13}O_3BrS$ = $CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).SO_3H$ (*S. 153—154*). ***6-Bromcymol-3-Sulfosäureamid** $C_{10}H_{14}O_2NBrS$ = $CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).SO_2.NH_2$ (*S. 154*). Schmelzp.: 188—189° (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2557).

S. 156, Z. 15 v. u. statt: „2-Brom-1,3-Dimethyl-5-Aethyl-2-Sulfonsäure“ lies: „2-Brom-1,3-Dimethyl-5-Aethylbenzol-6-Sulfonsäure“.

S. 157, S. 12 v. u. statt: „$C_{12}H_{16}N_2S_2O_4$“ lies: „$C_{10}H_{16}N_2S_2O_4$“.

6. *Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$ (*S. 158—159*).

7) *Aethylpropylbenzolsulfosäure (*S. 158—159*). *v. d. Becke (B. **23**, 3195) erhielt bei der Sulfurirung von p-Aethyl-n-Propylbenzol (Hptw. Bd. II, S. 35) nur eine Sulfo-*

säure, deren Magnesiumsalz die Zusammensetzung ($C_{11}H_{15}C_3S)_2Mg + 4H_2O$ besitzt und deren Amid bei 84° schmilzt.

11) **Aethylmesitylensulfonsäure** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_3(C_2H_5)C_6H.SO_3H$. $Na.C_{11}H_{15}O_3S + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (Töhl, Tripke, *B.* **28**, 2463). — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2$. Krusten.

7. *Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$ (*S. 159—160*).

7) **Sulfonsäuren des Aethyltertiärbutylbenzols** (vgl. S. 22, Nr. 9). **Monosulfonsäure** $C_{12}H_{18}O_3S = (CH_3)_3C.C_6H_3(C_2H_5).SO_3H$. **Amid** $C_{12}H_{19}O_2NS = C_{12}H_{17}.SO_2.NH_2$. Blättchen (aus Alkohol von 55%). Schmelzp.: 98° (Baur, *B.* **27**, 1613).

Disulfonsäure $C_{12}H_{18}O_6S_2 = (CH_3)_3C.C_6H_2(C_2H_5)(SO_3H)_2$. **Amid** $C_{12}H_{20}O_4N_2S_2 = C_{12}H_{16}(SO_2.NH_2)_2$. Säulen (aus Alkohol von 55%). Schmelzp.: 228—229° (B., *B.* **27**, 1613).

8) **Sulfonsäuren des 5-Tertiärbutyl-1,3-Xylols** (vgl. S. 22, Nr. 7, 11) $(CH_3)_3C.C_6H_3(CH_3)_2$. **Monosulfonsäure** $C_{12}H_{18}O_3S = (CH_3)_3C.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$. *Darst.* Man schüttelt 1 Thl. Tertiärbutylxylol mit 4 Thln. Vitriolöl, versetzt mit 0,4 Thl. rauchender Schwefelsäure (mit 25% SO_3), lässt 12 Stunden stehen und erwärmt dann ½ Stunde auf 100° (B., *B.* **27**, 1607; vgl. auch Valentiner, D.R.P. 69072; *Frdl.* **III**, 881; Nölting, *B.* **25**, 791).

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = C_{12}H_{17}.SO_2.NH_2$. Blättchen (aus Alkohol von 55%). Schmelzpunkt: 141—142° (Baur). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

9) **Propylmesitylensulfonsäure** $C_{12}H_{18}O_3S = (C_3H_7)(CH_3)_3C_6H.SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von Propylmesitylen (S. 22) in kalter, schwach rauchender Schwefelsäure (Töhl, Tripke, *B.* **28**, 2461). — $Na.C_{12}H_{17}O_3S + 2H_2O$. Kleine Kryställchen (aus heissem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2$. Grünliche Warzen. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{12}H_{19}O_2NS = C_{12}H_{17}.SO_2.NH_2$. Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98—99° (Töhl, Tripke).

9. *Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$ (*S. 160*).

4) **Ditertiärbutylbenzolsulfonsäure** $C_{14}H_{22}O_3S = [(CH_3)_3C]_2C_6H_3.SO_3H$ (Baur, *B.* **27**, 1608). — $Ba(C_{14}H_{21}O_3S)_2 + 7H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

9a. p-n-Oktyltoluolsulfonsäure $C_{15}H_{24}O_3S = CH_3.C_6H_3(C_8H_{17}).SO_3H$.

B. Durch Auflösen von p-Oktyltoluol (S. 23) in rauchender Schwefelsäure (Lipinski, *B.* **31**, 940). — Kleine Krystalle, die an der Luft zerfliessen. — $(C_{15}H_{23}O_3S)_2Ba + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{15}H_{23}O_3S)_2Pb + 4H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{15}H_{23}O_3S)_2Cu + 2½H_2O$. Amorph.

C. *Thiosulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_2.SH$ (*S. 161—163*).

Arylthiosulfonsaure Salze setzen sich mit SCl_2 um zu Pentathionverbindungen: $2RSO_2SNa + SCl_2 = S(SSO_2R)_2 + 2NaCl$. Mit S_2Cl_2 erhält man Hexathionverbindungen $2RSO_2SNa + S_2Cl_2 = S_2(SSO_2R)_2 + 2NaCl$ (Tröger, Hornung, *J. pr.* [2] **66**, 113). Mit α-Chloracetessigester entstehen krystallinische, arylthiosulfonirte Acetessigester, welche mit $FeCl_3$ blutrothe Färbung geben (Tr., Ewers, *Ar.* **238**, 311).

I. *Benzolthiosulfonsäure $C_6H_6O_2S_2 = C_6H_5.SO_2.SH$ (*S. 161—162*).

***Sulfobenzolsulfid** $C_{12}H_{10}O_4S_3 = (C_6H_5.SO_2)_2S$ (*S. 162*). *B.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium (S. 66) und SCl_2 in kaltem CCl_4 (Tr., H., *J. pr.* [2] **60**, 124).

***Sulfobenzoldisulfid** $C_{12}H_{10}O_4S_4 = (C_6H_5.SO_2)_2S_2$ (*S. 162*). *B.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium (S. 66) und S_2Cl_2 in kaltem CCl_4 (Tr., H., *J. pr.* [2] **60**, 114). — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von Sulfobenzoltrisulfid (s. u.), ebenso wenn die Darstellung bei Gegenwart von Wasser erfolgte.

***Sulfobenzoltrisulfid** $C_{12}H_{10}O_4S_5 = (C_6H_5.SO_2)_2S_3$ (*S. 162*). *B.* Aus benzolthiosulfonsaurem Kalium und SCl_2 (Tr., H., *J. pr.* [2] **60**, 130). — Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Sulfobenzoltetrasulfid $C_{12}H_{10}O_4S_6 = (C_6H_5.SO_2)_2S_4$. *B.* Aus benzolthiosulfonsaurem Kalium und S_2Cl_2 (Tr., H., *J. pr.* [2] **60**, 127). — Weisse Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 84—85°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser.

Benzolthiosulfonacetessigester $C_{12}H_{14}O_5S_2$ = $CH_3.CO.CH(S.SO_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen benzolthiosulfonsaures Kalium und α-Chloracetessigester in alkoholischer Lösung 1—2 Stunden lang auf dem Wasserbade (TR., EWERS, *Ar.* **238**, 312). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 55—56°. Löslich in Aether.

m-Nitrobenzolthiosulfonsäure $C_6H_5O_4NS_2$ = $C_6H_4(NO_2).SO_2.SH$. *B.* Man sättigt Baryt, vertheilt in Wasser, mit H_2S in raschem Strom, fügt m-Nitrobenzolsulfonchlorid (S. 74) hinzu und erwärmt nach einiger Zeit gelinde (LIMPRICHT, *A.* **278**, 240). Beim Behandeln von m-Nitrobenzolsulfinsäure (S. 66) mit verdünntem Schwefelammonium (L.). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entsteht Nitrobenzolsulfinsäure. — $Ba(C_6H_4O_4NS_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Kugeln.

2. *Thiosulfonsäuren des Toluols (*S. 162—163*).

1) *p-Toluolthiosulfonsäure $C_7H_8O_2S_2 = C_6H_4(CH_3).SO_2.SH$ (*S. 162—163*). Umsetzung des Aethylesters mit Natriumacetessigester: KOHLER, MACDONALD, *Am.* **22**, 229, 237).

*p-Sulfotoluolsulfid $C_{14}H_{14}O_4S_3$ = $(C_7H_7.SO_2)_2S$ (*S. 163*). *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Salz (S. 67) und SCl_2 (TRÖGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 124). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 136°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser und Aether.

*p-Sulfotoluoldisulfid $C_{14}H_{14}O_4S_4$ = $(C_7H_7.SO_2)_2S_2$ (S. *163*). *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Salz (S. 67) und S_2Cl_2 in kaltem CCl_4 (TR., H., *J. pr.* [2] **60**, 117).

*p-Sulfotoluoltrisulfid $C_{14}H_{14}O_4S_5$ = $(C_7H_7.SO_2)_2S_3$ (*S. 163*). *B.* Aus p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und SCl_2 (TR., H., *J. pr.* [2] **60**, 131). — Weisse, spitz pyramidale Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Benzol.

p-Sulfotoluoltetrasulfid $C_{14}H_{14}O_4S_6$ = $(C_7H_7.SO_2)_2S_4$. *B.* Aus p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und S_2Cl_2 (TR., H., *J. pr.* [2] **60**, 128). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 108°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser.

p-Toluolthiosulfonacetessigester $C_{13}H_{16}O_5S_2$ = $CH_3.CO.CH(S.SO_2.C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 62—63° (TR., EWERS, *Ar.* **238**, 313).

2) o-Toluolthiosulfonsäure $C_7H_8O_2S_2 = C_6H_4(CH_3).SO_2.SH$. — $C_7H_7O_2S.SNa$. *B.* Aus Toluolsulfonchlorid (S. 75) und wässeriger Natriumsulfidlösung (TR., GROTHE, *J. pr.* [2] **56**, 473). Schmutziggraues Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_7O_2S.SK$. Weisse Krystalle (TR., GR.).

o-Sulfotoluolsulfid $C_{14}H_{14}O_4S_3$ = $(C_7H_7.SO_2)_2S$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Salz (S. 67) und SCl_2 (TR., HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 125). — Monokline Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 138—139°. Löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

o-Sulfotoluoltrisulfid $C_{14}H_{14}O_4S_5$ = $(C_7H_7.SO_2)_2S_3$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium (S. 67) und S_2Cl_2 (statt des erwarteten Disulfids); ferner aus o-toluolthiosulfonsaurem Salz und SCl_2 (TR., H., *J. pr.* [2] **60**, 120, 132). — Weisse Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 124—125°.

o-Sulfotoluoltetrasulfid $C_{14}H_{14}O_4S_6$ = $(C_7H_7.SO_2)_2S_4$. *B.* Aus o-toluolthiosulfonsaurem Kalium und S_2Cl_2 (TR., H., *J. pr.* [2] **60**, 128). — Dickes Oel.

IV. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} bis C_nH_{2n-40} u. s. w. (*S. 163—305*).

A. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} (*S. 163—173*).

I. *Phenylenderivate (C_6H_4) (*S. 164*).

*Perchlorphenylenoxyd C_6OCl_4 oder $O<{C_6Cl_4 \atop C_6Cl_4}>O$ (?) (*S. 164*). *B.* Beim Erhitzen auf 220° von β-Heptachlorcyclohexenon (Hptw. Bd. III, S. 110) oder von Hexachlorcyclohexadiënon (Hptw. Bd. III, S. 112) auf 260° (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 549).

Ia. Verbindung $(C_7H_6)_x$.

B. Entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf Benzylchlorid (S. 26) in Gegenwart von CS_2 (FRIEDEL, CRAFTS, *B.* **6**, 119). Entsteht neben Diphenylmethan (S. 109) durch Vermischen von Formaldehyd und Benzol mit Eisessig und Schwefelsäure (BAEYER, *B.* **27**, 221). Entsteht neben Dibenzylbenzolen (S. 128) aus 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 1 Mol.-Gew. Benzol, gelöst in CS_2 (RADZIEWANOWSKI, *B.* **27**, 3237). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84° (B.); 86° (R.). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Benzol und $AlCl_3$ Diphenylmethan.

2. * Kohlenwasserstoffe C_8H_8 (*S. 164—168*).

1) * ***Styrol, Phenyläthylen*** $C_6H_5.CH:CH_2$ (*S. 164—165*). *B.* Beim Kochen von Phenylacetylen (S. 90) mit Zinkstaub und Eisessig (Aronstein, Holleman, *B.* **22**, 1184). Neben Chlorstyrol aus Trichlormethyl-Phenylcarbinol (Spl. zu Bd. II, S. 1063) bei der Einwirkung von Zinkstaub in äthylalkoholischer Lösung (Jocitsch, *Ж.* **30**, 920; *C.* **1899** I, 607). Durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Methylphenylcarbinol (Hptw. Bd. II, S. 1063) (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1298). Durch Destillation von Methylphenylcarbinolbenzoat (Spl. zu Bd. II, S. 1144) (K., A., *B.* **31**, 1003). — Kp_{17}: 43°. Kp_{760}: 145,5—146°. D^{15}_4: 0,911. n_D: 1,5457 (Biltz, *A.* **296**, 274). D^4_4: 0,9329. D^{15}_{15}: 0,9234. D^{25}_{25}: 0,9167. Magn. Drehungsvermögen: 16,01 bei 18,7° (Perkin, *Soc.* **69**, 1246). D^0: 0,920. $D^{12,1}$: 0,910. $D^{16,5}$: 0,908. $D^{27,1}$: 0,899. $D^{51,5}$: 0,879. D^{87}: 0,852 (Lemoine, *C. r.* **125**, 530). Wandelt sich im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam in Metastyrol (Hptw. Bd. II, S. 165) um, beim Erhitzen schneller. Hierbei tritt ein Grenzzustand ein. Durch das Licht wird die Umwandlung beschleunigt (L., *C. r.* **129**, 719). Bei Einwirkung von HgO und Jod entsteht eine jodhaltige, ölige Verbindung, welche, mit conc. $AgNO_3$-Lösung behandelt, Phenylacetaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 52) giebt (Bougault, *C. r.* **131**, 528). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 230° entstehen Aethylbenzol, 2,4- und 2,5-Diphenylthiophen (Hptw. Bd. III, S. 749). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 150° entsteht Styrolsulfid (S. 87). Beim Kochen mit Natriumdisulfitlösung erfolgt eine Verbindung nicht oder nur spurenweise (Labbé, *Bl.* [3] **21**, 1077). Styrol wird durch Natriummalonester zum Theil polymerisirt zu Metastyrol; Addition findet nicht statt (Vorländer, Hermann, *C.* **1899** I, 730).

S. 164, Z. 5 v. o. statt: „A. Spl. 3" lies: „A. Spl. 5".

S. 165, Z. 24 v. o. statt: „A. 221, 89" lies „A. 221, 68".

* **Flüssiges Distyrol** $C_{16}H_{16} = C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3).C_6H_5$ (?) (*S. 165*). *B.* Entsteht neben Benzol-m-Kresoläthan (Hptw. Bd. II, S. 899) beim Behandeln eines Gemenges aus Styrol und m-Kresol (Hptw. Bd. II. S. 743) mit Eisessig-Schwefelsäure (Königs, Mai, *B.* **25**, 2658).

S. 165, Z. 5 v. u. statt: „361" lies: „341".

* **Chlorstyrol** C_8H_7Cl (*S. 166*). a) * ***(ω)-1²-Chlorstyrol*** $C_6H_5.CH:CHCl$ (*S. 166*). *B.* Neben Styrol (vgl. oben) bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Trichlormethyl-Phenylcarbinol in alkoholischer Lösung (Jocitsch, *Ж.* **30**, 920; *C.* **1899** I, 607). — *Darst.* Aus Phenyldichlorpropionsäure (Hptw. Bd. II, S. 1357) und Soda auf dem Wasserbade (Biltz, *A.* **296**, 266). — $Kp_{17,5}$: 89°. Kp_{44}: 113°. Kp: 199—199,2°. D^{15}_4: 1,1122. D^{25}_4: 1,104. n_D: 1,5808—1,5736 (B.). Nimmt in kalter Chloroformlösung 1 Mol.-Gew. Chlor auf.

* **Dichlorstyrol** $C_8H_6Cl_2$ (*S. 166*). b) ***1²,1²-Dichlorstyrol*** $C_6H_5.CH:CCl_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Chloral auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (B., *A.* **296**, 259). Aus Phenyltrichloräthan und alkoholischer Kalilauge bei höchstens 50° (B., *A.* **296**, 268; vgl. dazu Nef, *A.* **308**, 317). Durch Einwirkung von Zinkspähnen auf eine alkoholische Lösung von Essigsäure-Trichlormethylphenylcarbinolester (Faworsky, Jocitsch, *Ж.* **30**, 998; *C.* **1899** I, 778). — Kp_{15}: 103,5°. Kp_{82}: 123°. Kp_{774}: 225°. D_4^{15}: 1,2651. n_D: 1,5899 (B.) Kp: 220—222°. D_0^0: 1,2678. D_0^{14}: 1,2499 (F., J.). — Wird durch Chlor in Chloroformlösung langsam in Phenyltetrachloräthan verwandelt (B.).

1¹,1²,1²-Trichlorstyrol, Phenyltrichloräthylen $C_8H_5Cl_3 = C_6H_5.CCl:CCl_2$. *B.* Aus Phenyltetrachloräthan und alkoholischer Kalilauge (Biltz, *A.* **296**, 270). — Kp_{31}: 130°. Kp_{23}: 121°. Kp_{751}: 235°. D_4^{15}: 1,376. n_D: 1,5861. Addirt langsam 1 Mol.-Gew. Chlor oder Brom.

* **Bromstyrol** C_8H_7Br (*S. 166*). a) *(ω)-***1²-Bromstyrol*** $C_6H_5.CH:CHBr$ (*S. 166*). *B.* Neben Styrol bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Tribrommethyl-Phenylcarbinol oder dessen Acetat in alkoholischer Lösung (Jocitsch, *Ж.* **30**, 920; *C.* **1899** I, 607; Faworsky, J., *Ж.* **30**, 998; *C.* **1899** I, 778). — *Darst.* Zimmtsäuredibromid wird mit 10%iger Sodalösung 1 Stunde lang auf 100° erhitzt (Nef, *A.* **308**, 267). — Kp: 218° bis 220°. D_0^0: 1,4482. D_0^{19}: 1,4289 (F., J.). Kp_{20}: 108°. Kp_{36}: 122°. $D^{24,8}$: 1,39 (N.). Reizt die Haut stark. — Liefert mit $KMnO_4$ den Aldehyd $C_6H_5.CH(OH).CHO$ (Hössle, *J. pr.* [2] **49**, 406). Wird beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol nicht angegriffen; beim Erhitzen mit wenig Alkohol und 3 Mol.-Gew. festem KHO auf 120—140° entsteht Phenylacetylen (S. 90). Beim Ueberleiten über sehr stark erhitzten Aetzkalk bildet sich neben Styrol etwas Phenylacetylen, während viel Bromstyrol unverändert bleibt. Metallisches Natrium fällt aus einer ätherischen Lösung NaBr und Phenylacetylen-Natrium unter gleichzeitiger Bildung von Styrol und Metastyrol (N.).

b) *(α)-***1¹-Bromstyrol*** $C_6H_5.CBr:CH_2$ (*S. 166*). *B.* Aus Phenylacetylen (S. 90) und trockenem Bromwasserstoff in Eisessiglösung (N., *A.* **308**, 271). {Das aus Styroldibromid durch Einwirkung von alkoholischem KHO, Wasser oder alkoholischer Kaliumacetat-

lösung} entstehende Product ist wahrscheinlich ein Gemisch von α- und ω-Bromstyrol (N., *A.* **308**, 273). — Kp_{14}: 86—87°. D^{21}: 1,38. Beim Behandeln mit metallischem Natrium in absoluter ätherischer Lösung entsteht kein Phenylacetylen-Natrium (N., *A.* **308**, 271).

S. 166, Z. 10 v. u. statt: „Kennicutt" lies: „Kinnicutt".

*Dibromstyrol $C_8H_6Br_2$ (*S. 166*). b) ***1¹,1²-Dibromstyrol, Phenylacetylendibromid*** $C_6H_5.CBr:CHBr$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Phenylacetylen (S. 90) in Chloroform, die durch Eis-NaCl-Gemisch gekühlt wird, mit einer Lösung von Brom in Chloroform (Nef, *A.* **308**, 273). — Angenehm riechendes Oel. Kp_{15}: 132—135°. Geht beim Behandeln mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem KHO grösstentheils in Bromphenylacetylen (S. 91) über.

c) (ω)-***1²,1²-Dibromstyrol*** $C_6H_5.CH:CBr_2$. *B.* Durch Behandeln von ω-Bromstyroldibromid mit 1 Mol.-Gew. KHO in alkoholischer Lösung (N., *A.* **308**, 310). — Angenehm riechendes Oel. Kp_{24}: 144°. Kp_{17}: 135—136°. D^{22}: 1,819. Liefert beim Ueberleiten in Dampfform über stark erhitztes Kupfer unter vermindertem Drucke Phenylacetylen (S. 90).

1²-Brom-1¹,1²-Dijodstyrol, Bromphenylacetylendijodid $C_8H_5BrJ_2 = C_6H_5.CJ:CBrJ$. *B.* Aus Bromphenylacetylen (S. 91) und Jod in ätherischer Lösung (N., *A.* **308**, 315). — Citronengelbe, quadratische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65—66°.

*Styrolnitrit $C_8H_8O_3N_2$ (*S. 167*). a) ***α-Derivat*** $(C_8H_8O_3N_2)_2$ = $\begin{array}{cc} C_6H_5.CH & CH_2 \\ NO & O:NO \\ O:NO & NO \\ C_6H_5.CH & CH_2 \end{array}$.

B. Entsteht neben 1²-Nitrostyrol (s. u.) durch Einleiten von N_2O_3 bei 0° in eine Lösung von 5 g Styrol in 150 ccm Aether (Sommer, *B.* **28**, 1328). — Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 158°. Zerfällt beim Schmelzen in 1²-Nitrostyrol, Benzonitril, Stickoxyd, CO_2 und Wasser; nebenbei entstehen Spuren von NH_3 (S., *B.* **29**, 357). Beim Kochen mit Wasser entstehen β-Styrolnitrit, 1²-Nitrostyrol und Benzonitril. Zerfällt beim Erhitzen im Rohr mit Wasser in CO_2, Benzonitril, Benzoësäure und NH_3. Beim Erwärmen mit Anilin (und Alkohol) entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CH(NO_2).CH_2.NH.C_6H_5$ (?). *B.* Beim Erwärmen von α-Styrolnitrit mit wenig Anilin und Alkohol (S., *B.* **29**, 360). — Krystalle. — $C_{14}H_{14}O_2N_2.HCl$. Krystalle. Unbeständig.

b) ***β-Derivat*** $\begin{array}{c} C_6H_5.CH\,.\,CH \\ NO_2 \quad N.OH \end{array}$. *B.* Beim Kochen des α-Derivats mit Wasser (S.). — Schmelzp.: 96°. Löslich in Alkalien. Zerfällt beim Schmelzen in Benzonitril, NO, CO_2 und Wasser (S., *B.* **29**, 357), beim Erhitzen mit Wasser im Rohr in CO_2, Benzonitril, Benzoësäure und NH_3. Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert.

Verbindung $C_8H_6O_4N_3$ (?). *B.* Entsteht, neben α-Styrolnitrit, einer bei 123° schmelzenden Verbindung $C_8H_7O_2$ (?) und einem bei 200° schmelzenden Körper, beim Eintragen einer conc. Lösung von $NaNO_2$ in eine eisessigsaure Styrollösung (S., *B.* **28**, 1330). — Grünliche Nadeln. Schmelzp.: 103,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

*Nitrostyrol $C_8H_7O_2N$ (*S. 167*). d) *(ω)-***1²-Nitrostyrol, Phenylnitroäthylen*** $C_6H_5CH:CH.NO_2$ (*S. 167*). *B.* Aus Benzaldehyd und Nitromethan (Spl. Bd. I, S. 59) bei Gegenwart von conc. methylalkoholischer Kalilauge (Thiele, *B.* **32**, 1293). — Gelbliche Prismen.

S. 167, Z. 15 v. u. statt: „Phenylnitroäthylamin" lies: „Phenylnitroäthylen".

Polymeres Phenylnitroäthylen $(C_6H_5.CH:CH.NO_2)_x$. *B.* Unter dem Einfluss von Natriummalonester aus Phenylnitroäthylen (Vorländer, Hermann, *C.* **1899** I, 730). — Weisse, amorphe Substanz. Schmelzp.: gegen 280°. In den meisten Mitteln unlöslich.

*Nitrophenylnitroäthylen $C_8H_6O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.NO_2$ (*S. 167—168*).

a) * ***2,1²-Dinitrostyrol, ω-o-Dinitrostyrol*** (*S. 168*). *B.* Beim 8—9-stdg. Erhitzen von o-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 14) mit Nitromethan (Spl. Bd. I, S. 59) und $ZnCl_2$ auf 160° (Posner, *B.* **31**, 657).

b) * ***3,1²-Dinitrostyrol, ω-m-Dinitrostyrol*** (*S. 168*). *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von m-Nitrobenzaldehyd mit Nitromethan und $ZnCl_2$ auf 150° (P.). Aus m-Nitrobenzaldehyd und Nitromethan in Gegenwart von conc. methylalkoholischer Kalilauge (Thiele, *B.* **32**, 1294). — Gelbliche Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 125°.

c) * ***4,1²-Dinitrostyrol, ω-p-Dinitrostyrol*** (*S. 168*). *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd und Nitromethan in Gegenwart von alkoholischer Kalilauge (Th., *B.* **32**, 1294). — Gelbe Nädelchen aus viel Alkohol. Schmelzp.: 196—199° unter Zersetzung.

Styrolsulfid C_8H_8S. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen auf 155° von 1 Mol.-Gew. Styrol mit 1 At.-Gew. Schwefel (MICHAEL, *B.* **28**, 1636). — Röthliches Oel. Siedet auch im Vacuum nicht unzersetzt.

2) ***Carden,*** vielleicht $\begin{matrix} CH:CH.C.CH_2 \\ \vdots \\ CH:CH.C.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Cardol (Hptw. Bd. III, S. 625) durch Destillation über Zinkstaub (SPIEGEL, DOBRIN, *C.* **1896** I, 112). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 122—127°. Wird durch conc. Schwefelsäure nicht verändert.

3. *Kohlenwasserstoffe C_9H_{10} (*S. 168—170*).

1) *„***Allylbenzol**“, ***α-Phenylpropylen, 1-Phenylpropen*** $C_6H_5.CH:CH.CH_3$ (*S. 168—169*). *B.* Bei der Destillation von Phenopropyltrimethylammoniumhydroxyd (Spl. zu Bd. II, S. 550) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3.OH$ (SENFTER, TAFEL, *B.* **27**, 2312). — Kp: 176—177° (i. D.). $D^4{}_4$: 0,9230. $D^{15}{}_{15}$: 0,9143. $D^{25}{}_{25}$: 0,9076. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,58 bei 18,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1246).

*Polymeres Allylbenzol (*S. 169, Z. 12 v. o.*). *B.* Aus Dypnon (Hptw. Bd. III, S. 249) bei längerem Erhitzen (neben anderen Producten) (DELACRE, *C.* **1900** II, 255).

4) ****p-Methylstyrol, 1-Methyl-4-Vinylbenzol*** $(CH_3)C_6H_4(CH:CH_2)$ (*S. 169*).
$4^1,4^2$-Dichlorderivat $C_9H_8Cl_2 = CH_3.C_6H_4.CCl:CHCl$. *B.* Man erhitzt Chlormethyl-p-Tolylketon (Spl. zu Bd. III, S. 146) mit PCl_5 im Wasserbade, destillirt im Vacuum und erhitzt das Destillat nochmals auf 150°. Man reinigt das Reactionsproduct durch zweimalige Destillation im Vacuum (KUNCKELL, GOTSCH, *B.* **33**, 2655). — Oel. Kp: 245—250°. D^{20}: 1,2156.

$2,4^1,4^2$-Trichlorderivat $C_9H_7Cl_3 = CH_3.C_6H_3Cl.CCl:CHCl$. *B.* Aus Chlormethyl-o-Chlortolylketon und PCl_5 (K., G., *B.* **33**, 2657). — Oel. Kp: 270—273°. D^{20}: 1,3808.

$2,4^2$-Dinitroderivat $C_9H_8O_4N_2 = (CH_3)(NO_2).C_6H_3.CH:CH.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf p-Methylzimmtsäure (Hptw. Bd. II, S. 1428) (HANZLIK, BIANCHI, *B.* **32**, 2287). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Wird von $KMnO_4$ zu Nitroterephtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1838), von verdünnter Salpetersäure zu 2-Nitro-p-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1348) oxydirt.

6) ****Hydrinden*** (*S. 170*). Zur Constitution vgl. auch: KANONNIKOW, *Ж.* **31**, 634; *C.* **1899** II, 860). Bezifferung: [Strukturformel: Benzolring mit Positionen (4), (5), (6), (7), verbunden mit CH_2(1), CH_2(2), CH_2(3)] (MOSCHNER, *B.* **33**, 737). *V.* Neben methylirten Cumaronen, in der Fraction 185—195° des Theers (M., STÖRMER, BOES, *B.* **33**, 3016). *B.* Durch Destilliren von Parainden (S. 92), neben viel Inden (Verfahren zur Abscheidung des Hydroindens aus dem Schwerbenzol) (KRÄMER, SPILKER, *B.* **33**, 2261). — Kp: 177° (i. D.). $D^4{}_4$: 0,9732. $D^{15}{}_{15}$: 0,9645. $D^{25}{}_{25}$: 0,9582. Magnetisches Drehungsvermögen: 13,9 bei 81,1°. Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1229; vgl. auch: P., RÉVAY, *Soc.* **65**, 248. Polymerisirt sich bei längerem Aufbewahren.

*Dibromhydrinden $C_9H_8Br_2$ (*S. 170*). b) ****Dibromhydrinden*** $C_6H_3Br\langle{}^{CHBr}_{CH_2}\rangle CH_2$(?) (*S. 170*). *B.* Aus 11 g Hydrinden, gelöst in 30 g $CHCl_3$ und 16 g Brom (P., R., *Soc.* **65**, 251).

*Hydrindensulfonsäure $C_9H_{10}O_3S = SO_3H.C_6H_3 > C_3H_6$ (*S. 170*). a) ****5-Sulfosäure, α-Sulfonsäure*** (*S. 170*). Abscheidung aus Rohcumol: MOSCHNER, *B.* **33**, 737. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht 4-Sulfophtalsäure. — $Na.C_9H_9O_3S + 3H_2O$. Säulen. Luftbeständig. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Nadeln aus heissem Wasser. Verwittert an der Luft.

4. *Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{12}$ (*S. 170—171*).

2) ****1^1-Butenylbenzol, 1-Phenylbuten(1)*** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_3$ (*S. 171*). *B.* Beim Destilliren des aus Brom und siedendem Normalbutylbenzol erhaltenen Products $C_{10}H_{13}Br$ (RADZIESZEWSKI, *B.* **9**, 261). Bei ½-stdg. Kochen von 1,2 g α-Aethyl-β-Phenyläthylenmilchsäure mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (ANDRES, *Ж.* **28**, 289).

3) ****Isobutenylbenzol, 2-Methyl-1-Phenylpropen(1)*** $C_6H_5.CH:C(CH_3)_2$ (*S. 171*). *B.* Aus Phenyloxypivalinsäure (Hptw. Bd. II, S. 1591) bei der Destillation für sich oder

mit verdünnter Schwefelsäure, wie auch bei 14-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,99) im Rohr auf 100° (DAIN, Ж. **28**, 166). Aus 2,2-Dimethyl-1-Phenylpropandiol(1,3) neben dessen Methylenäther beim Erhitzen mit der 20-fachen Menge 14%iger Schwefelsäure unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdämpfen (REIK, *M.* **18**, 603). — Kp: 184—186° (D.). Kp: 187,8° (i. D.). D^4_4: 0,9163. D^{15}_{15}: 0,9081. D^{25}_{25}: 0,9014. Magnetisches Drehungsvermögen: 18,33 bei 19,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1246).

8) ***1-Vinyl-4-Aethylbenzol*** $C_2H_5.C_6H_4.CH:CH_2$. **1¹,1²-Dichlorderivat** $C_{10}H_{10}Cl_2$ = $C_2H_5.C_6H_4.CCl:CHCl$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 10 g p-Aethyl-ω-Chloracetophenon (Spl. zu Bd. III, S. 151) mit 25 g PCl_5 (KUNCKELL, KORITZKY, *B.* **33**, 3261). — Oel. Kp: 265°. D^{17}: 1,2565.

9) ***1,3-Dimethyl-4-Vinylbenzol, o,p-Dimethylstyrol*** $(CH_3)_2C_6H_4.CH:CH_2$. **4¹,4²-Dichlorderivat** $C_{10}H_{10}Cl_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.CCl:CHCl$. Oel. Kp: 248—249°. D^{19}: 1,1648 (K., GOTSCH, *B.* **33**, 2657).

10) ***1,4-Dimethyl-2-Vinylbenzol*** $(CH_3)_2C_6H_3.CH:CH_2$. **2¹,2²-Dichlorderivat** $C_{10}H_{10}Cl_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.CCl:CHCl$. Oel. Kp: 247—248°. D^{18}: 1,1732 (KUNCKELL, GOTSCH, *B.* **33**, 2657).

5. *Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{14}$ (*S. 171—172*).

5) ****1-Vinyl-4-Methoäthylbenzol, p-Isopropylstyrol*** $[(CH_3)_2CH].C_6H_4.CH:CH_2$ (*S. 172*). **1¹,1²-Dichlorderivat** $C_{11}H_{12}Cl_2$ = $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CCl:CHCl$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 1 Thl. p-Isopropyl-ω-Chloracetophenon (Spl. zu Bd. III, S. 154) mit 2 Thln. PCl_5 auf 140—150° (KUNCKELL, KORITZKY, *B.* **33**, 3262). — Oel. Kp_{28}: 190—200°. D^{17}: 1,2736.

7) ***s-Isopropylphenyläthen*** $C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation der α-Isopropyl-β-Phenyläthylenmilchsäure (DAIN, Ж. **29**, 659; *C.* **1898** I, 885). — Kp: 201—202°.

8) ***1,2,4-Trimethyl-5-Vinylbenzol*** $C_6H_2(CH_3)_3.CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von Methylpseudocumylcarbinol-Acetat mit methylalkoholischer Kalilauge (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1007). Bei der Destillation von 5-α-Chloräthylpseudocumol (K., A.). — Dünnflüssiges Oel. Kp_{22}: 97°. Kp_{760}: 212—214°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Polymerisirt sich bei andauerndem Erhitzen auf seinen Siedepunkt.

Polymere 1,2,4-Trimethyl-5-Vinylbenzole $(C_{11}H_{14})_x$. ***α-Verbindung.*** *B.* Bei der Darstellung der monomolekularen Verbindung neben dieser (K., A., *B.* **31**, 1007). — Krystalle aus Alkohol + Ligroïn. Schmelzp.: 118°.

β-Verbindung. *B.* Durch längeres Erhitzen der monomolekularen Verbindung auf den Siedepunkt oder durch Erwärmen derselben mit syrupöser Phosphorsäure (K., A.). Bei der Einwirkung von Anilin auf 5-α-Chloräthylpseudocumol (K., A.). Schmelzp.: 163°.

9) ***1,3,5-Trimethyl-2-Vinylbenzol, Vinylmesitylen*** $C_6H_2(CH_3)_3.CH:CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Methylmesitylcarbinol mit in Eis gesättigter Salzsäure auf 120°, neben Mesitylen oder durch Destilliren des mit P_2O_5 gemischten Carbinols (K., A., *B.* **31**, 1009). Durch Erwärmen von α-Chloräthylmesitylen mit Anilin, neben viel polymerisirtem Product (K., A.). — Dünnflüssiges Oel. Kp: 208—209°. Polymerisirt sich beim Behandeln mit 80%iger Schwefelsäure.

Polymeres Vinylmesitylen $(C_{11}H_{14})_x$. *B.* Durch Behandeln der monomolekularen Verbindung mit ca. 80%iger Schwefelsäure (K., A.). Durch Erwärmen von α-Chloräthylmesitylen mit Anilin, neben nur wenig der monomolekularen Verbindung (K., A.). — Krystalle aus Alkohol + Ligroïn. Schmelzp.: 62—64°. Kp_{18}: 178—180° unter geringer Zersetzung.

2¹,2²-Dichlorderivat $C_{11}H_{12}Cl_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2.CCl:CHCl$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracetomesitylen mit PCl_5 (KUNCKELL, KORITZKY, *B.* **33**, 3263). — Oel. Kp: 285—289°. — D^{17}: 1,1998.

6. *Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$ (*S. 172*).

2) ****1-Propenyl-4-Isopropylbenzol*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:CH.CH_3$ (*S. 172*). *B.* Durch Destillation der α-Methyl-β-p-Isopropylphenyläthylenmilchsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1594) mit Schwefelsäure(1:4) (GRIGOROWITSCH, Ж. **32**, 326; *C.* **1900** II, 533).

4) ***1-Methyl-4-Isopropyl-?-Vinylbenzol*** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).CH:CH_2$. **Dichlorderivat** $C_{12}H_{14}Cl_2$ = $(CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).CCl:CHCl$. *B.* Durch Erhitzen von ω-Chloracetocymol (Spl. zu Bd. III, S. 155) mit PCl_5 (KUNCKELL, KORITZKY, *B.* **33**, 3263). — Oel. Kp: 268°. D: 1,1296.

5) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{12}H_{16}$. *B.* Entsteht neben $C_{13}H_{16}$ bei der Destillation von 1 Thl. Alantolsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1594) mit 1 Thl. P_2O_5 (BREDT, POSTH, *A.* **285**, 378). — Flüssig. Kp_{10}: 132°.

7. *Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{18}$ (*S. 173*).

2) ****Isopropylbutenylbenzol*** $C_3H_7.C_6H_4.CH:C(CH_3)_2$ (*S. 173*). *B.* Durch Destillation von p-Isopropylphenyloxypivalinsäure mit 25%iger Schwefelsäure (SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* **31**, 253; *C.* **1899** I, 1204). — Kp: 236—238°.

3) ***Butylhydrinden*** $C_4H_9.C_6H_3(CH_2)_3$. *B.* Aus Hydrinden (S. 87) und Butylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (Fabr. de THANN & MULHOUSE, D.R.P. 80158; *Frdl.* **IV**, 1295). — Kp: 237—240°.

Dinitroderivat $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_4H_9.C_6H(NO_2)_2(CH_2)_3$. *B.* Aus Butylhydrinden (10 Thln.) mit 40 Thln. rauchender Salpetersäure und 80 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 15% Anhydrid) in der Kälte (Fabr. de TH. & M., D.R.P. 80158; *Frdl.* **IV**, 1295). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 121°. Geruchlos.

Trinitroderivat $C_{13}H_{15}O_6N_3 = C_4H_9.C_6(NO_2)_3(CH_2)_3$. *B.* Aus Dinitrobutylhydrinden (10 Thln.) mit 40 Thln. rauchender Salpetersäure und 80 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 30—40% Anhydrid) bei 50—55° (Fabr. de TH. & M., D.R.P. 80158; *Frdl.* **IV**, 1295). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Riecht intensiv nach Moschus.

4) ***Jonen, 1,1,6-Trimethyltetrahydronaphtalin*** $\begin{matrix} CH_2.C(CH_3)_2.CH.CH:CH \\ CH_2-CH \quad C-CH \quad C.CH_3 \end{matrix}$. Constitution: TIEMANN, *B.* **31**, 856, 865. *B.* Beim Kochen von 30 Thln. Jonon (Hptw. Bd. III, S. 117) — sowohl α- wie β- oder gewöhnlichem Jonon (T., *B.* **31**, 873) — mit 100 Thln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7), 75 Thln. Wasser und 2,3 Thln. rothem Phosphor (T., KRÜGER, *B.* **26**, 2682). — Oel. Kp_{10}: 106—107°. D^{20}: 0,9338. n_D: 1,5244. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verharzt an der Luft. — Mit CrO_3 + Eisessig entstehen Jongenogonsäure $C_{13}H_{14}O_3$, Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$ und Jonegenalid (vgl. Hptw. Bd. II, S. 1684). $KMnO_4$ oxydirt in alkalischer Lösung zu Jonegenontricarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 2048). Liefert bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig ein öliges Hydrobromid, das bei der Einwirkung von Brom + etwas Jod in 2,6-Dimethyl-1-Bromomethyl-Tribromnaphtalin (S. 107) übergeht (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2438).

5) ***Iren*** $\begin{matrix} CH.C(CH_3)_2.CH.CH:CH \\ CH-CH_2-CH.CH:C(CH_3) \end{matrix}$. *B.* Bei 10—12-stdg. Kochen von 30 Thln. Iron (Hptw. Bd. III, S. 116) mit 100 Thln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7), 75 Thl. Wasser und 2,3 Thln. Phosphor (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2682). — Oel. Kp_9: 113—115°. D^{20}: 0,9402. Brechungsquotient: 1,5274. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verharzt an der Luft. Verbindet sich direct mit Brom, aber nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht Trioxydehydroiren (Hptw. Bd. III, S. 167).

7a. Derivate eines Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{20}$.

Butylxylyliden-Nitromethan $C_{14}H_{19}O_2N = (C_4H_9)^5(CH_3)_2{}^{1,3}C_6H_2.{}^4CH:CH.NO_2$. *B.* Aus Butylxylylaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 57) und Nitromethan durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ (Fabr. de THANN & MULHOUSE, D.R.P. 94019; *Frdl.* **IV**, 1301). — Schmelzp.: 97—98°.

Dinitrobutylxylyliden-Nitromethan $C_{14}H_{17}O_6N_3 = (C_4H_9)(CH_3)_2(NO_2)_2C_6.CH:CH.NO_2$. *B.* Aus Dinitrobutylxylylaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 57) und Nitromethan in Gegenwart von Natriummethylat (BAUR-THURGAU, BISCHLER, *B.* **32**, 3648; D.R.P. 94019; *Frdl.* **IV**, 1302). — Schmelzp.: 206°.

8a. Menthylbenzol $C_{16}H_{24} = C_6H_5.C_{10}H_{19}$.

B. Aus 20 g Menthylchlorid (Hptw. Bd. III, S. 466), 400 g Benzol und 2 g $AlCl_3$ bei —10° (KONOWALOW, *Ж.* **27**, 458). — Kp: 283° bis 288°. D^{20}_0: 0,9392. D^0_0: 0,9528. $[\alpha]_D$: 3,08°. Mol. Brechungsvermögen: 69,74.

9a. Pinakonan $C_{20}H_{32}$.

B. Bei 12-stdg. Stehen einer mit Jodwasserstoffsäure gesättigten, ätherischen Lösung von Campherpinakon (Spl. zu Bd. III, S. 501) oder von Pinakonen (S. 95) (BECKMANN, *B.* **27**, 2350; *A.* **292**, 21). — Kleine Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 98°. Brom erzeugt Dibrompinakonan.

Chlorpinakonan $C_{20}H_{31}Cl$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen einer, mit HCl-Gas gesättigten, ätherischen Lösung von Campherpinakon $C_{20}H_{34}O_2$ (B., *B.* **27**, 2349; *A.* **292**, 6). Beim Eintragen von 1 Thl. Campherpinakon in 2 Thle. Acetylchlorid (oder $POCl_3$) unter Ab-

kühlung (B.). Beim Behandeln einer ätherischen Pinakonenlösung mit HCl Gas (B.). — Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 75°. Für die Lösung von 2,99 g in 11,734 g Benzol ist bei 18° $[\alpha]_D$: 44°10'. — Mit Alkohol, bezw. $C_2H_5.ONa$ entstehen zwei Aethyläther $C_{20}H_{31}.OC_2H_5$. Feuchtes Silberoxyd erzeugt Pinakonanol $C_{20}H_{31}.OH$. Zerfällt beim Erhitzen mit Sodalösung auf 130° in Salzsäure und Pinakonen $C_{20}H_{30}$. Dieselbe Spaltung erfolgt durch Anilin bei 130° oder beim Kochen mit Silbercyanat (und Aceton).

Brompinakonan $C_{20}H_{31}Br$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen einer, mit Bromwasserstoffsäure gesättigten, ätherischen Lösung von Campherpinakon oder von Pinakonen (B., *A.* **292**, 8). — Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 103°.

Dibrompinakonan $C_{20}H_{30}Br_2$. *B.* Beim Vermischen der Lösung von Pinakonen und Brom (in Ligroïn) (B., *A.* **292**, 20). Beim Behandeln einer Lösung von Pinakonan in CCl_4 mit Brom (B.). — Schmelzp.: 157°. Beim Schütteln der Lösung in Aceton mit Zinkstaub entsteht Pinakonen.

II. *Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{44}$ oder $C_{27}H_{46}$ (?) (*S. 173*).

1) *{***Hydrocholesterilen***}*, **Cholesten** (*S. 173*). *Darst.* Man trägt allmählich Natrium in eine kochende Lösung von je 5 g Cholesterylchlorid (vgl. unten) in 100—120 ccm Fuselöl ein (Mauthner, Suida, *M.* **15**, 87). — Für die Lösung in $CHCl_3$ (bei c = 3,9) ist $[\alpha]_D$: —56,29° (M., S.). Giebt mit Brom zwei Dibromide $C_{27}H_{46}Br_2$ (s. u.). Beim Eintragen von $NaNO_2$ in ein Gemisch aus Cholesten und reiner Salpetersäure entsteht ein bei 105° schmelzender Körper $C_{27}H_{43}O_2N$(?) (M., S., *M.* **15**, 109).

Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$ bezw. $C_{27}H_{45}Cl$, *s. Hptw. Bd. II, S. 1073 u. Spl. dazu.*

Nitrocholesterylchlorid, *s. Hptw. Bd. II, S. 1074.*

Dichlorid, Dichlorcholestan $C_{27}H_{46}Cl_2$. Blätter (aus Aether-Alkohol). Schmelzpunkt: 119—120° (M., S., *M.* **15**, 95). Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Beim Kochen mit Fuselöl und Natrium wird Cholesten regenerirt.

Trichlorcholestan $C_{27}H_{45}Cl_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cholesterylchlorid in $CHCl_3$ (M., S., *M.* **15**, 100). — Blättchen (aus Alkohol-Aceton). Schmelzp.: 106°. Fast unlöslich in Alkohol. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert.

Cholestendibromid, Dibromcholestan $C_{27}H_{46}Br_2$. a) ***α-Derivat.*** Entsteht neben dem β-Derivat beim Vermischen der Lösungen von Cholesten und Brom in $CHCl_3$ (M., S., *M.* **15**, 90). Man verdunstet das $CHCl_3$, löst den Rückstand in Aether und versetzt mit dem gleichen Volumen Alkohol, wobei zunächst das α-Derivat auskrystallisirt. — Tetragonale (Pelikan, *M.* **15**, 91), glasglänzende Prismen (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 141—142°.

β-Derivat. Glasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 106° (M., S.). Geht beim Kochen mit Alkohol in das α-Derivat über.

B. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10} (*S. 173—177*).

Phenylacetylen und seine Homologen R.C:CH werden gewonnen, indem man Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ auf Benzolkohlenwasserstoffe wirken lässt, die so entstehenden ω-Halogenketone $R.CO.CH_2Cl$ durch PCl_5 in αβ-Dihalogenstyrole R.CCl:CHCl umwandelt und letzteren durch Natrium in Aether das Halogen entzieht (Kunckell, Gotsch, *B.* **33**, 2655; K., Koritzky, *B.* **33**, 3261).

I. *Phenylacetylen $C_8H_6 = C_6H_5.C{:}CH$ (*S. 173—174*). *B.* Durch Schütteln von Phenylpropargylaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 63) mit wässeriger Natronlauge, neben Ameisensäure (Claisen, *B.* **31**, 1023). — *Darst.* Man destillirt langsam 1 Thl. trockene Phenylpropiolsäure (Hptw. Bd. II, S. 1438) mit 4 Thln. Anilin (Holleman, *R.* **15**, 157). Aus ω-Bromstyrol (150 g) (S. 85) durch Erhitzen mit Aetzkali (150 g) und absolutem Alkohol (132 g) auf 130—135° während 6—8 Stunden; als Nebenproduct entsteht Phenylvinyläthyläther (Nef, *A.* **308**, 268). Aus α-Chlorstyrol (Hptw. Bd. II, S. 166, b) durch Erhitzen mit 1½ Mol.-Gew. Natriumäthylat oder 2 Mol.-Gew. festem KHO auf 120—130° (N.). — Kp: 142—143°. D^{22}: 0,927. — Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Acetophenon. Durch Anlagerung von HBr entsteht α-Bromstyrol (S. 85). Sulfurylchlorid giebt bei gewöhnlicher Temperatur neben SO_2 und Salzsäure Chlorphenylacetylen (S. 91). Durch Einwirkung von unterbromiger Säure entsteht ω-Dibromacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 121) (Wittorf, *Ж.* **32**, 88; *C.* **1900** II, 29). Beim Erhitzen mit Alkohol und Kalilauge auf 130—140° entsteht Phenylvinyläthyläther $C_{10}H_{12}O$. Durch Erhitzen mit Methyljodid + Aetzkali auf 140° entsteht Phenylallylen (S. 92) (N., *A.* **310**, 333). Bleibt beim Behandeln

mit Jodäthyl und alkoholischem Natriumäthylat unverändert, auch wirken Benzoylchlorid bei 160° und Acetylchlorid bei 100° nicht ein. — *Natriumverbindung $C_8H_5Na = C_6H_5.C⋮C.Na$. *B.* Beim Einbringen von Natriumdraht in eine absolut ätherische Lösung (5—10faches Vol.) von Phenylacetylen (N., *A.* **308**, 275). Sehr hygroskopischer Niederschlag, der sich nicht spontan entzündet. Liefert in der Kälte mit Benzoylchlorid Benzoylphenylacetylen (Spl. zu Bd. III, S. 250), mit Acetophenon Acetophenonphenylacetylen $C_{16}H_{14}O$ (Spl. zu Bd. II, S. 1082). — Quecksilberverbindung $C_{16}H_{10}Hg=(C_6H_5.C⋮C)_2Hg$. *B.* Beim Erhitzen von Jodphenylacetylen (s. u.) und Quecksilber auf 100°; beim Versetzen einer alkalischen Quecksilberjodidjodkaliumlösung mit einer alkoholischen Lösung von Phenylacetylen (N., *A.* **308**, 298). Farblose Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn. Mit Jod in ätherischer Lösung bildet sich Jodphenylacetylen. Quecksilberphenylacetylen setzt sich mit Jodphenylacetylen auch bei 100° nicht um.

1²-Chlorphenylacetylen $C_8H_5Cl = C_6H_5.C⋮CCl$. *B.* Aus Phenylacetylen bezw. dessen Natrium- oder Silber-Verbindung durch Sulfurylchlorid (1 Mol.-Gew.) in ätherischer Lösung (Nef, *A.* **308**, 316). Aus Dichlorstyrol (S. 85) und 1 Mol.-Gew. KOH in alkoholischer Lösung bei 100° (N.). — Angenehm, sehr stark süss riechendes Oel, das bei höherer Temperatur unter Polymerisation verharzt. Kp_{14}: 74°. Chlorphenylacetylen (1 Mol.-Gew.) setzt sich mit Malonsäureester (2 Mol.-Gew.) und einer alkoholischen Lösung von 1 oder 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in der Kälte um; beim Erhitzen des Reactionsproductes auf 230° unter vermindertem Drucke entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_7$, welche nach dem Verseifen und Abspaltung von CO_2 2-Methylnaphtol(4) liefert (N., *A.* **308**, 321).

1²-Bromphenylacetylen $C_8H_5Br = C_6H_5.C⋮CBr$. *B.* Aus ω-Dibromstyrol bezw. Phenylacetylendibromid (S. 86, b und c) durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge auf 100° (Nef, *A.* **308**, 311). Durch Erhitzen von dibromzimmtsaurem Silber (N.). — Farbloses, stark süss riechendes Oel. Kp_{15}: 96°. $D^{24,2}$: 1,456. Polymerisirt sich beim Erhitzen, besonders bei Drucken über 40 mm, sowie beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zu einem rothen Harz. Reagirt sehr heftig mit Zinkstaub und Alkohol unter Bildung von Phenylacetylen. Metallisches Natrium greift selbst bei längerem Stehen nicht an, bei Gegenwart von absolutem Aether bildet sich Phenylacetylen. Wird durch conc. Schwefelsäure bei — 10° in Phenacylbromid umgewandelt. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge bezw. Natriumäthylat auf 100—120° entsteht hauptsächlich Phenylessigsäure, neben wenig Phenylacetylen. Anilin wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen auf 100° entsteht wenig Anilinhydrobromid, während das Bromphenylacetylen grösstentheils polymerisirt wird.

***1²-Jodphenylacetylen** $C_8H_5J = C_6H_5.C⋮CJ$ (*S. 174*). *B.* Durch Zugeben einer Lösung von (119 g) Jod in absolutem Aether zu dem aus (65 g) Phenylacetylen mit (14,7 g) Natriumdraht entstehenden, mit der fünffachen Menge absolutem Aether übergossenen Phenylacetylennatrium (Nef, *A.* **308**, 293). — Farbloses, süss riechendes Oel, Kp_{15}: 117°, D^{23}: 1,75. Scheidet beim Aufbewahren etwas Jod ab, polymerisirt sich zum Theil beim Erhitzen in grösseren Mengen. Giebt mit Ammoniak, Hydroxylamin und Methylanilin keine Additionsproducte, sondern durch Dissociation Phenylacetylen; mit Anilin entsteht indess ein Additionsproduct (s. u.). Giebt mit tertiären Aminbasen kein Tetraalkylammoniumjodid. Beim Erhitzen mit alkoholischen Lösungen von Natriumäthylat, KHO oder KCN, sowie beim Behandeln mit Zinkstaub und Alkohol in der Kälte bildet sich Phenylacetylen. Jodphenylacetylen reagirt selbst bei wochenlangem Stehen nicht mit metallischem Natrium; bei Gegenwart von absolutem Aether als Lösungsmittel bildet sich Phenylacetylennatrium, dagegen kein Diphenyldiacetylen. Auch setzt es sich mit Phenylacetylennatrium bei 100° nicht um. Beim Erhitzen mit metallischem Quecksilber auf 100° entsteht Quecksilber-Phenylacetylen (s. o.). Wird durch ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure in Jodacetophenon übergeführt. Beim Erhitzen mit Silberacetat und Eisessig auf 90—100° bildet sich wahrscheinlich das Dianhydrid eines Essigsäureadditionsproductes $C_6H_5.C(OCOCH_3)_2CH_2J - 2H_2O = C_{12}H_9O_2J$ (s. u.) (N., *A.* **308**, 295). Mit 2 Mol.-Gew. Malonsäureester und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung entsteht Acetylentetracarbonsäureester und Phenylacetylen.

Verbindung $C_{12}H_9O_2J = [C_6H_5.C(O.CO.CH_3)_2CH_2J - 2H_2O]$. Entsteht beim Erhitzen von Jodphenylacetylen (20 g) mit Silberacetat (20 g) bezw. geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig (30 g) auf 90—100° (Nef, *A.* **308**, 295). — Stechend riechendes, die Augen stark angreifendes Oel. Kp_{17}: 170—176°. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Bleibt beim Erhitzen mit Silberacetat auf 120° unverändert. Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure unter Abkühlung bildet sich Jodacetophenon.

Jodphenylacetylenanilid $C_{14}H_{12}NJ = C_6H_5.C⋮CJ{<}^{H}_{NH.C_6H_5}$? *B.* Aus äquimolekularen Mengen Jodphenylacetylen und Anilin in der Kälte (Nef, *A.* **308**, 299). — Farblose

Nadeln. Schmelzp.: 44—46°. Sehr leicht löslich in kaltem Ligroïn. Färbt sich beim Aufbewahren, besonders schnell in Lösungen, gelb und wandelt sich schliesslich in ein schwarzes Harz um. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100°. Alkoholische Kalilauge liefert bei 100° Phenylacetylen, Jodphenylacetylen und Anilin. Beim Behandeln mit Jod in ätherischer Lösung entsteht neben Anilin Trijodstyrol (Hptw. Bd. II, S. 166), beim Erhitzen mit Acetanhydrid Acetanilid und Jodphenylacetylen, beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol Phenylacetylen und Anilin.

*Nitrophenylacetylen $C_8H_5O_2N = C_6H_4(NO_2).C:CH$ (*S. 174*). a) ***o-Derivat*** (*S. 174*). *Darst.*: Kippenberg, *B.* **30**, 1130.

2. *Kohlenwasserstoffe C_9H_8 (*S. 174—175*).

1) ****Phenylallylen*** $C_6H_5.C:C.CH_3$ (*S. 174*). *B.* Durch Einwirkung von Jodmethyl und KHO bei 140° auf Phenylacetylen (S. 90) (Nef, *A.* **310**, 333). — Farbloses, aromatisch riechendes Oel, das sich am Licht gelblich färbt. Kp: 181—182°. Kp_{14}: 74—75°.

2) ****Inden*** (*S. 174—175*) $C_6H_4<^{CH_2}_{CH}>CH$. [Ringformel mit Bezifferung (1)–(7): $-CH_2$ (1), CH (2), CH (3)]. Zur Constitution vgl. auch Kanonnikow, *Ж.* **31**, 633; *C.* **1899** II, 860. *B.* Neben Hydrinden (S. 87), durch Destilliren von Parainden (s. u.) (Krämer, Spilker, *B.* **33**, 2261). Durch Destilliren von hydrindencarbonsaurem (Hptw. Bd. II, S. 1430) Baryum (Perkin, Révay, *B.* **26**, 2251; *Soc.* **65**, 247; vgl. Kipping, Hall, *Soc.* **77**, 469). Durch Erhitzen von Trimethylhydrindaminjodid (Spl. zu Bd. II, S. 586) (K., H., *Soc.* **77**, 469). — *Darst.* α-Hydrindaminchlorhydrat (Hptw. Bd. II, S. 586, Nr. 2, 3) wird vorsichtig erhitzt; das Destillat ist Inden (K., H.). — Kp: 179,5—180,5°. D^4_4: 1,0277. D^{25}_{25}: 1,0221 (Perkin, *Soc.* **65**, 249). Brechungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1230; Gennari, *G.* **24** I, 471. $Kp_{749,6}$: 181—181,3°. D^4_4: 1,0059 (K., H.). — Magnetische Drehung: Perkin. — Wird von wässeriger $KMnO_4$-Lösung zu Hydrindenglykol (Spl. zu Bd. II, S. 1099) und weiter zu Homophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1842) oxydirt (Heusler, Schieffer, *B.* **32**, 29). Bei der Einwirkung einer Schwefelsäure von mehr als 75% Hydrat, sowie von Aluminiumchlorid wird der in Benzol gelöste Kohlenwasserstoff unter lebhafter Temperatursteigerung zu Parainden polymerisirt. Bei vorsichtiger Behandlung mit Schwefelsäure entsteht ein Schwefelsäuremonohydrindenester, dessen Baryumsalz $C_6H_4<^{CH.SO_4.ba}_{CH_2}>CH_2$ gelbliche, krystallinische Blättchen bildet (Kr., Sp., *B.* **33**, 2259). Mit salpetriger Säure entsteht α-Indennitrosit (s. u.), ein weisser Körper vom Schmelzp.: 153° und eine gelbe Verbindung $C_9H_7O_2N$ vom Schmelzp.: 141° (Dennstedt, Ahrens, *B.* **28**, 1331). Liefert mit Benzaldehyd (Thiele, *B.* **33**, 3395) Oxybenzylbenzylideninden (Spl. zu Bd. II, S. 1095), unter anderen Bedingungen Benzylideninden (Spl. zu Bd. II, S. 281). Lässt sich durch Erhitzen mit Halogenalkylen und gepulvertem Aetzkali in der Methylengruppe alkyliren (Marckwald, *B.* **33**, 1504). Condensirt sich mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat zu Indenoxalester (Spl. zu Bd. II, S. 1692) (Th., *B.* **33**, 851).

*Parainden $(C_9H_8)_x$ (*S. 175*). *B.* Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder $AlCl_3$ auf in Benzol gelöstes Inden (Krämer, Spilker, *B.* **33**, 2260). — Weisse Masse. Schmelzp.: 210°. Löslich in Benzol. Destillirt bei 290—340° unter Bildung von etwa 50% Inden neben Hydrinden (S. 87).

α-Indennitrosit $C_9H_8O_3N_2$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Einleiten von N_2O_3 in die Lösung von 10 g Inden in 150 g Aether (Dennstedt, Ahrens, *B.* **28**, 1332). Aus Inden, Amylnitrit und Eisessig (D., A.). — Krystallpulver. Schmelzp.: 107—109° (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkohol u. s. w. Geht beim Kochen mit absolutem Alkohol in β-Indennitrosit über (s. u.).

β-Indennitrosit $C_9H_8O_3N_2$. *B.* Beim Kochen von α-Indennitrosit mit absolutem Alkohol (D., A., *B.* **28**, 1332). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 136° bis 137°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

3) ***p-Tolylacetylen*** $CH_3.C_6H_4.C:CH$. *B.* Durch Reduction von p-Tolyl-αβ-Dichloräthylen (S. 87, Nr. 3, 4) mittels Natrium in Aether (Kunckell, Gotsch, *B.* **33**, 2656). — Prismen. Schmelzp.: 23°. Kp_{35-40}: 60—70°. Kp_{760}: 168—170°. D^{18}: 0,912. Riecht nach Anis und Fenchel.

p-Tolylchloracetylen $C_9H_7Cl = CH_3.C_6H_4.C:C.Cl$. *B.* Man erhitzt p-Tolyl-$\alpha\beta$-Dichloräthylen (S. 87, Nr. 3, 4) mit alkoholischer Kalilauge (K., G., *B.* **33**, 2655). — Oel. Kp_{55}: 145—150°. D^{18}: 1,1142.

3. *Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$ (*S. 175*).

5) ***1-Phenylbutadiën(1,3)*** $C_6H_5.CH:CH.CH:CH_2$. *B.* Durch Destilliren von nicht völlig reiner Allocinnamylidenessigsäure (LIEBERMANN, RIIBER, *B.* **33**, 2401). — Stark lichtbrechendes Oel.

6) ***p-Divinylbenzol*** $C_6H_4(CH:CH_2)_2$. *B.* Beim Destilliren von $1^1,4^1$-Dibrom-p-Diäthylbenzol $C_6H_4(CHBr.CH_3)_2$ mit Chinolin unter etwa 10 mm Druck (INGLE, *B.* **27**, 2528). — Kp: ca. 180° (unter Zersetzung). Verbindet sich mit HBr zu $1^1,4^1$-Dibromdiäthylbenzol (S. 34).

$1^2,4^2$-Dinitroderivat, p-Phenylenbisnitroäthylen $C_{10}H_8O_4N_2 = NO_2.CH:CH.C_6H_4.CH:CH.NO_2$. *B.* Aus Terephtalaldehyd und Nitromethan in Alkohol mittels methylalkoholischer Kalilauge; man zerlegt das sich ausscheidende Kaliumsalz mit Mineralsäuren (THIELE, *B.* **32**, 1295). — Orangeglänzende Krystalle, die sich von 200° ab zersetzen und bei 230° unter Gasentwickelung völlig schmelzen. Schwer löslich in heissem Alkohol.

7) ***p-Aethylphenylacetylen*** $C_2H_5.C_6H_4.C:CH$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf p-Aethyl-α,β-Dichlorstyrol (S. 88, Nr. **4**, 8) in Aether (KUNCKELL, KORITZKY, *B.* **33**, 3261). — Oel. Kp_{10}: 110°. D^{18}: 0,9086. Riecht stark nach Anis.

p-Aethylphenylchloracetylen $C_{10}H_9Cl = C_2H_5.C_6H_4.C:CCl$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von p-Aethyl-α,β-Dichlorstyrol (S. 88, Nr. **4**, 8) mit alkoholischer Kalilauge (K., K., *B.* **33**, 3261). — Oel. Kp_{35}: 160—170°. D^{17}: 1,0871. Riecht intensiv nach Apfelsinen.

8) ***p-Xylylacetylen*** $(CH_3)_2C_6H_3.C:CH$. p-Xylylchloracetylen $C_{10}H_9Cl = (CH_3)_2{}^{1,4}C_6H_3.C:CCl$. *B.* Aus 1,4-Dimethyl-$2^1,2^2$-Dichlorovinylbenzol (S. 88) und alkoholischer Kalilauge (KUNCKELL, GOTSCH, *B.* **33**, 2657). — Oel. Kp_{27}: 135—140°. D^{19}: 1,0743.

9) *α-**Methylinden, 1-Methylinden*** $C_6H_4\langle{}^{CH.CH_3}_{CH}\rangle CH$. *B.* Durch Erhitzen von Inden mit je dem $1^1/_2$-fachen Gew. Jodmethyl und gepulvertem Aetzkali (MARCKWALD, *B.* **33**, 1505). — Flüssig. Kp: 197—200°. Leichter als Wasser. Ein Tropfen Methylinden, mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen, giebt eine tief bordeauxrothe, schwach grün fluorescirende Lösung, die bei langsamem Verdünnen mit Wasser einen anfangs rothgefärbten, dann weissen, amorphen Niederschlag abscheidet.

4. *Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{12}$ (*S. 175*).

2) ***p-Isopropylphenylacetylen*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.C:CH$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes p-Isopropyl-α,β-Dichlorstyrol (S. 88, Nr. **5**, 5) (KUNCKELL, KORITZKY, *B.* **33**, 3262). — Oel. Kp_{10}: 110—120°. D^{17}: 0,9124.

p-Isopropylphenylchloracetylen $C_{11}H_{11}Cl = (CH_3)_2CH.C_6H_4.C:CCl$. *B.* Aus p-Isopropyl-$\alpha,\beta$-Dichlorstyrol (S. 88, Nr. **5**, 5) durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (K., K., *B.* **33**, 3262). — Oel. Kp_{30}: 170—180°. D^{17}: 1,0852.

3) ***Symm. Trimethylphenylacetylen*** $(CH_3)_3C_6H_2.C:CH$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes $2^1,2^2$-Dichlorovinylmesitylen (S. 88) (K., K., *B.* **33**, 3263). — Oel. Kp_{20}: 168—175°. D^{17}: 0,8731. Riecht ätherisch.

Trimethylphenylchloracetylen $C_{11}H_{11}Cl = (CH_3)_3C_6H_2.C:CCl$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf $2^1,2^2$-Dichlorovinylmesitylen (S. 88) (K., K., *B.* **33**, 3263). — Oel. Kp_{20}: 180—190°. D^{18}: 1,0349.

5. *Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{14}$ (*S. 176*).

5) ***1-Methyl-4-Isopropylphenylacetylen*** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).C:CH$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes 1-Methyl-4-Isopropyl-Dichlorovinylbenzol (S. 88) (KUNCKELL, KORITZKY, *B.* **33**, 3264). — Oel. Kp_{50}: 128—130°. D^{17}: 0,8882.

1-Methyl-4-Isopropylphenylchloracetylen $C_{12}H_{13}Cl = (CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).C:CCl$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 1-Methyl-4-Isopropyl-Dichlorovinylbenzol (K., K., *B.* **33**, 3263). — Oel. Kp_{40}: 215°. D^{17}: 1,0512.

5a. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{16}$.

1) ***Divinylmesitylen*** $(CH_3)_3{}^{1,3,5}C_6H(CH:CH_2)_2{}^{2,4}$. $2^1,2^2,4^1,4^2$-Tetrachlorderivat $C_{13}H_{12}Cl_4 = (CH_3)_3C_6H(CCl:CHCl)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Di-ω-Chloracetomesitylen

mit PCl_5 (KUNCKELL, HILDEBRANDT, *B.* **33**, 3264 Anm.). — Dickes Oel. Kp_{14}: 200—210°. D^{18}: 1,350.

2) ***1-Methyl-3-Phenylcyclohexen(4 oder 5), m-Methyltetrahydrodiphenyl*** $C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH.CH_3}{CH:CH}>CH_2$ oder $C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH.CH_3}{CH_2.CH}\geqslant CH$. *B.* Aus dem 1-Methyl-3-Phenylcyclohexanol(5) (Spl. zu Hptw. Bd. II, S. 1071) durch Erhitzen mit überschüssigem P_2O_5 auf 120° (KNOEVENAGEL, GOLDSMITH, *A.* **303**, 264). — Flüssig. $D^{22}{}_4$: 0,9581. Kp: 248° bis 252°. Kp_{17}: 128—130°. $n_D{}^{22}$: 1,5402. Entfärbt sofort eine Lösung von Brom in Chloroform sowie verdünnte $KMnO_4$-Lösung. Oxydirt sich an der Luft.

3) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{13}H_{16}$. *B.* Entsteht neben $C_{12}H_{16}$ (S. 89) bei der Destillation von 1 Thl. Alantolsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1594) mit 1 Thl. P_2O_5 (BREDT, POSTH, *A.* **285**, 379). — Flüssig. Kp: 288°. Kp_{10}: 132°.

6. *Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{18}$ (*S. 176*).

2) ***Kohlenwasserstoff*** $\begin{matrix} C_6H_5.C(CH_3).CH \\ | \\ C(CH_3)_2.CH_2 \end{matrix}\geqslant CH$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Phenyldihydroisolauronylchlorid (Spl. zu Bd. II, S. 1435) auf 140° (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 840). — Kp_{40}: 195—200°.

3) ***Hexahydromethylfluoren*** $CH_3.C_6H_9<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH_2}$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylmethylcyclohexanol mit P_2O_5 (WALLACH, *B.* **29**, 2962). — Kp_{14}: 128°. D: 0,99. $n_D{}^{20}$: 1,5455. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Reducirt nicht $KMnO_4$.

4) ***Kohlenwasserstoff*** $CH_3.C_6H_4.C\leqslant\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CH_2}{C(CH_3).CH_2}>CH_2$ (?). *B.* Bei allmählichem Eintragen von (etwas über 1 Mol.-Gew.) P_2O_5 in siedendes p-Tolylhexylketon $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_{13}$ (KIPPING, RUSSELL, *Soc.* **67**, 507). — Flüssig. Kp: 260—262°. Brom wirkt bromirend. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Terephtalsäure.

7a. 1-Methyl-3-p-Isopropylphenyl-Cyclohexen(4 oder 5) $C_{16}H_{22} = C_3H_7.C_6H_4.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH.CH_3}{CH:CH}>CH_2$

oder $C_3H_7.C_6H_4.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH.CH_3}{CH_2.CH}\geqslant CH$. *B.* Aus 1-Methyl-3-Isopropylphenyl-Cyclohexanol(5) (Spl. zu Hptw. Bd. II, S. 1071) durch Erhitzen mit P_2O_5 oder Kochen mit Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, GIESE, WEDEMEYER, *A.* **303**, 272). — Wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 149—150°. Kp_{14}: 157—158°. $D^{14}{}_4$: 0,9376. $n_D{}^{14}$: 1,5283.

7b. Methylisopropylhexahydrofluoren $C_{17}H_{24}$ =

$$\begin{matrix} & CH.CH_3 & & & CH & \\ H_2C & & CH.CH_2.C & & & CH \\ | & & | & & \| & | \\ H_2C & & CH — & C & & CH \\ & CH.C_3H_7 & & & CH & \end{matrix}$$

B. Beim Erhitzen von Benzylmenthol mit dem doppelten Gewicht P_2O_5 zuerst auf 140° und dann auf 175° im Vacuum (12 mm) (WALLACH, *A.* **305**, 264). — Oel. Kp_{10}: 153—155°.

7c. Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$.

B. Entsteht neben Oktan und Oktylen bei der Destillation von Cholesterylchlorid (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **17**, 43). — Blau violett fluorescirendes Oel. Kp: 355—370°. Addirt Brom.

8. *Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{30}$ (*S. 176*).

2) ***Biscarven (Dicarvelen)***

$$\begin{matrix} & H_3C.C & & & & C.CH_3 & \\ HC & & CH — & HC & & & CH \\ | & & | & | & & & | \\ H_2C & & CH_2 & H_2C & & & CH_2 \\ & CH & & & & CH & \\ & C(:CH_2).CH_3 & & & & C(:CH_2).CH_3 & \end{matrix}$$

B. Durch Erwärmen von Dicarvelol (Spl. Bd. I, S. 97) mit P_2O_5 auf 100—110°, neben Cymol (?) (HARRIES, *B.* **32**,

1316; H., KAISER, *B.* **32**, 1325). — Lichtgelbe Flüssigkeit von schwach kautschukartigem Geruch. Kp_{11}: 169—171°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter als Wasser. Brom färbt die Eisessiglösung dunkelviolett. Mit Eisessig-Schwefelsäure oder conc. Schwefelsäure entsteht eine tiefrothe, auf Zusatz von Wasser verschwindende Färbung.

3) ***Pinakonen.*** *B.* Entsteht, neben Campherpinakonäthyläther, aus Campherpinakon (Spl. zu Bd. III, S. 501) und verdünnter Schwefelsäure + Alkohol (BECKMANN, *B.* **27**, 2349). Bei 3-stdg. Erhitzen auf 130° von Chlorpinakonan (S. 89) mit Sodalösung (B., *A.* **292**, 17). Beim Kochen von Pinakonanol oder dessen Propyläther (gelöst in Aceton) mit verdünnter Schwefelsäure (1:6) (B.). — Federförmige Krystalle (aus Aceton + Alkohol). Schmelzp.: 55—56°. Schwer löslich in Aethylalkohol, leicht in Aether, Benzol, Ligroïn und Aceton. n_D^{61}: 1,50233.. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch entsteht ein bei 70° schmelzender Körper $C_{20}H_{30}O$. Verbindet sich mit Salzsäure zu Chlorpinakonan und mit Brom zu Dibrompinakonan. Jodwasserstoffsäure erzeugt in ätherischer Lösung Pinakonan (S. 89). — Nitrosochlorid $C_{20}H_{30}ONCl$. Schmelzp.: 150° (unter Zersetzung) (B.). — Dibromid $C_{20}H_{30}Br_2$. Schmelzp.: 157°.

II. *Kohlenwasserstoffe aus Cholesterin (*S. 176—177*).

****α-Cholesterilin*** ($C_{27}H_{42}$)? (*die im Hptw. S. 176, Z. 4 v. u. aufgeführte Verbindung*). *B.* Entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin (Hptw. Bd. II, S. 1071) oder auf das bei 79,5—80° schmelzende Cholesterilen (s. u.); jedoch nur in geringer Menge (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **17**, 33). — Schmelzp.: 235—260°.

****β-Cholesterilin*** (*Hptw. S. 177, Z. 1—3 v. o.*). Entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin nur in Spuren (M., S.).

****γ-Cholesterilin*** ($C_{27}H_{42}$)$_2$ (*Hptw. S. 177, Z. 4—5 v. o.*). *B.* Entsteht neben wenig α- und Spuren von β-Cholesterilin aus Cholesterin und Schwefelsäure (M., S.). Entsteht neben wenig α-Cholesterilin beim Behandeln von Cholesterilen mit Schwefelsäure (M., S.).

****a-Cholesteron*** (*S. 177, Z. 10—12*). *Die Verbindung ist identisch mit dem bei 79,5—80° schmelzenden Cholesterilen* (s. u.) (M., S.).

****b-Cholesteron*** (*S. 177, Z. 13—14*). *Die an dieser Stelle beschriebene Verbindung ist wahrscheinlich Cholesteryläther* ($C_{27}H_{43}$)$_2$*O, ihr Schmelzpunkt wurde bei 192° gefunden* (M., S.).

****Cholesterilen*** aus Cholesterylchlorid (*S. 177, Z. 17—19 v. o.*) $C_{27}H_{42}$. *B.* Beim Erhitzen von Cholesterylchlorid im Rohr mit überschüssiger Natriumäthylatlösung (M., S., *M.* **17**, 33). Entsteht neben Cholesteryläther bei 1/4-stdg. Erhitzen auf 200° eines Gemenges aus 25 g entwässertem Cholesterin und 25 g wasserfreiem Kupfersulfat (M., S., *M.* **17**, 34); man extrahirt das Product mit Benzol, verdampft den Benzolauszug und kocht den Rückstand wiederholt mit Alkohol aus, wobei nur das Cholesterilen gelöst wird. — Nadeln oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 79,5—80,5°. Löslich in Vitriolöl mit braungelber Farbe und stark grüner Fluorescenz. Addirt 1 Mol.-Gew. Brom und 1 Mol.-Gew. Jod. Mit Schwefelsäure entstehen γ-Cholesterilin und wenig α-Cholesterilin (s. o.). Bei der Destillation entstehen $C_{16}H_{24}$ (Kp: 360—390°) und $C_{20}H_{30}$ (Kp: 400—410°) (M., S., *M.* **17**, 45).

IIa. Sitosten $C_{27}H_{44}$.

(Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt.) *B.* Aus Sitosterylchlorid (Spl. zu Bd. II, S. 1077) in amylalkoholischer Lösung und Natrium aus Rückflusskühler (BURIÁN, *M.* **18**, 562). — Breite Nadeln. Schmelzp. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 61°, bezw. 63° und 67—68°. $[\alpha]_D$: —38,79° (in ätherischer Lösung c = 3,569).

Sitostendibromid $C_{27}H_{44}Br_2$. *B.* Aus Lösungen von Sitosten und Brom in CS_2 (B., *M.* **18**, 565) — Mikroskopische Rosetten, erweichen bei 70°, werden flüssig bei 105—110°.

C. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12} (*S. 177—220*).

I. *Naphtalin $C_{10}H_8$ (*S. 178—217*).

Litteratur: TÄUBER, NORMAN; die Derivate des Naphtalins, welche für die Technik Interesse besitzen (Berlin 1896). — Tabellarische Uebersicht von technisch wichtigen Naphtalin-Derivaten vgl. auch: *Frdl.* **IV**, 623—643.

Zur Constitution s.: THIELE, *A.* **306**, 136; KNOEVENAGEL, *A.* **311**, 228. Mathematische Berechnung der Anzahl isomerer Naphtalinderivate: REY, *B.* **33**, 1910; KAUFFMANN, *B.* **33**, 2131). — *V.* Reichlich im Vorlauf des Braunkohlentheers, dagegen nicht im Vorlauf des

Schiefertheers (HEUSLER, *B.* **30**, 2744). — *B.* Naphtalin entsteht aus der Verbindung $C_{15}H_{20}O_2$, die von BÜRCKER aus Camphersäureanhydrid und Benzol durch $AlCl_3$ gewonnen wurde, wenn man sie allmählich bis auf 220° mit Jodwasserstoffsäure (D: 2) erhitzt; Ausbeute: 40—50% der gebildeten Kohlenwasserstoffe (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 216).

Bestimmung im Steinkohlengas: COLMAN, SMITH, *C.* **1900** I, 877.

Quantitative Bestimmung: Man erhitzt mit wässeriger, $^1/_{20}$ Normal-Pikrinsäurelösung und titrirt die überschüssige Pikrinsäure mit $^1/_{10}$ Normal-Barytlösung und Lakmoïd (KÜSTER, *B.* **27**, 1101).

{Blättchen oder monokline Tafeln (GROTH, *J.* **1870**, 4;} NEGRI, *G.* **23** II, 379). Aenderung des Schmelzpunkts durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 664. D^{25}_{25}: 1,0070. D^{95}_{95}: 1,0056 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1195). Mit grünlich-gelber Farbe in flüssiger SO_2 leicht löslich (WALDEN, *B.* **32**, 2864). Dampfdruck: ALLEN, *Soc.* **77**, 400; Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 329. Magnetisches Drehungsvermögen: 25,13 bei 15,8° (P., *Soc.* **69**, 1195). Durch Oxydation des Naphtalins mit Permanganaten oder Manganaten entstehen Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1960) und Phtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1792) (TSCHERNIAC, D.R.P. 79 693, 86 914; *Frdl.* **IV**, 162, 163; *B.* **31**, 139; PROCHÁZKA, *B.* **30**, 3108). Durch Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat bei Gegenwart von Quecksilbersulfat auf 200° und darüber entsteht Phtalsäure bezw. Sulfophtalsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 91 202; *Frdl.* **IV**, 164). Bei der Sulfurirung entsteht zunächst die 1-Sulfosäure, dann die 1,5-Disulfosäure; bei Anwendung rauchender Schwefelsäure bilden sich Polysulfosäuren (1,3,5-,1,3,6-Trisulfosäure u. a., S. 102—103); vgl.: ERDMANN, *B.* **32**, 3186. Auch beim Erhitzen mit $KHSO_4$ und KNO_3 auf 150—160°, oder mit $NaHSO_4$ und KNO_3 bis 350° (Rohr) entsteht — ebenso wie bei der Nitrirung unter gewöhnlichen Bedingungen — nur α-Nitronaphtalin (S. 99), nicht β-Nitronaphtalin (NÄGELI, *Bl.* [3] **21**, 786). Bei der Einwirkung von Bromschwefel und Salpetersäure wird α-Bromnaphtalin (S. 97) neben etwas Nitronaphtalin gebildet (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2885). Bei der Einwirkung von Jodschwefel und Salpetersäure entsteht ein Gemenge von Nitronaphtalin, α- und β-Jodnaphtalin (S. 98) (E., G., *B.* **33**, 2882).

Additionsproduct mit 3,5-Dinitro-1,2-Dinitrosobenzol (vgl. S. 53) $C_6H_2O_6N_4$. $C_{10}H_8$. *B.* Die Componenten werden in Aether bezw. Benzol gelöst und die Lösungen vermischt (DROST, *A.* **307**, 58). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 172°.

* Naphtalindihydrür $C_{10}H_{10} = C_6H_4<{CH_2.CH \atop CH_2.CH}$ (*S. 183*). *Darst.* Man giesst die Lösung von 15 g Naphtalin in 300 ccm absolutem Alkohol allmählich auf 22,5 g Natrium und kocht dann (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 75). — HClO erzeugt Tetrahydronaphtylenchlorhydrin.

* Dibromid $C_{10}H_{10}Br_2 = C_6H_4<{CH_2.CHBr \atop CH_2.CHBr}$ (*S. 183*). Beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol entstehen Naphtalin und Dihydronaphtalin (B., L., *A.* **288**, 97). Beim Kochen mit Pottaschelösung entsteht Tetrahydronaphtylenglykol.

* Naphtalintetrahydrür $C_{10}H_{12}$ (*S. 183*). b) * ***β-Derivat*** (*S. 183*). *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen auf 180° von Tetrahydronaphtylenoxyd mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor (B., L., *A.* **288**, 94).

* Substitutionsproducte des Naphtalins (*S. 185—217*).

* Fluornaphtalin $C_{10}H_7Fl$ (*S. 185*). b) * ***β-Derivat*** (*S. 185*). *B.* Durch Erwärmen der wässerigen Lösung von β-Naphtalindiazoniumchlorid mit Flusssäure (VALENTINER, SCHWARZ, D.R.P. 96 153; *C.* **1898** I, 1224).

* Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ (*S. 185*). a) * ***1-(α-)Chlornaphtalin*** (*S. 185*). D^{20}_4: 1,19382. Dispersion, Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 627, 646. Wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 182° kaum verändert (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 323).

b) * ***2-(β)-Chlornaphtalin*** (*S. 185*). *Darst.* Man verreibt 30 g β-Naphtylamin mit 360 g conc. Salzsäure und giesst in das im Kältegemisch befindliche Gemenge die Lösung von 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (1 Thl. in 10 Thln. Wasser). Man lässt 6 Stunden im Eis stehen und tröpfelt dann die Lösung in eine fortwährend auf 70° gehaltene Lösung von 1 Thl. Kupferchlorür in 12 Thln. conc. Salzsäure. Darauf lässt man über Nacht stehen und destillirt im Dampfstrome (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **65**, 877).

* Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ (*S. 185—187*). d) * ***1,5-Dichlornaphtalin*** (*S. 186*). *B.* Aus 1,8-Dichlornaphtalin (S. 97) beim Erhitzen mit Salzsäure auf 290° (ARMSTRONG, WYNNE, *P. Ch. S.* Nr. **182**).

e) * ***1,6 = 2,5-Dichlornaphtalin*** (*S. 186*). *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlornaphtalin-6-Sulfonsäurechlorid oder von 2-Chlornaphtalin-5-Sulfonsäurechlorid (S. 104) für

sich auf 240° (A., W., *B.* **29** Ref., 226). Beim Erhitzen von 1,6-Dichlornaphtalin-4,8(oder 3,8)-Disulfonsäure (S. 105) mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1981). Durch Einwirkung von Kupferpulver auf diazotirtes 1,6-Diaminonaphtalin in salzsaurer Lösung (KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2419).

f) ***1,7-Dichlornaphtalin*** (*S. 186*). *B.* Bei der Hydrolyse von 1,8-Dichlornaphtalinsulfosäure(3) (S. 105) durch Schwefelsäure und Phosphorsäure in überhitztem Dampf (ARMSTRONG, WYNNE, *P. Ch. S.* Nr. **182**).

g) ***1,8-Dichlornaphtalin*** (*S. 186*). *B.* Beim Erhitzen von 1,8-Chlornaphtalinsulfonsäurechlorid (S. 104) auf 220° (A., W., *B.* **29** Ref., 227). — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250—290° in 1,5-Dichlornaphtalin (S. 96) umgewandelt (A., W., *P. Ch. S.* Nr. **182**).

*Trichlornaphtalin $C_{10}H_5Cl_3$ (*S. 187—188*). d) ***1,2,6-Trichlornaphtalin*** (*S. 187*). Schmelzp.: 92,5° (A., W., *B.* **29** Ref., 227).

e) ***1,2,7-Trichlornaphtalin*** (*S. 187*). Schmilzt bei 88° und nach dem Erstarren bei 84° (A., W., *B.* **29** Ref., 224).

f) ***1,2,8-Trichlornaphtalin*** (*S. 186*). *B.* Aus 7,8-Dichlor-α-Naphtol und PCl_5 (A., W., *P. Ch. S.* Nr. **151**). — Schmelzp.: 83,5°.

h) ***1,3,6-Trichlornaphtalin*** (*S. 187*). *B.* Aus 1-Chlornaphtalin-3,6-Disulfonsäure (S. 104) und PCl_5 (A., W., *B.* **29** Ref., 226).

k) ***1,3,8-Trichlornaphtalin*** (*S. 187*). Schmilzt bei 89,5° und nach dem Erstarren bei 85° (A., W., *B.* **29** Ref., 227).

m) ***1,4,6-Trichlornaphtalin*** (*S. 188*). *B.* Aus 1,4-Dichlor-6-Aminonaphtalin durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 3). — Schmelzp.: 69°. Sublimirbar.

n) ***1,6,7-Trichlornaphtalin*** (*S. 188*). *B.* Aus 6,7-Dichlor-α-Naphtol und PCl_5 (ARMSTRONG, WYNNE, *B.* **29** Ref., 224).

o) ***2,3,6-Trichlornaphtalin*** (*S. 188*) *und* p) ***2,3,7*(?)*-Trichlornaphtalin*** (*S. 188*) *sind identisch.*

S. 189, Z. 19 v. o. statt: „B. 19, 1105“ lies: „B. 19, 1165“.

*Perchlornaphtalin $C_{10}Cl_8$ (*S. 189*). Ueber einen bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure entstehenden rothen Beizenfarbstoff vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 66611; *Frdl.* **III**, 271.

*Chloradditionsproducte (*S. 189—190*). ***Naphtalintetrachlorid** $C_{10}H_8Cl_4$ (*S. 189*). Konnte nicht in mehr als einer Form erhalten werden (MORTON, *Am.* **19**, 264). Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,45) α-Dichlornaphtochinon. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht 2,4-Dichlornaphtol(1) (Hptw. Bd. II, S. 859) (HELBIG, *B.* **28**, 505).

Chlornaphtalintetrachlorid** $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ (*S. 190*). a) ****α-Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl_5 = C_{10}H_7Cl.Cl_4$ (*S. 190*). *B.* Durch Selbstzersetzung von α-Naphtyljodidchlorid (S. 98), neben 4-Jod-1-Chlornaphtalin, Salzsäure und Jod (WILLGERODT, SCHLÖSSER, *B.* **33**, 693).

*Bromsubstitutionsproducte (*S. 190—193*). ***Bromnaphtalin** $C_{10}H_7Br$ (*S. 190 bis 191*). a) ***1-(α)-Bromnaphtalin*** (*S. 190*). Brechungsvermögen: WALTER, *J.* **1891**, 328. Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 627. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 428). Liefert bei 140° mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Naphtalintetrahydrür (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 323). Beim Erhitzen auf 355° mit Anilin und Natronkalk entsteht Phenyl-β-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 602) KYM, *J. pr.* [2] **51**, 326).

b) **β-Bromnaphtalin** (*S. 191*). Wird erst bei 182° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Naphtalintetrahydrür reducirt (K., L., *J. pr.* [2] **61**, 323).

Tribromnaphtalin** $C_{10}H_5Br_3$ (*S. 192*). f) ***1,4,6*(?)*-Tribromnaphtalin. *B.* Beim Kochen des Diazoniumsulfats des 1,4,6(?)-Tribrom-2-Aminonaphtalins (vgl. Spl. zu Bd. II, S. 595) mit absolutem Alkohol (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 17). — Nadeln aus Alkohol oder Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 98°. Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in den meisten indifferenten Lösungsmitteln.

*Bromadditionsproducte (*S. 193*). **Naphtalintetrabromid** $C_{10}H_8Br_4$. *B.* Zu 100 g feingepulvertem Naphtalin, das mit etwas gestossenem Eis und 200 ccm 4%iger Natronlauge angerührt ist, lässt man 150 g Brom unter Kühlung und Schütteln tropfen. Eine stereoisomere Verbindung wurde nicht aufgefunden (ORNDORFF, MOYER, *Am.* **19**, 262). — Durchsichtige Prismen. Monoklin (GILL). Schmelzp.: 111° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in heissem Alkohol. Beim Erhitzen entweichen Brom und Bromwasserstoffsäure und es entstehen 1,4-Dibromnaphtalin (Hptw. Bd. II, S. 191) und α-Monobromnaphtalin (s. o.). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht α-Bromnaphtalin, bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure.

*Jodderivate (*S. 194*). *Jodnaphtalin $C_{10}H_7J$ (*S. 194*). a) ***1-(α)-Jodnaphtalin*** (*S. 194*). Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Naphtalin (Klages, Liecke, *J. pr.* [2] **61**, 323).

Chlorid, **α-Naphtyljodidchlorid** $C_{10}H_7Cl_2J = C_{10}H_7.JCl_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf in gekühltem Eisessig oder Aether gelöstes α-Jodnaphtalin und Fällen mit Ligroïn (Willgerodt, *B.* **27**, 591; W., Schlösser, *B.* **33**, 692). — Eigelbe Nadeln. Schwer löslich, leicht zersetzlich, speciell in Chloroformlösung, unter Entwickelung von Salzsäure, Abscheidung von Jod und Bildung von α-Chlornaphtalintetrachlorid (S. 97) und 1-Chlor-4-Jodnaphtalin (s. u.).

b) ***2-(β)-Jodnaphtalin*** (*S. 194*). *B.* Entsteht neben Nitronaphtalin und α-Jodnaphtalin bei der Einwirkung von Jodschwefel + Salpetersäure auf Naphtalin (Edinger, Goldberg, *B.* **33**, 2882). — Kp: 308—310° (corr.) (Hirtz, *B.* **29**, 1408). Bleibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unverändert, bei 140° entsteht Naphtalintetrahydrür (Klages, Liecke, *J. pr.* [2] **61**, 323).

Chlorid, **β-Naphtyljodidchlorid** $C_{10}H_7.JCl_2$. Gelbe Nadeln (Willgerodt, *B.* **27**, 592).

1-Chlor-4-Jodnaphtalin $C_{10}H_6ClJ$. *B.* Bei der Zersetzung des α-Naphtyljodidchlorids (s. o.) in Chloroform, neben α-Chlornaphtalintetrachlorid, Salzsäure und Jod (W., Schlösser, *B.* **33**, 693). — Gelbliches Oel. Siedet weit oberhalb 300°. Flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Aether, Chloroform, Ligroïn, Benzol und Eisessig. Die Eisessiglösung scheidet bei der Einwirkung von Chlor als gelbes krystallinisches Pulver das sehr zersetzliche Chlornaphtyljodidchlorid ab.

*Bromjodnaphtalin $C_{10}H_6BrJ$ (*S. 194*). a) ***1-Brom-2-Jodnaphtalin*** (*S. 194*). *B.* Entsteht neben bei 55° schmelzendem Bromjodnaphtalin (s. u. sub d) aus 2-Jodnaphtalin und Brom (Hirtz, *B.* **29**, 1409).

c) ***1,4-Bromjodnaphtalin*** (*S. 194*). *B.* Aus 1-Jodnaphtalin und Bromdämpfen (H., *B.* **29**, 1408). — Schmelzp.: 85,5°.

d) ***Bromjodnaphtalin.*** *B.* Entsteht neben 1-Brom-2-Jodnaphtalin aus 2-Jodnaphtalin und Bromdämpfen (H., *B.* **29**, 1408). — Schwer erstarrendes Oel. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 55°.

Jodosonaphtalin $C_{10}H_7.JO$. a) ***α-Derivat, α-Jodosonaphtalin.*** *B.* Analog dem Jodosobenzol (Hptw. Bd. II, S. 77 u. Spl. dazu) (Willgerodt, *B.* **27**, 592; Ortoleva, *G.* **30** II, 10). — Schmelzp.: 135—145° (Gasentwickelung). Löslich in kaltem Eisessig. — Von Wasser wird das α-Jodosonaphtalin unter Bildung von α-Jodnaphtalin, Jodsäure und α-Dinaphtyl (?) zersetzt. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (conc. Schwefelsäure, P_2O_5) entsteht 1,1'-Dijod-4,4'-Binaphtyl. — Salze (W., Schlösser, *B.* **33**, 694): Basisches Nitrat $C_{10}H_7.J(OH).NO_3$. *B.* Durch Verreiben von α-Jodosonaphtalin mit verdünnter Salpetersäure. Nädelchen aus Chloroform. Unlöslich in Aether. Zersetzt sich innerhalb 2 Tagen. — Basisches Sulfat $(C_{10}H_7.J.OH)_2SO_4$. *B.* Durch Verreiben von α-Jodosonaphtalin mit verdünnter Schwefelsäure. Sehr unbeständig. Verpufft sehr bald beim Stehen. Beim Erwärmen mit Eisessig entsteht 1,1'-Dijod-4,4'-Binaphtyl. — Acetat $C_{10}H_7.J(O.COCH_3)_2$. *B.* Durch Lösen von α-Jodosonaphtalin in Eisessig. Krystalle. Zersetzt sich bei 192° (W.). Schmelzp.: 170—175° unter Zersetzung (O.). Löslich in Eisessig, Chloroform und heissem Benzol, unlöslich in Aether. Wird von Wasser zersetzt. Oxydirt Alkohol.

b) ***β-Derivat.*** Gelbgrau, amorph. Explodirt bei 127—128° (W.). Nur spurenweise löslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol.

Jodonaphtalin $C_{10}H_7.JO_2$. *B.* Aus der wasserhaltigen Pyridinlösung des α-Jodnaphtalins (s. o.) mittels Chlor (Ortoleva, *G.* **30** II, 10). — Weisse Masse. Löslich in heissem Eisessig. Bei 155° explodirend.

b) ***β-Derivat.*** *B.* Entsteht neben 4-Jodo-o-Phtalsäure bei 8-stdg. Umrühren von β-Naphtyljodidchlorid mit Chlorkalklösung (Willgerodt, *B.* **29**, 1573). — Mikroskopische Blättchen (aus Eisessig). Verpufft bei 200°. Etwas löslich in Alkohol, Wasser und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Benzol. — Chlorkalklösung erzeugt 4-Jodo-o-Phtalsäure.

Phenylnaphtyljodoniumhydroxyd $C_{16}H_{13}OJ = (C_6H_5)(C_{10}H_7)J.OH$. a) ***Phenyl-α-Naphtyljodoniumhydroxyd.*** Salze (W., Schlösser, *B.* **33**, 700): $(C_6H_5)(C_{10}H_7)J.Cl$. Nädelchen. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. — $(C_{16}H_{12}JCl)_2PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 145—150°. — $C_{16}H_{12}JCl.HgCl_2$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 145°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform. — $C_{16}H_{12}JBr$. Nädelchen. Schmelzp.: 179°. — $C_{16}H_{12}J.J$. Nädelchen aus viel Wasser. Schmelzp.: 176° unter heftiger Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — $C_{16}H_{12}J.NO_3$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in warmem Wasser.

b) ***Phenyl-β-Naphtyljodoniumhydroxyd.*** Krystallinische, stark alkalisch reagirende Masse (Willgerodt, *B.* **31**, 920). — $C_{16}H_{12}J.Cl$. Kryställchen. Schmelzp.:

197°. — $(C_{16}H_{12}JCl)_2PtCl_4$. Zersetzung bei 171—173°. — $C_{16}H_{12}J.J$. Schmelzp.: 156° bis 166° unter Zersetzung. Färbt sich am Licht gelb.

*Nitroso- und Nitroderivate (*S. 194—200*). *Nitronaphtalin $C_{10}H_7O_2N$ (*S. 195 bis 196*). a) ***1-(α)-Nitronaphtalin*** (*S. 195*). *B.* Durch Elektrolyse eines Gemisches von Naphtalin und schwacher Salpetersäure (TRYLLER, D.R.P. 100 417; *C.* **1899** I, 720). — Darstellung im Grossen: PAUL, *Z. Ang.* **1897**, 146. — Erhöhung des Schmelzpunkts durch Druck: HEYDWEILLER, *W.* **64**, 728. Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Magnetisches Drehungsvermögen: 20,84 bei 16,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1181). Beim Aufkochen mit Schwefel entsteht Thionaphtalin $C_{10}H_6S$ (Spl. zu Bd. II, S. 986) (HERZFELDER, *C.* **1896** II, 42). — Darstellung von blauen und grünen schwefelhaltigen Farbstoffen durch Verschmelzen von α-Nitronaphtalin mit Schwefel vgl.: BENNERT, D.R.P. 48802, 49966; *Frdl.* **II**, 487, 489. Nitronaphtalin liefert bei der Einwirkung von Sulfiten Naphtionsäure (Hptw. Bd. II, S. 625), Thionaphtamsäure (Hptw. Bd. II, S. 628) (PIRIA, *A.* **78**, 31) bezw. 1-Naphtylamindisulfonsäure(2,4) (Spl. zu Bd. II, S. 631) (Höchster Farbw., D.R.P. 92081; *Frdl.* **IV**, 528). Durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure entsteht ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin (s. u.) (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3531). Einwirkung von Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumäthylat liefert 4-Nitro-1-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 596) (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **8** II, 30). Beim Erhitzen mit Anilin und dessen Salzen entsteht Phenylrosindulin (Hptw. Bd. IV, S. 1206) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 67339; *Frdl.* **III**, 331).

b) **β-Nitronaphtalin* (*S. 195—196*). *Darst.* Aus β-Naphtalindiazoniumsulfat durch frisches „Kaliumcupronitrit" (Gemisch von Cuprocuprisulfit mit $NaNO_2$-Lösung). Ausbeute: 25% (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2553). — Schmelzp.: 78°.

*Dinitronaphtalin $C_{10}H_6O_4N_2 = C_{10}H_6(NO_2)_2$ (*S. 196*). a) ***1,3-(γ)-Dinitronaphtalin*** (*S. 196*). *Darst.* Man leitet salpetrige Säure in die mit wenig Wasser versetzte Lösung von 2,4-Dinitro-1-Naphtylamin in 10 Thln. Vitriolöl und kocht das Product sofort mit 5—6 Vol. Alkohol auf (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1951).

b) ***1,5-(α)-Dinitronaphtalin*** (*S. 196*). *B.* Durch Eintragen der berechneten Menge Salpeter-Schwefelsäure (1 Thl. Salpetersäure [D: 1,4] + 2 Thle. Schwefelsäure) in die auf 0° abgekühlte Lösung von 1-Nitronaphtalin in 4—5 Thln. conc. Schwefelsäure, neben 1,8-Dinitronaphtalin (FR., *B.* **32**, 3531). — *Darst.* Siehe unter 1,8-Dinitronaphtalin: GASSMANN, *B.* **29**, 1522; FR., SCHERZER, *C.* **1900** I, 409. — Nadeln. Schmelzp.: 211°. Löslich in ca. 10 Thln. heissem und ca. 125 Thln. kaltem Pyridin, schwer löslich in concentrirter Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen auf 110° mit Salpetersäure (D: 1,42) α- und δ-Trinitronaphtalin (S. 100). Beim Erwärmen mit 10 Thln. Salpeter-Schwefelsäure entstehen γ- und δ-Tetranitronaphtalin (S. 100). Wird von rauchender Schwefelsäure bei 40—50° in 4-Nitroso-8-Nitronaphtol(1) (Spl. zu Bd. II, S. 865) umgelagert (Bad. Anilin- u. Sodaf. D.R.P. 91 391; *Frdl.* **IV**, 343; GRÄBE, *B.* **32**, 2879; vgl. auch FR., *B.* **32**, 3528). Farbstoffe durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure: BAYER & Co., D.R.P. 82 574; *Frdl.* **IV**, 347. Durch Kochen mit $NaHSO_3$- oder $(NH_4)_2SO_3$-Lösung entsteht eine 1,5-Naphtylendiamindisulfosäure (Spl. zu Bd. IV, S. 924) (FISCHESSER & Co., D.R.P. 79 577; *Frdl.* **IV**, 566). Durch Erhitzen mit Bisulfiten und nachherigen Zusatz von Reductionsmitteln entstehen braune Farbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 92 538; *Frdl.* IV, 353). Ueber Zwischenproducte, welche bei der {Umwandlung des Dinitronaphtalins in Dioxynaphtochinon} entstehen, vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 101 371, 101 372, 103 150, 106 029, 106 033, 108 414, 108 415, 108 551, 108 552; *C.* **1899** I, 1088, 1089; **1899** II, 548; **1900** I, 700, 880, 1181, 1182, 1184; Höchster Farbw., D.R.P. 111 683, 114 266; *C.* **1900** II, 610, 999.

*Naphtocyaminsäure $C_{28}H_{18}O_9N_8$ (*S. 196*). *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich beim Kochen von β-Dinitronaphtalin mit Cyankaliumlösung ab ({MÜHLHÄUSER, *A.* **141**, 214;} SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **27**, 3465).

c) *Das im Hptw. an dieser Stelle aufgeführte* ***Dinitronaphtalin*** (Schmelzp.: 161,5°) ***von Gräbe und Drews ist 1,6-Dinitronaphtalin;*** vgl.: KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2419.

d) ***1,8-(β-)-Dinitronaphtalin*** (*S. 196*). *B.* Durch Eintragen der berechneten Menge Salpeter-Schwefelsäure (1 Thl. Salpetersäure [D: 1,4] + 2 Thle. Schwefelsäure) in die auf 0° abgekühlte Lösung von 1-Nitronaphtalin (s. o.) in 4—5 Thln. conc. Schwefelsäure, neben 1,5-Dinitronaphtalin (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3531). — *Darst.* Man lässt 128 g Naphtalin mit 110 g Salpetersäure (von 61,7%) kalt stehen; wenn alles Naphtalin verschwunden ist, giebt man allmählich und unter Kühlung ein Gemisch aus 300 g Schwefelsäure von 92%, 100 g rauchender Schwefelsäure (mit 60% SO_3) und 150 g Salpetersäure (von 61,7%) hinzu. Man lässt 1½ Tag stehen, erwärmt dann 12 Stunden auf dem Wasserbade und giesst in Wasser. Das gebildete β-Dinitronaphtalin wird durch Aceton

ausgezogen (Gassmann, *B.* **29**, 1244, 1522). Man löst 100 g 1-Nitronaphtalin in 600 g Schwefelsäure und giebt unter Umrühren ein Gemisch von 52 g Salpetersäure (D: 1,4) und 260 g Schwefelsäure hinzu, erwärmt dann auf 80° und lässt auf 20° abkühlen; fast alles 1,5-Dinitronaphtalin scheidet sich aus, 1,8-Dinitronaphtalin bleibt gelöst (Fr., Scherzer, *C.* **1900** I, 409). — Dicke, gestreifte Tafeln aus Pyridin. Schmelzp.: 172°. Löslich in ca. 1,5 Thln. heissem und ca. 10 Thln. kaltem Pyridin; leicht löslich in conc. Schwefelsäure. Wird von Salpeter-Schwefelsäure in 1,3,8 Trinitronaphtalin (s. u.) übergeführt. Geht beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in 4-Nitroso-5-Nitronaphtol(1) über (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 90 414; *Frdl.* **IV**, 342; Gräbe, *B.* **32**, 2876; vgl. auch Friedländer, *B.* **32**, 3528). Liefert beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung 1,8-Naphtylendiamintrisulfosäure (Spl. zu Bd. IV, S. 925) (Fischesser & Co., D.R.P. 79 577; *Frdl.* **IV**, 565). Giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Zugabe reducirender Substanzen (bezw. bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung) Zwischenproducte, welche durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Naphtazarin (Dioxynaphtochinon, Hptw. Bd. III, S. 386) übergehen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 76 922, 79 406; *Frdl.* **IV**, 344, 345). Darstellung von Farbstoffen durch Reduction mit Traubenzucker in alkalischer Lösung: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 79 208; *Frdl.* **IV**, 349. Reduction mit Traubenzucker in alkalischer Lösung in Gegenwart von Bisulfiten: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 88 236; *Frdl.* **IV**, 350. Durch Erhitzen mit Bisulfiten und nachherigem Zusatz von Reductionsmitteln entstehen blauviolette Farbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 92 471; *Frdl.* **IV**, 351; vgl. auch: D.R.P. 92 472; *Frdl.* **IV**, 352). Durch Reduction mit Schwefelnatrium in alkalischer Lösung entstehen schwarze Farbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 84 989; *Frdl.* **IV**, 353; vgl. auch: D.R.P. 85 328, 88 847; *Frdl.* **IV**, 356, 357). Bei der Einwirkung von H_2S oder Schwefelantimon auf die Lösung von Dinitronaphtalin in conc. Schwefelsäure bei 130° entsteht ein vom Naphtazarin verschiedener schwarzer Farbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 114 264; *C.* **1900** II, 998). *β*-Dinitronaphtalin liefert beim Kochen mit Cyankalium Naphtocyaminsäure (S. 99).

* Trinitronaphtalin $C_{10}H_5O_6N_3 = C_{10}H_5(NO_2)_3$ (*S. 196—197*). a) ***1,3,5-Trinitronaphtalin, α-Trinitronaphtalin*** (*S. 196*). Bei der Oxydation durch Na_2O_2 entsteht 3-Nitrophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1821). Mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht nur 1,3,5,8-Tetranitronaphtalin (s. u.) (Will, *B.* **28**, 378).

b) ****1,3,8-Trinitronaphtalin, β-Trinitronaphtalin*** (*S. 197*). *B.* Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure (1 Thl. Salpetersäure [D: 1,4] + 3 Thle. Schwefelsäure) auf 1,8-Dinitronaphtalin (s. o.) (Friedländer, *B.* **32**, 3531). — Schmelzp.: 218°. Löst sich in Natriumbisulfit in der Kälte unverändert auf, beim Erwärmen entstehen Nitroaminonaphtolsulfosäuren (Fr., Scherzer, *C.* **1900** I, 409).

c) ****1,4,5-Trinitronaphtalin, γ-Trinitronaphtalin*** (*S. 197*). Bei der Oxydation durch Na_2O_2 entsteht 3-Nitrophtalsäure und durch verdünnte Salpetersäure bei 150° 3,6-Dinitrophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1822) (Will, *B.* **28**, 377). Mit Salpeter-Schwefelsäure entstehen 1,3,5,8- und 1,2,5,8-Tetranitronaphtalin (s. u.).

d) ***1,2,5-Trinitronaphtalin, δ-Trinitronaphtalin.*** *B.* Entsteht neben dem *α*-Derivat beim Erhitzen auf 110° von 1 Thl. 1,5-Dinitronaphtalin (s. o.) mit 40 Thln. Salpetersäure (D: 1,42) (W., *B.* **28**, 377). Man behandelt das Reactionsproduct mit Alkohol von 70%, in welchem das *δ*-Derivat leichter löslich ist. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°.

* Tetranitronaphtalin $C_{10}H_4O_8N_4 = C_{10}H_4(NO_2)_4$ (*S. 197*). b) ****1,3,6,8-(β)-Tetranitronaphtalin*** (*S. 197*). *B.* Aus 1,8-Dinitronaphtalin (s. o.) und Salpeter-Schwefelsäure [1 Thl. Salpetersäure (D: 1,52) und 1 Thl. Schwefelsäure (D: 1,88)] in der Kälte (W., *B.* **28**, 370). — Schmelzp.: 203°. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entsteht 3,5-Dinitrophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1822).

c) ***1,3,5,8-(γ)-Tetranitronaphtalin.*** *B.* Entsteht neben dem *δ*-Derivat, p-Dinitrophtalsäure und einer aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung vom Schmelzp.: 200°, beim Eintragen von 1 Thl. 1,5-Dinitronaphtalin (S. 99) in 10 Thle. Salpeter-Schwefelsäure [1 Thl. Salpetersäure (D: 1,45—1,52) und 1 Thl. Schwefelsäure (D: 1,88)] (Will, *B.* **28**, 368). Man behandelt das Reactionsproduct mit warmem Aceton, in dem nur das *γ*-Derivat leicht löslich ist. — Aus 1,3,5-Trinitronaphtalin (s. o.) und Salpeter-Schwefelsäure (W.). — Hellgelbe, glänzende Tetraëder (aus Aceton). Schmelzp.: 194—195°. Schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, leicht in Aceton und conc. Salpetersäure. Färbt sich mit Alkalien in der Kälte, rascher beim Erwärmen roth. Mit concentrirter Salzsäure entsteht bei 240° Pentachlornaphtalin (Lobry de Bruyn, Leent, *R.* **15**, 87). Bei der Oxydation entsteht 3,6-Dinitrophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1822). Liefert mit Natriummethylat *γ*-Trinitronaphtolmethyläther (Spl. zu Bd. II, S. 864).

d) ***1,2,5,8-(δ)-Tetranitronaphtalin.*** *B.* Siehe das *γ*-Derivat (Will, *B.* **28**, 369). — Nadeln (aus Aethylbenzoat). Glasglänzende Prismen (aus Salpetersäure vom spec.

Gew. 1,52). Zersetzt sich gegen 270°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Bei der Oxydation mit Na_2O_2 entsteht 3,6-Dinitrophtalsäure. Liefert mit Natriummethylat δ-Trinitronaphtolmethyläther (Spl. zu Bd. II, S. 864). - Bei der Reduction mit $SnCl_2$ + Salzsäure und Kochen des Productes erst mit verdünnter Natronlauge, dann mit verdünnter Salzsäure entsteht Naphtazarin (Hptw. Bd. III, S. 386). Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 235° entsteht Tetrachlornaphtalin (LOBRY DE BRUYN, LEENT, *R.* **15**, 87).

* **Chlornitronaphtalin** $C_{10}H_6Cl(NO_2)$ (*S. 197*). b) ***1,5-Chlornitronaphtalin*** (*S. 197*). *B.* siehe unten 1,8-Chlornitronaphtalin (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 99758; *C.* **1899** I, 463). — Schmelzp.: 111°.

d) ***1,8-Chlornitronaphtalin.*** *B.* Durch Chloriren von 1-Nitronaphtalin (S. 99) bei 40—60° unter Zusatz eines Chlorüberträgers; nebenbei entsteht 1,5-Chlornitronaphtalin (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 99758; *C.* **1899** I, 463). — Nadeln. Schmelzp.: 94°.

* **Dibromnitronaphtaline** $C_{10}H_5Br_2(NO_2)$ (*Hptw. S. 199, Z. 21—15 v. u. und Z. 9—5 v. u.*).

* ***5,8-Dibrom-1-Nitronaphtalin*** (*Z. 21—18 v. u.*) und ***1,4-Dibrom-8-Nitronaphtalin*** (*Z. 6—5 v. u.*) *sind identisch, die betreffenden Artikel daher zu vereinigen!*

* ***1,4-Dibrom-2-Nitronaphtalin*** (*S. 199, Z. 9—7 v. u.*). *B.* Aus 4-Brom-2-Nitro-1-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 597), durch Austausch von NH_2 gegen Brom (MELDOLA, *Soc.* **61**, 769; **67**, 907).

* **Naphtalinsulfinsäuren** $C_{10}H_7.SO_2H$ (*S. 200*). a) * ***α-Naphtalinsulfinsäure*** (*S. 200*). *Darst.* Durch Eintragen einer abgekühlten salzsauren Lösung von diazotirtem α-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 591) in eine mit Kupferpaste versetzte, conc. Lösung von schwefliger Säure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1141).

b) * ***β-Naphtalinsulfinsäure*** (*S. 200*). *Darst.* Vgl. die α-Verbindung: G., *B.* **32**, 1142. — Sehr beständig an der Luft (OTTO, *J. pr.* [2] **49**, 386).

* **Sulfonsäuren des Naphtalins** (*S. 200—217*). Ueber *Darstellung von Naphtalinpolysulfosäuren* aus Aminonaphtalinsulfosäuren durch folgeweise Diazotirung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium (Hptw. Bd. I, S. 884, Z. 38 v. u.), Verseifen des entstandenen Products und Oxydation des Verseifungsproducts (Bisulfid) mittels $KMnO_4$ siehe: BAYER & Co., D.R.P. 70296; *Frdl.* **III**, 420.

Diejenigen Sulfonderivate des Naphtalins, Naphtols u. s. w., bei welchen die Sulfogruppe sich in der β-Stellung befindet, werden durch *Natriumamalgam* nicht oder nur schwierig verändert; befindet sich die Sulfogruppe in der α-Stellung, so tritt leicht Austausch gegen Wasserstoff ein (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3030).

Beim Verschmelzen solcher Naphtalinpolysulfosäuren, welche mindestens zwei Sulfogruppen in der Metastellung enthalten, mit *Alkalipolysulfiden* entstehen substantive braunschwarze Baumwollfarbstoffe (KALLE & Co., D.R.P. 98439; *C.* **1898** II, 912).

* **Naphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_7.SO_3H$ (*S. 201—202*). a) * ***α-Naphtalinsulfosäure*** $C_{10}H_7.SO_3H + H_2O$ (*S. 201*). *Darst.* { . . . . (MERZ, *B.* 3, 196)}; vgl. auch: LANDSHOFF, MEYER, D.R.P. 50411; *Frdl.* **II**, 241. — Wird in saurer Lösung von Natriumamalgam in SO_2 und Naphtalin zerlegt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3030).

* **Methylester** $C_{11}H_{10}O_3S = C_{10}H_7.SO_3.CH_3$ (*S. 201*). Krystallisirt aus Essigäther rhombisch. Gelbliche, glasglänzende Tafeln (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **28**, 196).

* **Aethylester** $C_{12}H_{12}O_3S = C_{10}H_7.SO_3.C_2H_5$ (*S. 201*). Kp_0: 131° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3207).

* **Chlorid** $C_{10}H_7O_2ClS$ (*S. 201*). *Darst.* Durch Mischen von 10 Thln. reinem, bei 180° getrocknetem Natrium-α-Naphtalinmonosulfonat mit 6 Thln. PCl_5 (BOURGEOIS, *R.* **18**, 439). — Schmelzp.: 68°. $Kp_{0,9}$: 147,5°. Kp_{20}: 209° (unter beginnender Zersetzung). *Giebt beim Nitriren die Chloride der 1,5- und 1,8-Nitronaphtalinsulfosäure.*

b) * ***β-Naphtalinsulfonsäure*** (*S. 202*). Geht beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade in 1,6-Naphtalindisulfosäure (S. 102) über (EWER & PICK, D.R.P. 45229; *Frdl.* **II**, 244).

* **Methylester** $C_{11}H_{10}O_3S = C_{10}H_7.SO_3.CH_3$ (*S. 202*). Krystallisirt aus Essigäther und aus Alkohol monoklin. Tafeln, seltener auch Prismen (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **28**, 197).

* **Aethylester** $C_{12}H_{12}O_3S = C_{10}H_7.SO_3.C_2H_5$ (*S. 202*). Kp_0: 134° (KRAFFT, WILKE, *B.* **33**, 3207).

* **Chlorid** $C_{10}H_7O_2ClS$ (*S. 202*). *Darst.* Aus 10 Thln. β-naphtalinsulfosaurem Natrium und 6 Thln. PCl_5 (BOURGEOIS, *R.* **18**, 439). — Beständiger als die α-Verbindung. Schmelzpunkt: 76,4°. $Kp_{0,6}$: 147,7°. Kp_{20}: 212,7°.

Methylamid $C_{11}H_{11}O_2NS = C_{10}H_7.SO_2.NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung des Chlorids (s. o.) auf $NH_2.CH_3$ (Spl. Bd. I, S. 596) in Aether (SCHEY, *R.* **16**, 181). — Weisse, krystal-

linische Masse. Schmelzp.: 107°. Schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzin, sehr wenig in Petroleumäther.

Dimethylamid $C_{12}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7.SO_2.N(CH_3)_2$. Aus Aether glänzende Täfelchen. Schmelzp.: 96°. Schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Aether und Benzin, unlöslich in Petroleumäther (Sch., *B.* **16**, 182).

β-Naphtalinsulfonhydrazid $C_{10}H_{10}O_2N_2S = C_{10}H_7.SO_2.NH.NH_2$. *B.* Eine Lösung von 10 g β-Naphtalinsulfochlorid in wenig Alkohol wird unter Umrühren rasch zu einer Lösung von 4,6 g Hydrazinhydrat in Alkohol gegeben (Curtius, Lorenzen, *J. pr.* [2] **58**, 179). — Farblose Nadeln. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Schmelzp.: 137—139°. Wirkt stark reducirend, liefert mit Jod und beim Erhitzen für sich β-Naphtyldisulfid (Hptw. Bd. II, S. 888). — Salze: $C_{10}H_{10}O_2N_2S.HCl$. Feine Nadeln. Leicht löslich in absolutem Alkohol, mit Wasser dissociirend. Schmelzp.: 148—150°. — $Na.C_{10}H_9O_2N_2S$. Feinpulveriger, gelblicher Niederschlag. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, leicht verwitternden Blättchen mit 1 Mol. Alkohol.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}O_3N_2S = C_{10}H_7.SO_2.NH.NH.CO.CH_3$. *B.* Beim Uebergiessen des β-Naphtalinsulfonhydrazids mit Essigsäureanhydrid (C., L., *J. pr.* [2] **58**, 184). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 208—209°.

Aceton-β-Naphtylsulfonhydrazon $C_{13}H_{14}O_2N_2S = C_{10}H_7.SO_2.NH.N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphtalinsulfonhydrazid mit Aceton (C., L.). — Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 156—158°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aceton.

Di-β-Naphtalinsulfonylhydrazin $C_{20}H_{16}O_4N_2S_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH.NH.SO_2.C_{10}H_7$. *B.* Bei Einwirkung von 2 Mol.-Gew. des β-Naphtalinsulfochlorids auf 3 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (C., L., *J. pr.* [2] **58**, 186). Beim Kochen einer Lösung von 5 g β-Naphtalinsulfonhydrazid (s. o.) in Alkohol mit der gleichen Menge β-Naphtalinsulfochlorid (C., L.). — Nadeln, bei 180° sich bräunend, bei ca. 215° schmelzend. — $C_{10}H_7.SO_2.NNa.NNa.SO_2.C_{10}H_7$.

β-Naphtalinsulfonazid $C_{10}H_7O_2N_3S = C_{10}H_7.SO_2.N_3$. *B.* Beim Ansäuern einer Lösung von β-Naphtalinsulfonhydrazid (s. o.) in viel Wasser, der man etwas mehr als 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ hinzugefügt hat, mit Essigsäure (C., L., *J. pr.* [2] **58**, 187). — Weisse Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 44—46°. Beim Erhitzen über freier Flamme lebhaft verpuffend, mit Wasserdämpfen wenig flüchtig, beständig gegen Alkohol und Wasser. Bei anhaltendem Kochen mit Säuren oder Alkalien spaltet es sich in Stickstoffalkali und β-Naphtalinsulfonsäuresalz. Durch Zinkstaub und Eisessig wird es zum β-Naphtalinsulfonsäure-Amid (Hptw. Bd. II, S. 202) reducirt.

* **Naphtalindisulfosäuren** $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (*S. 202—203*). Trennung mittels der Calciumsalze in Gegenwart von NaCl s.: Landshoff & Meyer, D.R.P. 48053; *Frdl.* **II**, 243.

a) * ***1,2-Naphtalindisulfosäure*** (*S. 203*). *B.* Durch Oxydation von Naphtalin-1-Sulfin-2-Sulfosäure (S. 106) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (Gattermann, *B.* **32**, 1156).

Anhydrid $C_{10}H_6O_5S_2 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{SO_2}>O$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf die Säure (G., *B.* **32**, 1156). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 198—199°.

b) * ***1,3-Naphtalindisulfosäure*** (*S. 203*). Liefert beim Erhitzen mit NaOH auf 150—300° o-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1329) (Kalle & Co., D.R.P. 79028; *Frdl.* **IV**, 147).

c) * ***1,4-Naphtalindisulfosäure*** (*S. 203*). *B.* Durch Oxydation von Naphtalin-1-Sulfin-4-Sulfosäure (S. 106) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (G., *B.* **32**, 1156).

Diamid $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2.NH_2)_2$. Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 273° (G., *B.* **32**, 1156).

d) * ***1,5-Naphtalindisulfosäure*** (*S. 203*). Giebt durch Verschmelzen mit Alkalien bei 160—190° 1,5-Naphtolsulfosäure (Hptw. Bd. II, S. 872), bei 220—260° 1,5-Dioxynaphtalin (Hptw. Bd. II, S. 983) (Ewer & Pick, D.R.P. 41934; *Frdl.* **I**, 398).

e) * ***1,6-Naphtalindisulfosäure*** (*S. 203*). *B.* Beim Erhitzen von β-Naphtalinsulfosäure (S. 101) mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (E. & P., D.R.P. 45229; *Frdl.* **II**, 244). — Liefert, mit 4—5 Thln. Alkali bei 220—230° verschmolzen, 1,6-Dioxynaphtalin (Hptw. Bd. II, S. 983).

i) * ***α-2,7-Naphtalindisulfonsäure*** (*S. 203*). *B.* Aus 1-Naphtylamindisulfonsäure(3,6) (vgl. Spl. zu Bd. II, S. 630) durch Austausch von NH_2 gegen H (Armstrong, Wynne, *P. Ch. S.* Nr. 151). Durch Sulfuriren von β-Naphtalinsulfosäure (Baum, D.R.P. 61730; *Frdl.* **III**, 419). — Giebt durch gelinde Einwirkung von Natronhydrat die 2-Naphtol-7-Sulfonsäure (vgl. Hptw. Bd. II, S. 889) (Weinberg, *B.* **20**, 2906; vgl. D.R.P. 42112; *Frdl.* **I**, 376). Condensation mit Tetraalkyldiamidobenzhydrolen zu Leukoverbindungen von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 110086; *C.* **1900** II, 300.

* **Naphtalintrisulfonsäuren** $C_{10}H_8O_9S_3$ (*S. 204*). a) * ***1,3,6-Naphtalintrisulfosäure*** (*S. 204*). *B.* Durch Sulfurirung von Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure

bei 80—180° (neben anderen Sulfosäuren) (GÜRKE, RUDOLPH, D.R.P. 38281; *Frdl.* I, 385; vgl. ERDMANN, *B.* 32, 3187). — Giebt beim Erhitzen mit Natronlauge unter Druck auf 170—180° die 1-Naphtol-3,6-Disulfonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 873) (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* 30, 1462).

b) ***2,3,6-Naphtalintrisulfosäure*** (*S. 204*). *B.* Durch Oxydation des Disulfids, welches aus diazotirter 2-Aminonaphtalindisulfosäure(3,6) (Hptw. Bd. II, S. 631) durch Einwirkung von xanthogensauren Salzen und nachheriges Verseifen entsteht, mittels $KMnO_4$ (BAYER & Co., D.R.P. 70296; *Frdl.* III, 420).

c) ***1,3,5-Naphtalintrisulfosäure.*** *B.* Durch Oxydation von Naphtalin-2-Sulfin-4,8-Disulfosäure (S. 106) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (GATTERMANN, *B.* 32, 1158). — *Darst.* Man sulfurirt 1,5-naphtalindisulfosaures (S. 102) Natrium zunächst mit Schwefelsäuremonohydrat, dann mit rauchender Schwefelsäure (von 67% SO_3) bei 50° und erhitzt schliesslich auf 90° (ERDMANN, *B.* 32, 3188). — Amorphe Masse, die durch Wasseranziehung leicht zu einem dünnflüssigen Oel zerfliesst, das Cellulose verkohlt und NaCl unter Aufbrausen zerlegt. Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge auf 250° 6-Oxy-o-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1545) (KALLE & Co., D.R.P. 91201; *Frdl.* IV, 148). — $Na_3.C_{10}H_5O_9S_3$. Nadeln aus Alkohol (G.). — Anilinsalz $C_{10}H_8O_9S_3.3C_6H_5.NH_2$. Concentrisch gruppirte Spiesse (eignet sich zur Gehaltsbestimmung der Säure) (E.).

Trichlorid $C_{10}H_5O_6Cl_3S_3 = C_{10}H_5(SO_2.Cl)_3$. Krystalle aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 146° (GATTERMANN, *B.* 32, 1159).

d) ***1,3,7-Naphtalintrisulfosäure.*** *B.* Durch Sulfirung von Naphtalindisulfosäure(2,6) (Hptw. Bd. II, S. 203) (CASSELLA & Co., D.R.P. 75432; *Frdl.* III, 484). — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge auf 260° 4-Oxy-o-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1544) (KALLE & Co., D.R.P. 91201; *Frdl.* IV, 149).

e) ***1,4,8-Naphtalintrisulfonsäure.*** Trichlorid $C_{10}H_5O_6Cl_3S_3 = C_{10}H_5(SO_2Cl)_3$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf die Säure, welche aus 1-Aminonaphtalindisulfosäure(4,8) (Hptw. Bd. II, S. 631) durch folgeweise Diazotirung, Umsetzung mit SO_2 + Cu und Oxydation entsteht (GATTERMANN, *B.* 32, 1158). — Nadeln. Schmelzpunkt: 156—157°.

*Naphtalintetrasulfonsäure $C_{10}H_4(SO_3H)_4$ (*S. 204*). Ueber Verschmelzung von Naphtalintetrasulfosäuren mit Alkalien vgl.: FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* 29, 1613; BAYER & Co., D.R.P. 40893, 79054; *Frdl.* I, 397; IV, 589; Höchster Farbw. D.R.P. 67563; *Frdl.* III, 460.

*Die *Naphtalintetrasulfonsäure von Senhofer (Hptw. Bd. II, S. 204, Z. 8 v. o.) ist nicht einheitlich; vgl. Bayer & Co., D.R.P. 79054; Frdl. IV, 589.*

a) ***1,3,5,7-Naphtalintetrasulfosäure.*** *B.* Aus Naphtalindisulfosäure(2,6) (Hptw. Bd. II, S. 203) durch Sulfirung mit rauchender Schwefelsäure erst bei 90°, dann bei 250° bis 260° (BAYER & Co., D.R.P. 79054, 80464; *Frdl.* IV, 589, 605). — Durch Verschmelzen mit Alkali entsteht zunächst eine Naphtoltrisulfosäure, dann zwei isomere Dioxynaphtalindisulfosäuren, endlich eine einheitliche Trioxynaphtalinsulfosäure (Spl. zu Bd. II, S. 1027). — Na-Salz. Schwerer, sandiger Niederschlag.

b) ***1,3,6,8-Naphtalintetrasulfosäure.*** *B.* Durch Oxydation des Disulfids, welches durch Einwirkung von xanthogensaurem Kalium auf diazotirte 1-Aminonaphtalintrisulfosäure(3,6,8) (Spl. zu Bd. II, S. 631) und nachheriges Verseifen des Products entsteht (BAYER & Co., D.R.P. 70296; *Frdl.* III, 421).

*Halogennaphtalinsulfosäuren (*S. 204—212*). Halogennaphtalinsulfosäuren können durch Erhitzen mit wässerigen Alkalien auf höhere Temperaturen in Naphtolsulfosäuren übergeführt werden (OEHLER, D.R.P. 77446; *Frdl.* IV, 521). Die Austauschbarkeit des Halogenatoms ist um so grösser, je mehr Sulfogruppen das Molekül enthält (O., D.R.P. 77996; *Frdl.* IV, 522).

*Chlornaphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_6Cl.SO_3H$ (*S. 204—206*). c) ***1-Chlornaphtalinsulfonsäure(4)*** (*S. 205*). Durch Erhitzen mit 25%igem Ammoniak auf 200° bis 210° entsteht Naphtionsäure (Hptw. Bd. II, S. 625) (OE., D.R.P. 72336; *Frdl.* III, 435).

d) ***1-Chlornaphtalinsulfonsäure(5)*** $C_{10}H_7O_3ClS + 2H_2O$ (*S. 205*). *B.* Durch Chloriren der α-Naphtalinsulfosäure (S. 101) (RUDOLPH, D.R.P. 103983; *C.* 1899 II, 949). Durch Erhitzen mit 25%igem Ammoniak entsteht die entsprechende Naphtylaminsulfosäure (Hptw .Bd. II, S. 626) (OE., D.R.P. 72336; *Frdl.* III, 435).

e) ***1-Chlornaphtalinsulfonsäure(6)*** (*S. 205*). *B.* Durch Einwirkenlassen von Chlor auf die wässerige Lösung der Salze der β-Naphtalinsulfosäure (S. 101); nebenbei entsteht die 1-Chlornaphtalinsulfosäure(7) (S. 104) (R., D.R.P. 101349; *C.* 1899 I, 960). Neben 1-Chlornaphtalinsulfonsäure(7), durch Erhitzen von α-Chlornaphtalin (S. 96) mit conc. Schwefelsäure auf 160—170° (OE., D.R.P. 76396; *Frdl.* IV, 523). — Bildet ein auch in heissem Wasser sehr wenig lösliches Calciumsalz (sandiges Krystallpulver).

*Chlorid $C_{10}H_6Cl.SO_2.Cl$ (*S. 205*). Beim Erhitzen für sich auf 240° entsteht viel 1,6-Dichlornaphtalin (S. 96).

f) ****1-Chlornaphtalinsulfonsäure(7)*** (*S. 205*). *B.* Durch Erhitzen von α-Chlornaphtalin mit conc. Schwefelsäure auf 160—170°, neben 1-Chlornaphtalinsulfonsäure(6) (s. o.) (Oe., D.R.P. 76396; *Frdl.* **IV**, 523). Neben 1-Chlornaphtalinsulfonsäure(6) bei der Einwirkung von Chlor auf die wässerige Lösung der β-Naphtalinsulfonsäure (R., D.R.P. 101349; *C.* **1899** I, 960). — Das Natriumsalz krystallisirt in farblosen Blättchen. Baryumsalz: schwer löslich.

g) ****1-Chlornaphtalinsulfonsäure(8)*** (*S.205*). *Chlorid $C_{10}H_6Cl.SO_2.Cl$ (*S.205*). Bei 3-stdg. Erhitzen auf 200—230° entsteht viel 1,8-Dichlornaphtalin (S. 97) neben SO_2.

h) ****2-Chlornaphtalinsulfonsäure(5)*** (*S.206*). *Chlorid $C_{10}H_6Cl.SO_2.Cl$ (*S.206*). Beim Erhitzen für sich auf 220° entsteht viel 1,6-Dichlornaphtalin (S. 96).

*Chlornaphtalindisulfonsäuren $C_{10}H_7O_6ClS_2$ (*S. 206—207*). a) ****1-Chlornaphtalindisulfonsäure(3,8)*** (*S. 206*). Beim Erhitzen des Disulfochlorids mit PCl_5 auf 160° entsteht 1,3,8-Trichlornaphtalin (S. 97) und 1,8-Dichlornaphtalinsulfochlorid(3) (S. 105) (Armstrong, Wynne, *P. Ch. S.* Nr. **182**).

c) ****1-Chlornaphtalindisulfonsäure(4,7)*** (*S. 207*). Durch Erhitzen mit Natronlauge auf 200—210° entsteht die entsprechende Naphtoldisulfosäure (Spl. zu Bd. II, S. 873) (Oehler, D.R.P. 74744; *Frdl.* **III**, 435).

l) ****2-Chlornaphtalindisulfonsäure(5,7)*** (*S. 207*). Beim Erhitzen des Disulfochlorids mit der theoretischen Menge PCl_5 auf 175° entsteht 1,3,6-Trichlornaphtalin (S. 97) und 1,6-Dichlornaphtalinsulfochlorid(3) (s. u.), während 50% des Ausgangsmaterials unangegriffen bleiben (Armstrong, Wynne, *P. Ch. S.* Nr. **182**).

m) ****2-Chlornaphtalindisulfonsäure(6,8)*** (*S. 207*). Beim Erhitzen des Disulfochlorids mit der theoretischen Menge PCl_5 auf 175° entstehen 1,3,7-Trichlornaphtalin (Hptw. Bd. II, S. 187), 1,7-Dichlornaphtalinsulfochlorid(3) (s. u.) und 2,6-Dichlornaphtalinsulfochlorid(8) (Hptw. Bd. II, S. 209, sub p), während 50% des Ausgangsmaterials unangegriffen bleiben (A., W., *P. Ch. S.* Nr. **182**).

n) ***1-Chlornaphtalindisulfonsäure(2,7).*** *B.* Man führt 1-Chlor-2-Naphtylaminsulfosäure(7) (Hptw. Bd. II, S. 630) durch die Diazoreaction in das entsprechende Xanthogenat und Disulfid über und oxydirt letzteres mit $KMnO_4$ (A., W., *B.* **29** Ref., 225). — $K_2.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$.

Chlorid. Prismen. Schmelzp.: 144° (A., W.).

o) ***1-Chlornaphtalindisulfonsäure(3,6).*** *B.* Aus 1-Nitronaphtalin-3,6-Disulfonsäure (S. 105), durch Austausch von NO_2 gegen Chlor (A., W., *B.* **29** Ref., 225). Durch Chloriren der 2,7-Naphtalindisulfonsäure (S. 102) (Rudolph, D.R.P. 103983; *C.* **1899** II, 949). — Das Natrium- und Calcium-Salz krystallisiren in farblosen, feinen Nädelchen und sind in Wasser leicht löslich. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$.

Chlorid. Dimorph. a) Prismen. Schmelzp.: 114°. b) Nadeln. Schmelzp.: 127° (A., W.).

***1-Chlornaphtalintrisulfosäure(2,4,7)** $C_{10}H_7O_9ClS_3 = C_{10}H_4Cl(SO_3H)_3$ (*S. 207*). *B.* Durch Erhitzen von α-Chlornaphtalin (S. 96) oder 1-Chlornaphtalin-4-Sulfosäure (S. 103) mit rauchender Schwefelsäure auf 80° bezw. 170° (Oehler, D.R.P. 76230; *Frdl.* **IV**, 522). — Mikroskopische Nädelchen mit $4H_2O$ aus sehr wenig Wasser.

***Dichlornaphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_5Cl_2.SO_3H$ (*S. 207—209*).

S. 207, Z. 12 v. u. statt: „$C_{10}H_7Cl_2SO_2$" lies: „$C_{10}H_7O_2NCl_2S$".
S. 207, Z. 4 v. u. statt: „$C_{10}H_5Cl_3NSO_2$" lies: „$C_{10}H_5O_2Cl_3S$".
S. 207, Z. 3 v. u. statt: „$C_{10}H_7Cl_2SO_2$" lies: „$C_{10}H_7O_2NCl_2S$".
S. 209, S. 25 v. o. statt: „$C_{10}H_7Cl_2NSO$" lies: „$C_{10}H_7O_2NCl_2S$".

q) ****2,7-Dichlornaphtalinsulfonsäure(3)*** (*S. 209*). **Chlorid. Schmelzp.: 163,5°. — *Amid. Schmelzp.: 218°.*

r) ***1,6-Dichlornaphtalinsulfonsäure(3).*** *B.* Das Chlorid entsteht aus 2-Chlornaphtalindisulfochlorid(5,7) (s.o.) und PCl_5 bei 175° (Armstrong, Wynne, *P. Ch. S.* Nr. **182**). — Beim Erhitzen des Chlorids mit PCl_5 auf 180—185° entsteht 1,3,6-Trichlornaphtalin. (S. 97). Beim Erhitzen des Chlorids mit Salzsäure auf 290° oder bei der Behandlung des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure und Phosphorsäure und überhitztem Wasserdampf entsteht 2,5-Dichlornaphtalin (S. 96). — Kaliumsalz: krystallisirt mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in schwer löslichen Schuppen. — Baryumsalz: schwer lösliche, mikroskopische Nadeln, mit $3\frac{1}{2}H_2O$. — Das Sulfochlorid bildet Prismen vom Schmelzp.: 156°. — **Amid.** Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°.

s) ***1,7-Dichlornaphtalinsulfonsäure(3).*** *B.* Das Sulfochlorid entsteht aus 2-Chlornaphtalindisulfochlorid(6,8) (s. o.) und PCl_5 bei 175° (A., W., *P. Ch. S.* Nr. 182). — Beim Erhitzen des Chlorids mit PCl_5 auf 180—185° entsteht 1,3,7-Trichlornaphtalin (Hptw. Bd. II. S. 187). Beim Erhitzen des Chlorids mit Salzsäure auf 290° oder bei der Hydrolyse des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure und Phosphorsäure durch überhitzten Dampf ent-

steht 1,7-Dichlornaphtalin (S. 97). — Kaliumsalz: krystallisirt in länglichen Schuppen; scheidet sich leicht gelatinös aus. — Chlorid. Prismen aus Aether. Schmelzp.: 130°. — Amid. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 218°.

t) ***1,8-Dichlornaphtalinsulfonsäure(3).*** *B.* Das Chlorid entsteht aus 1-Chlornaphtalindisulfochlorid(3,8) (S. 104) und PCl_5 bei 160° (A., W., *P. Ch. S.* Nr. **182**). — Beim Erhitzen des Chlorids mit PCl_5 auf 170° oder für sich auf 200—230° entsteht 1,3,8-Trichlornaphtalin (S. 97). Bei der Hydrolyse des Kaliumsalzes mit 1%iger Schwefelsäure oder mit 50%iger Phosphorsäure bei 290° entsteht 1,8-Dichlornaphtalin (S. 97) zu 5—10% der theoretischen Menge, während der Rest des Salzes unverändert bleibt; erhitzt man aber mit 5%iger Schwefelsäure oder mit 60%iger Phosphorsäure, so bildet sich etwas 1,5-Dichlornaphtalin (S. 96), während die Hauptmenge verkohlt. Bewirkt man die Hydrolyse durch Erhitzen des Salzes mit Schwefelsäure und Phosphorsäure in überhitztem Wasserdampf, so entsteht (zu 40% der Theorie) 1,7-Dichlornaphtalin (S. 97), während die Hauptmenge des Salzes verkohlt wird. — Kaliumsalz. Schwer lösliche Schuppen. — Chlorid. Schuppen aus Benzol. Schmelzp.: 158°. — Amid. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 197°.

Dichlornaphtalindisulfonsäuren $C_{10}H_6O_6Cl_2S_2 = C_6H_4Cl_2(SO_3H)_2$. a) ***1,6-Dichlornaphtalindisulfonsäure(3,8).*** *B.* Aus 1,6-Naphtylendiamin-3,8-Disulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 924), durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (Friedländer, Kielbasinski, *B.* **29**, 1982). — Liefert mit Schwefelsäure bei 190° 1,6-Dichlornaphtalin (S. 96). — $C_{10}H_4Cl_2(SO_3Na)_2$.

b) ***1,6-Dichlornaphtalindisulfonsäure(4,8).*** *B.* Aus 1,6-Naphtylendiamin-4,8-Disulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 924) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (F., K., *B.* **29**, 1980). — Liefert mit verdünnter Schwefelsäure bei 190° 1,6-Dichlornaphtalin. — $Na.C_{10}H_5O_6Cl_2S_2$ (bei 105°). Nadeln. — $Ag_2.C_{10}H_4O_6Cl_2S_2$. Feine Nadeln. Leicht löslich.

*Trichlornaphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_5O_3Cl_3S = C_{10}H_4Cl_3.SO_3H$ (*S. 209*). c) ***1,2,7-Trichlornaphtalinsulfonsäure.*** *B.* Aus 1,2,7-Trichlornaphtalin (S. 97) und Schwefelsäure (Armstrong, Wynne, *B.* **29** Ref., 225). — $K.\bar{A} + H_2O$. Flache Nadeln. Schwer löslich. — Chlorid. Schmelzp.: 173° ((A., W.). Schwer löslich in Benzol.

d) ***1,2,8-Trichlornaphtalinsulfonsäure.*** *B.* Aus 1,2,8-Trichlornaphtalin (S. 97) und Schwefelsäure (A., W., *B.* **29** Ref., 81). — $K.\bar{A}$. Flache Nadeln. — Chlorid. Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 108° (A., W.).

e) ***1,3,6-Trichlornaphtalinsulfonsäure.*** *B.* Aus 1,3,6-Trichlornaphtalin (S. 97) und Schwefelsäure (A., W., *P. Ch. S.* Nr. **151**). — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln. — Chlorid. Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 154° (A., W.).

S. 212, Z. 21 v. u. statt: „186°" lies: „188°".

*Nitronaphtalindisulfonsäuren $C_{10}H_7O_8NS_2 = C_{10}H_5(NO_2)(SO_3H)_2$ (*S. 214*). a) *Die im Hptw. an dieser Stelle als 1-Nitronaphtalin-2,7-Disulfonsäure beschriebene Verbindung ist als* ***1-Nitronaphtalindisulfonsäure(3,6)*** *erkannt worden* (A., W., *B.* **29** Ref., 225). *Das *Chlorid giebt mit PCl_5 1,3,6-Trichlornaphtalin (S. 97).*

S. 214, Z. 24—23 v. u. statt: „$NH_2.SO_2.C_{10}H_3(NO_2).SO_3.NH_4$" lies: „$NH_2.SO_2.C_{10}H_5(NO_2).SO_3.NH_4$".

c) ***1-Nitronaphtalindisulfonsäure(3,8).*** *B.* Beim Nitriren von 1,6-Naphtalindisulfonsäure (S. 102) (Friedländer, *B.* **28**, 1535; vgl. Act.-Ges. f. Anilinf. D.R.P. 45776; *Frdl.* II, 253; Ewer & Pick, D.R.P. 52724; *Frdl.* II, 255). — Beim Kochen des Kaliumsalzes mit conc. Natronlauge entsteht 1,4-Nitrosonaphtol-3,8-Disulfonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 874)). — $K_2.C_{10}H_5O_8NS_2$. Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in verdünnter Kalilauge.

d) ***1-Nitronaphtalindisulfonsäure(5,8).*** *B.* Durch Nitriren von 1,4-Naphtalindisulfonsäure (S. 102) mit Salpeter-Schwefelsäure (Bayer & Co., D.R.P. 70857; *Frdl.* III, 426). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich.

e) ***2-Nitronaphtalindisulfonsäure(4,8).*** *B.* Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf 1,5-Naphtalindisulfonsäure (S. 102), neben dem 1,4,8-Derivat (Cassella & Co., D.R.P. 65997; *Frdl.* III, 444). — Natriumsalz. Hellgelbe, büschelförmige Nadeln.

*Dinitronaphtalindisulfonsäuren $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2 = C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_3H)_2$ (*S. 215*). a) ****1,8-Dinitronaphtalindisulfonsäure(3,6)*** (*S. 215*). Beim Erhitzen mit wässerigen Lösungen von sauren oder neutralen Sulfiten entsteht 8-Aminonaphtol(1)-Disulfosäure(3,6) (Hptw. Bd. II, S. 875) (Bayer & Co., D.R.P. 113944; *C.* **1900** II, 832). Liefert bei der Einwirkung wässeriger Aetzalkalien je nach den Bedingungen 4-Nitroso-5-Nitronaphtol(1)-Disulfonsäure(2,7) (Spl. zu Bd. II, S. 874) oder 4,5-Dinitrosodioxynaphtalindisulfosäure(2,7) (Spl. zu Bd. II, S. 985) bezw. beide neben einander (Kalle & Co., D.R.P. 113063; *C.* **1900** II, 511).

b) ***1,6-Dinitronaphtalindisulfonsäure(4,8).*** *B.* Durch Nitriren von 1,5-Naphtalindisulfonsäure (S. 102) (Kalle & Co., D.R.P. 72665; *Frdl.* III, 481). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

*Chlornitronaphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_6O_5NClS = C_{10}H_5Cl(NO_2).SO_3H$ (*S. 215 bis 217*). k) ***8-Chlor-1-Nitronaphtalinsulfonsäure(5)*** (*S. 216*). *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von 1,8- und 1,5-Chlornitronaphtalin mit sulfirenden Agentien, wobei nur das erstere sulfurirt wird, während das letztere unverändert bleibt (Act.-Ges. f. Anilinf. D.R.P. 103 980; *C.* **1899** II, 949). — Das Kaliumsalz krystallisirt aus Wasser in warzenförmig gruppirten, weissen Nadeln (leicht löslich in heissem Wasser). — Baryumsalz: sternförmig gruppirte Nadeln (viel schwerer löslich als das Kaliumsalz). — Zinksalz: büschelförmig gestellte Nadeln (noch leichter löslich als das Kaliumsalz).

Naphtalinsulfinsulfonsäuren $C_{10}H_8O_5S_2 = C_{10}H_6(SO_2H)(SO_3H)$. a) ***Naphtalin-1-Sulfin-2-Sulfosäure*** $C_{10}H_6(SO_2H)(SO_3H)$. *B.* Aus 1-Naphtylamin-2-Sulfosäure (Hptw. Bd. II, S. 625) analog der 4-Sulfosäure (s. u. sub b) (GATTERMANN, *B.* **32**, 1146). — Saures Natriumsalz $Na.C_{10}H_7O_5S_2 + H_2O$. Gelbliche Krystalle aus Wasser.

b) ***Naphtalin-1-Sulfin-4-Sulfosäure*** $C_{10}H_6(SO_2H)(SO_3H)$. *B.* Durch Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, salzsaure Lösung von diazotirter α-Naphtionsäure (Hptw. Bd. II, S. 625), die mit SO_2 gesättigt ist (G., *B.* **32**, 1145; vgl. D.R.P. 95 830; *C.* **1898** I, 813). — Asbestähnliche Nadeln aus Wasser. Geht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat glatt in die Naphtalindisulfosäure(1,4) (S. 102) über. — Saures Natriumsalz $C_{10}H_7O_5S_2.Na$. Blättchen aus Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser. Lässt sich aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz leicht aussalzen. — Das Baryumsalz ist in kaltem wie heissem Wasser äusserst schwer löslich.

Naphtalin-2-Sulfin-4,8-Disulfosäure $C_{10}H_8O_8S_3 = HO_2S.C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, salzsaure Lösung von diazotirter 2-Naphtylamin-4,8-Disulfosäure (Spl. zu Bd. II, S. 631), die mit SO_2 gesättigt erhalten wird (G., *B.* **32**, 1146). — Saures Natriumsalz $C_{10}H_6O_8S_3.Na_2 + H_2O$. Nadeln aus Wasser + Alkohol.

Naphtalinthiosulfonsäuren $C_{10}H_8O_2S_2 = C_{10}H_7.SO_2.SH$. a) ***$\alpha$-Naphtalinthiosulfonsäure.*** — Kaliumsalz $C_{10}H_7.SO_2.SK$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf α-Naphtalinsulfochlorid (S. 101) (TRÖGER, GROTHE, *J. pr.* [2] **56**, 471). Schmutzigweisse Krystallblättchen.

α-Sulfonaphtylsulfid $C_{20}H_{14}O_4S_3 = (C_{10}H_7SO_2)_2S$. *B.* Aus α-naphtalinsulfinsaurem Salz (S. 101) und SCl_2: T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **66**, 126. — Spitzpyramidale Krystalle. Schmelzp.: 179—180°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

α-Sulfonaphtyltrisulfid $C_{20}H_{14}O_4S_5 = (C_{10}H_7SO_2)_2S_3$. *B.* Aus α-naphtalinsulfinsaurem Natrium und S_2Cl_2 (statt des zu erwartenden Disulfids); ferner aus dem α-Naphtalinthiosulfonat (s. o.) und SCl_2 (T., H., *J. pr.* [2] **60**, 121, 132). — Weisses, mikro-krystallinisches Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 167—168°. Löslich in Benzol, unlöslich in Wasser und Aether.

α-Sulfonaphtyltetrasulfid $C_{20}H_{14}O_4S_6 = (C_{10}H_7SO_2)_2S_4$. *B.* Aus α-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium (s. o.) und S_2Cl_2 (T., H., *J. pr.* [2] **60**, 129). — Mikroskopische Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 148°. In den gewöhnlichen Mitteln löslich. Wird durch längeres Kochen mit Eisessig gespalten.

α-Naphtylthiosulfonacetessigester $C_{16}H_{16}O_5S_2 = CH_3.CO.CH(S.SO_2.C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 89—90° (TRÖGER, EWERS, *Ar.* **238**, 316).

b) ***β-Naphtalinthiosulfonsäure.*** — Kaliumsalz $C_{10}H_7.SO_2.SK$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf β-Naphtalinsulfochlorid (S. 101) (TRÖGER, GROTHE, *J. pr.* [2] **56**, 472).

β-Sulfonaphtylsulfid $C_{20}H_{14}O_4S_3 = (C_{10}H_7SO_2)_2S$. *B.* Aus β-naphtalinsulfinsaurem Salz (S. 101) und SCl_2: T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 126. — Krystalle aus Eisessig. Schmelzpunkt: 153°. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform.

β-Sulfonaphtyltrisulfid $C_{20}H_{14}O_4S_5 = (C_{10}H_7SO_2)_2S_3$. *B.* Analog der entsprechenden α-Verbindung (s. o.): T., H., *J. pr.* [2] **60**, 122, 133. — Weisses Krystallpulver aus Eisessig. Schmelzp.: 130—132°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

β-Sulfonaphtyltetrasulfid $C_{20}H_{14}O_4S_6 = (C_{10}H_7SO_2)_2S_4$. *B.* Aus β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium und S_2Cl_2: T., H., *J. pr.* [2] **60**, 130. — Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 90—94°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

β-Naphtylthiosulfonacetessigester $C_{16}H_{16}O_5S_2 = CH_3.CO.CH(S.SO_2.C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 82° (TRÖGER, EWERS, *Ar.* **238**, 315).

2. *Methylnaphtalin $C_{11}H_{10} = C_{10}H_7.CH_3$ (*S. 217—218*).

1) *α-Methylnaphtalin (*S. 217*). *V.* Im Erdöl: TAMMANN, D.R.P. 95 579; *C.* **1898** I, 812. Im Theer, welcher bei der Leuchtgasgewinnung aus Naphtarückständen entsteht:

Ljubawin, Ж. **31**, 358; *C.* **1899** II, 118. — Kp: 241°. D: 1,007. — *Pikrat: Schmelzpunkt: 115,5°.

2) *β-Methylnaphtalin (*S. 217*). *V.* Im Erdöl: T., D.R.P. 95 579; *C.* **1898** I, 812. Im Theer, welcher bei der Leuchtgasgewinnung aus Naphtarückständen hinterbleibt: L., Ж. **31**, 358; *C.* **1899** II, 118. — Grosse, glänzende, monokline (Fock, *B.* **27**, 1247) Tafeln. Schmelzp.: 32°. Kp: 240—242°.

3. *Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{12}$ (*S. 218—220*).

3) ****1,4-(α)-Dimethylnaphtalin*** $C_{10}H_6(CH_3)_2$ (*S. 219*). *B.* Beim Behandeln von 2-Amino-1,4-Dimethylnaphtalin (Spl. zu Bd. II, S. 632) mit Aethylnitrit (Cannizzaro, Andreocci, *G.* **26** I, 19). — *Pikrat $C_{12}H_{12}.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 141° (C., A.).

1,4-Dimethyl-2-Nitrosonaphtalin $C_{12}H_{11}.NO$. *B.* Beim Erwärmen des Oxims vom 3-Oxydimethylnaphtol (Spl. zu Bd. II, S. 894) mit Essigsäure von 90% auf 50° (C., A., *G.* **26** I, 30). — Grüne Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 99—100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. — Geht durch Erhitzen für sich oder beim Stehen mit alkoholischem Kali in Bis-Dimethylnitrosonaphtalin (s. u.) über.

Bis-Dimethylnitrosonaphtalin $(C_{12}H_{11}NO)_2$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen einer Lösung von 1 g Dimethylnitrosonaphtalin in absolutem Alkohol mit 2 ccm alkoholischer Kalilösung (C., A., *G.* **26** I, 33). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174° bis 175°. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 182° schmelzendes Acetylderivat $C_{24}H_{21}O_2N_2.C_2H_3O$. Beim Kochen mit Kali und absolutem Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{20}O_2N_2$.

8) ***2,6-Dimethylnaphtalin*** $C_{10}H_6(CH_3)_2$. *B.* Durch 2½-stdg. Erhitzen von 2,6-Dimethylnaphtoësäure(1) (Spl. zu Bd. II, S. 1460) mit Salzsäure (1:1) auf 200° (Baeyer, Villiger, *B.* **32**, 2443). — Blätter aus Alkohol, die schwach nach Orangeblüthen riechen. Schmelzp.: 110—111°. Ziemlich schwer löslich. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Pikrat. Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 142—143°.

9) ***Dimethylnaphtalin.*** *V.* Im Erdöl: Tammann, D.R.P. 95 579; *C.* **1898** I, 812. — Schmelzp.: —20°. Kp: 264°. D: 1,008. — Das Pikrat krystallisirt in orangefarbenen Nadeln. Schmelzp.: 180°.

10) ***Dimethylnaphtalin.*** *B.* Durch Destillation von Podophyllotoxin oder von Pikropodophyllin (Hptw. Bd. III, S. 644) mit Zinkstaub (Dunstan, Henry, *Soc.* **73**, 218). — Kp: 256—258°. Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung: 134°.

4. *Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{14}$ (*S. 220*).

3) ***1,2,6-Trimethylnaphtalin*** $C_{10}H_5(CH_3)_3$. *B.* Durch Einwirkung von Zinkstaub + alkoholischer Salzsäure auf mit absolutem Alkohol übergossenes 2,6-Dimethyl-1-Bromomethylnaphtalin (s. u.) (Baeyer, Villiger, *B.* **32**, 2447). — Oel. Kp_{15}: 154—156°. Riecht nach Orangenblüthen. — Pikrat. Orangerothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 122—123°.

2,6-Dimethyl-1-Bromomethylnaphtalin $C_{13}H_{13}Br = (CH_3)_2C_{10}H_5.CH_2Br$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von 2,6-Dimethyl-1-Methylolnaphtalin (Spl. zu Bd. II, S. 1077) mit Bromwasserstoffsäure (B., V., *B.* **32**, 2446). — Blätter aus Benzol + Ligroïn. Schmelzpunkt: 107—108,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, sonst leicht löslich.

2,6-Dimethyl-1-Bromomethyltribromnaphtalin $C_{13}H_{10}Br_4 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3.CH_2Br$ (nicht einheitlich erhalten). *B.* Durch Einwirkung von Brom + etwas Jod auf Jonenhydrobromid (vgl. S. 89), neben anderen Producten (B., V., *B.* **32**, 2439). — Flache Prismen aus Xylol. Schmelzp.: 217—220°. Sehr schwer löslich, ausser in Nitrobenzol, Chinolin und heissem Xylol.

4) ***Trimethylnaphtalin.*** *V.* Im Erdöl: Tammann, D.R.P. 95 579; *C.* **1898** I, 812. — Schmelzp.: —20°. Kp: 290°. D: 1,007. — Das Pikrat krystallisirt in dunklen orangefarbenen Nadeln. Schmelzp.: 119°.

5. *Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{16}$ (*S. 220*).

1) ****Isobutylnaphtalin*** (*S. 220*). Die hier aufgeführte Verbindung ist wahrscheinlich ***Tertiärbutylnaphtalin*** $C_{10}H_7.C(CH_3)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. $AlCl_3$ in ein auf 100° erhitztes Gemisch aus 12 Thln. Naphtalin und 6 Thln. Isobutylbromid (Baur, *B.* **27**, 1623).

Trinitrotertiärbutylnaphtalin $C_{14}H_{13}(NO_2)_3$. *B.* Aus Tertiärbutylnaphtalin und Salpeter-Schwefelsäure (B., *B.* **27**, 1623). — Braunrothe Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79—80°.

4) ***Tetramethylnaphtalin*** $C_{10}H_4(CH_3)_4$. *V.* Im Erdöl: TAMMANN, D.R.P. 95 579; *C.* **1898** I, 812. — Schmelzp.: —20°. Kp: 320°. — Pikrat: Rothe Nadeln. Schmelzp.: 138°.

6. *Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{18}$ (*S. 220*).

5) ***Triscyclotrimethylenbenzol*** (Strukturformel: H_2C-H_2C, H_2C, $-CH_2$, $>CH_2$, $-CH_2$, H_2C, H_2C-CH_2). *B.* Neben anderen Producten bei längerem Stehen von mit Salzsäuregas gesättigtem Cyclopentanon (Spl. Bd. I, S. 515) (WALLACH, *B.* **30**, 1094). — Farblose, spröde Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 96—97°. Kp_{13}: 180—200°.

6a. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{22}$.

1) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{17}H_{22}$. *B.* Durch Einwirkung von P_2O_5 auf Benzyldihydrocarvol (Spl. zu Bd. II, S. 1077) (WALLACH, *A.* **305**, 269). — Kp_{10}: 166—169°.

2) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{17}H_{22}$. *B.* Durch Einwirkung von P_2O_5 auf Benzylpulegol (Spl. zu Bd. II, S. 1077) (W., *A.* **305**, 268). — Kp_{10}: 162—164°.

7a. Cholesterilin $C_{27}H_{42}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 176—177 u. Spl. dazu.*

D. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} (*S. 220—243*).

Darst. Das Diphenyl und analoge Kohlenwasserstoffe entstehen durch Umsetzung von Isodiazoverbindungen mit Benzol und dessen Homologen: $C_6H_5.N_2.OH + C_6H_6 = C_{12}H_{10} + N_2 + H_2O$ (KÜHLING, *B.* **28**, 41; **29**, 165; BAMBERGER, *B.* **28**, 403). — Diphenylmethan-Kohlenwasserstoffe entstehen aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Aralkylchloriden bei Gegenwart von Aluminiumamalgam, bereitet durch 1—2 Minuten langes Eintauchen von Aluminiumblech in eine gesättigte Sublimatlösung (HIRST, COHEN, *Soc.* **67**, 827).

I. *Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{10}$ (*S. 222—228*).

1) ****Diphenyl, Biphenyl*** $C_6H_5.C_6H_5$ (*S. 222*),. *B.* Bei der Reduction einer Lösung von Diphenylsulfon (Hptw. Bd. II, S. 812) in Xylol mit Natrium (KRAFFT, VORSTER, *B.* **26**, 2821). Beim Eintragen in der Kälte von gepulvertem Kupfer in die Lösung von Diazobenzolsulfat in wenig Essigsäureanhydrid (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2049). Durch Behandlung von Diazobenzolnitrat mit absolutem Methylalkohol und entwässerter Soda (BEESON, *Am.* **16**, 253). Bei allmählichem Eintragen von 3 g Isodiazobenzolkalium (Hptw. Bd. IV, S. 1518) in ein Gemisch aus 3 g Eisessig und Benzol; man lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann mit Wasserdampf (BAMBERGER, *B.* **28**, 406). Bei 2-tägigem Stehen von Nitrosoacetanilid (Hptw. Bd. II, S. 362) mit Benzol (B., *B.* **30**, 368). Entsteht in geringer Menge bei der freiwilligen Zersetzung von Nitrosophenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) in Benzollösung, neben anderen Producten (B., *B.* **31**, 1507). — D^{100}_{100}: 1,0126. Magnet. Drehungsvermögen: 24,81 bei 95°. Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1230. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328.

Dichlordihydrobiphenyl $C_{12}H_{10}Cl_2 = CH_2<{CCl:CH \atop CCl:CH}>CH.C_6H_5$. *B.* Bei Einwirkung von 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf 1 Mol.-Gew. 1-Phenylcyclohexandion(3,5) (Hptw. Bd. III, S. 279), gelöst in $CHCl_3$, in der Kälte (KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2340). — Oel. Kp_{20}: 178—179° (unter geringer Zersetzung).

*p-Difluorbiphenyl $C_{12}H_8Fl_2 = Fl.C_6H_4.C_6H_4.Fl$ (*S. 223*). *B.* Durch Erwärmen der wässerigen Lösung von Tetrazobiphenylchlorid mit Flusssäure (VALENTINER, SCHWARZ, D.R.P. 96 153; *C.* **1898** I, 1224). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 87°. Mit Wasserdampf flüchtig.

*Chlorbiphenyl $C_{12}H_9Cl$ (*S. 223*). c) ****p-Chlorbiphenyl*** (*S. 223, Z. 18 v. o.*). *B.* Beim Uebergiessen von p-Chlordiazobenzolanhydrid mit Benzol (BAMBERGER, *B.* **29**, 466).

* pp'-Dichlorbiphenyl $C_{12}H_8Cl_2 = Cl.C_6H_4.C_6H_4.Cl$ (*S. 223, Z. 22 v. o.*). *B.* Bei der Einwirkung von Tetrazobiphenylchlorid auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$, neben p-Phenyl-p'-Chlorbiphenyl (C., *B.* **30**, 2800).

* Brombiphenyl $C_{12}H_9Br = C_6H_5.C_6H_4Br$ (*S. 223*). b) ****p-Brombiphenyl*** (*S. 223*). *B.* Aus p-Bromisodiazobenzolhydrat und heissem Benzol (BAMBERGER, *B.* **28**, 406). Aus p-Bromdiazobenzolanhydrid und Benzol (B., *B.* **29**, 470). — Beim Behandeln mit Natrium entsteht Benzerythren (Hptw. Bd. II, S. 300).

*S. 223, Z. 5 v. u. statt: „**1886**" lies: „**1866**".*

Trijodbiphenyl $C_{12}H_7J_3 = J_2.C_6H_3.C_6H_4.J$. *B.* Joddiaminobiphenyl (1 Mol.-Gew.) wird mit $NaNO_2$ und Salzsäure diazotirt und die Diazolösung in eine erwärmte Jodkaliumlösung (10 Mol.-Gew. KJ) eingegossen (JACOBSON, FERTSCH, HEUBACH, *A.* **303**, 334). — Zu kugeligen Aggregaten vereinigte Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol; ist in kleinen Mengen unzersetzt zu verflüchtigen.

* Nitrobiphenyl $C_{12}H_9O_2N = C_6H_5.C_6H_4.NO_2$ (*S. 224*). b) ****p-Nitrobiphenyl*** (*S. 224*). *B.* Bei mehrstdg. Stehen von Bis-p-Nnitrophenyldiazosulfid (Hptw. Bd. IV, S. 1525) mit Benzol (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **29**, 278). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von p-Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid mit Benzol (B., K.). Durch Stehen bei Zimmertemperatur von 15 g p-Nitroisodiazobenzol-Natrium (Hptw. Bd. IV, S. 1524) mit einem Gemisch aus Benzol und 4 g Eisessig (B., *B.* **28**, 404). Beim Eintragen (unter Kühlung) von Acetylchlorid, gelöst in Benzol, in Nitroisodiazobenzol-Natrium, suspendirt in Benzol (KÜHLING, *B.* **28**, 42). Aus p-Nitrodiazobenzolanhydrid und Benzol (B., *B.* **29**, 471). — Schmelzp.: 114—114,5°.

* Dinitrobiphenyl $C_{12}H_8O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.C_6H_4.NO_2$ (*S. 224*). a) ****oo'-Dinitrobiphenyl*** (*S. 224*). Monokline Prismen: FOCK, *Z. Kr.* **32**, 254.

c) ****pp'-Dinitrobiphenyl*** (*S. 224*). *B.* Entsteht neben o-p-Dinitrobiphenyl aus p-Nitroisodiazobenzol-Natrium und Nitrobenzol + Eisessig (KÜHLING, *B.* **29**, 165). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229° (K.).

d) ****o-Nitro-p'-Nitrobiphenyl, Isodinitrobiphenyl*** (*S. 224*). *B.* Entsteht neben dem pp'-Derivat aus p-Nitroisodiazobenzol-Natrium und Nitrobenzol + Eisessig (K., *B.* **29**, 166).

S. 225, Z. 14 v. u. statt: „$C_{12}H_{14}O_3S$" lies: „$C_{14}H_{14}O_3S$".

2) ****Acenaphten*** $CH:C—C.C(CH_2—CH_2)—CH$ / $CH:CH.C.CH:CH$ (*S. 227*). Schmelzp.: 95° (GRÄBE, *A.* **290**, 207 Anm.). Kp: 229,5 (i. D.). D^{95}_{95}: 1,0687. Magn. Drehungsvermögen: 28,25 bei 99° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1196). Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328.

2. *Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{12}$ (*S. 228—230*).

1) ****Diphenylmethan*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$ (*S. 228*). Bezifferung: $CH4\langle{}^{CH.CH (3\ 2)}_{CH.CH (5\ 6)}\rangle 1C.CH_2$ (7). $CH1'\langle{}^{CH.CH (2'\ 3')}_{CH.CH (6'\ 5')}\rangle 4'CH$. *B.* Aus Benzol und Dichlormethylal (Spl. Bd. I, S. 467) oder Chlormethylalkohol (Spl. Bd. I, S. 78) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (GRASSI, MASELLI, *G.* **28** II, 495). Aus Benzol und Dichloräther oder Trichloräthan in Gegenwart von $AlCl_3$ (GARDEUR, *C.* **1898** I, 438). Bei tropfenweisem Zusatz von Chlormethyl-Aethyläther (Spl. Bd. I, S. 110) zu einem Gemenge von Benzol und $AlCl_3$ unter Kühlung des Gefässes mit Eis und Evacuiren (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 914). {Beim Kochen von Benzylchlorid mit Benzol und Zinkstaub (ZINCKE, *A.* **159**, 374)}. Die Reaction verläuft am besten, wenn man statt Zinkstaub Aluminiumamalgam verwendet (HIRST, COHEN, *Soc.* **67**, 827). Entsteht neben p- und o-Dibenzylbenzol (S. 128) aus 650 g Benzol, 100 g Benzylchlorid und 18 g $AlCl_3$ bei 7° (RADZIEWANOWSKI, *B.* **27**, 3236). Aus Benzyläthyläther, Benzol und P_2O_5 (NEF, *A.* **298**, 255; vgl. SCHICKLER, *J. pr.* [2] **53**, 369). Bei längerem Erhitzen von Benzoïn (Hptw. Bd. III, S. 221) auf 280° (ENGLER, GRIMM, *B.* **30**, 2923). — *Darst.* Man leitet 20 Minuten lang Salzsäuregas in ein Gemisch aus 325 g Benzol und 2 g Aluminiumspänen ein, tröpfelt nach einigen Stunden unter Kühlung 50 g Benzylchlorid hinzu und lässt 18 Stunden stehen (R., *B.* **28**, 1136). Durch allmähliches Eintragen (unter Kühlung) von 50 g Benzylchlorid in ein Gemisch aus 350 g Benzol, 2 g Aluminiumspänen und 30 g $HgCl_2$ (R.). Man löst 1 Thl. Benzophenon (Hptw. Bd. III, S. 179) in der 10-fachen

Menge Alkohol und trägt unter Erwärmen auf dem Wasserbade ein dem des Ketons gleiches Gewicht Natrium möglichst rasch ein; nach der Beendigung der Reaction sättigt man die Flüssigkeit mit CO_2 und versetzt mit Wasser (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 999). — Kp_{27}: 141°. Kp_{35}: 158°. Kp_{760}: 260—261°. D^{16}: 0,944. $[n]_D$: 1,56957 (K., A.). Kp: 264,7° (i. D.). D^{25}_{25}: 1,0056. D^{50}_{50}: 0,995. D^{95}_{95}: 0,9844. Magnet. Drehungsvermögen: 23,77 bei 26,4°. Brechungsvermögen: Perkin, *Soc.* **69**, 1230. Mol. Brechungsvermögen: Anderlini, *G.* **25** [2] 141. Oberflächenspannung: Dutoit, Friderich, *C. r.* **130**, 328. Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310. — Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ Anthracen (Radziewanowski, *B.* **27**, 3238). Geht mit CrO_2Cl_2 in CS_2-Lösung quantitativ in Benzophenon über (Weiler, *B.* **32**, 1053).

*Diphenyldichlormethan, Benzophenonchlorid $C_{13}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5)_2CCl_2$ (*S. 228*). *Darst.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen auf 230° von 12 g Benzophenon mit 20 g PCl_5 (Gattermann, Schulze, *B.* **29**, 2944). Man destillirt das Product im Vacuum. — Kp_{35}: 201—202° (Mackenzie, *Soc.* **69**, 987). Kp_{16}: 172° (Klages, Fanto, *B.* **32**, 1433). — Mit Zinkstaub und Toluol (oder Aether) entstehen Tetraphenyläthylen und α- und β-Benzpinakolin. Liefert mit Natriummethylat Dimethoxydiphenylmethan $(C_6H_5)_2C(OCH_3)_2$.

*Diphenylbrommethan $C_{13}H_{11}Br = (C_6H_5)_2CHBr$ (*S. 228—229*). Schmelzp.: 45°. Kp_{20}: 184°. — Wird durch kaltes Wasser im Laufe von zwei Wochen glatt in Bromwasserstoffsäure und Benzhydrol umgesetzt; beim Erhitzen mit Wasser unter Neutralisiren der frei gewordenen Bromwasserstoffsäure mittels Alkali entsteht nur Benzhydroläther (Nef, *A.* **298**, 232). Zusatz von Zinkstaub oder $AlCl_3$ bewirkt stürmische Entwickelung von Bromwasserstoffsäure unter Bildung eines rothen Harzes (N., *A.* **298**, 248).

*Nitrodiphenylmethan $C_{13}H_{11}O_2N$ (*S. 229*). a) ****o-Nitroderivat, 2-Nitrodiphenylmethan*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NO_2$ (*S. 229*). *B.* Man vermengt 20 g o-Nitrobenzylchlorid und 400 g Benzol mit 40 g $AlCl_3$, lässt 12 Stunden stehen und erwärmt dann. Man schüttelt das Product mit Wasser und destillirt die abgeschiedene Benzolschicht erst aus dem Wasserbade und dann im Dampfstrome bei 160—170° (Geigy, Königs, *B.* **18**, 2402; Städel, *A.* **283**, 57). Man trägt allmählich 40 g $AlCl_3$ in 20 g o-Nitrobenzylchlorid + 80 ccm Benzol + 100 ccm CS_2 ein (Gabriel, Stelzner, *B.* **29**, 1303). — Bei der Reduction entstehen Acridin und Hydroacridin.

c) ****p-Nitroderivat, 4-Nitrodiphenylmethan*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NO_2$ (*S. 229*). *Darst.* Man trägt allmählich 40 g $AlCl_3$ in eine erwärmte Lösung von 20 g p-Nitrobenzylchlorid in 400 g Benzol ein und kocht einige Zeit (Städel, *A.* **283**, 160).

d) ***Diphenylnitromethan, 7-Nitrodiphenylmethan*** $(C_6H_5)_2CH(NO_2)$. α) ***Normale Nitroverbindung.*** *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100—105° von 4 ccm Diphenylmethan mit 25 ccm Salpetersäure (D: 1,075) (Konowalow, *Ж.* **26**, 77). Man behandelt das ölige Product mit Kalilauge (von 33%) und zersetzt das abgesaugte und mit Aether gewaschene Kaliumsalz durch H_2S. — Das Natriumsalz (der Isoform) entsteht bei der Einwirkung alkalischer Diazobenzollösungen auf Natrium-Isonitromethan (vgl. Spl. Bd. I, S. 59—60), neben zahlreichen anderen Verbindungen (Bamberger, Schmidt, Levinstein, *B.* **33**, 2056). — Erstarrt nicht bei —15°. D^0: 1,1900. D^{20}_0: 1,1727. Molekularbrechungsvermögen: 60,74. Beim Erhitzen des Ammonsalzes auf 150° entsteht Benzophenon (Hptw. Bd. III, S. 179) (Konowalow, *Ж.* **32**, 73; *C.* **1900** I, 1093). Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht Benzhydrylamin (Hptw. Bd. II, S. 635). Die mit Basen entstehenden Salze sind als Salze der Isonitroverbindung (s. u.) zu betrachten (vgl. Spl. Bd. I, S. 59); beim Ansäuern des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die Isonitroverbindung aus.

β) ***Isonitroverbindung.*** *B.* Beim Ansäuern der kalten wässerigen Lösung des Natriumsalzes (s. o. sub α) mit kalter verdünnter Schwefelsäure (K., *B.* **29**, 2196). — Prismen (aus Aether) Schmelzp.: ca. 90° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Soda. Sehr unbeständig. Zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur, rasch in unreinem Zustande oder beim Erwärmen; dabei entstehen die stabile Modification, Benzophenonoxim (Hptw. Bd. III, S. 188) und Benzophenon. Längere Zeit beständig nur in ätherischer Lösung oder in der Kälte. — $K.C_{13}H_{10}NO_2$. Rhombische Prismen. — $Cu(C_{13}H_{10}NO_2)_2 + 3H_2O$. Grüner Niederschlag.

*Dinitrodiphenylmethan $C_{13}H_{10}O_4N_2$ (*S. 229*). a) ****α-Dinitrodiphenylmethan, 4,4′-Dinitrodiphenylmethan*** $(NO_2.C_6H_4)_2CH_2$ (*S. 229*). *B.* Entsteht neben 2,4′-Dinitrodiphenylmethan etc. bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 20 g Diphenylmethan in 100—120 g Salpetersäure (D: 1,53) {(Doer, *B.* **5**, 795; Städel, *A.* **194**, 363;} *A.* **283**, 151); man erwärmt schwach bis zur Lösung, lässt kurze Zeit stehen und giesst in 500 g Wasser; der mit heissem Aether gewaschene Niederschlag wird mit wenig heissem Benzol behandelt, welches 4,4′-Dinitrodiphenylmethan auflöst und Tetranitrodiphenylmethan zurücklässt. — Beim Nitriren von 4-Nitrodiphenylmethan (St., *B.* **27**, 2110).

b) *β-**Dinitrodiphenylmethan, 2,4'-Dinitrodiphenylmethan** $(NO_2.C_6H_4)_2CH_2$ (*S. 229*). *B.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans (St., *A.* **283**, 153). Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 2 Thln. Salpetersäure (D: 1,53) in eine Lösung von 1 Thl. 2- oder 4-Nitrodiphenylmethan in 2 Thln. Eisessig (St., *A.* **283**, 157). — *Darst.* Entsteht neben 4,4' Dinitrodiphenylmethan beim Eintragen von 20 g Diphenylmethan in eine im Kältegemisch befindliche (90 g) HNO_3 (D: 1,53) (St.). Dem mit Aether gewaschenen Niederschlag wird durch wenig heissen Alkohol zunächst das 2,4'-Derivat entzogen.

c) *γ-**Dinitrodiphenylmethan, 3,4'-Dinitrodiphenylmethan** $(NO_2.C_6H_4)_2CH_2$ (*S. 229*). *B.* Bei 1½-stdg. Erhitzen auf 135° von 8 g p-Nitrobenzylacetat (Hptw. Bd. II, S. 1060) mit 24 g Nitrobenzol und 160 ccm Vitriolöl (Gattermann, Rüdt, *B.* **27**, 2293). Man trägt unter Kühlung 2 Thle. Salpetersäure (D: 1,53) in eine Lösung von 1 Thl. m-Nitrodiphenylmethan in 2 Thln. Eisessig ein und lässt 1—2 Tage stehen (St., *A.* **283**, 159). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (St.), 103—104° (G., R.).

e) **3,3'-Dinitrodiphenylmethan.** *B.* Beim Nitriren von Diphenylmethan ({Doer, *B.* **5**, 795).} Bei 1½-stdg. Erhitzen auf 135° von 8 g m-Nitrobenzylalkohol (Hptw. Bd. II, S. 1059) mit 24 g Nitrobenzol und 160 ccm Vitriolöl (Gattermann, Rüdt, *B.* **27**, 2295). Durch Eintragen von 9 g Formaldehyd (in 40%iger wässeriger Lösung) in 24 g Nitrobenzol, gelöst in ca. 100 g Vitriolöl, und 8-tägiges Stehenlassen bei 45° (Schöpff, *B.* **27**, 2322; D.R.P. 67001; *Frdl.* **III**, 76). Durch Entamidiren des m,m'-Dinitro-p,p'-Diaminodiphenylmethans (Spl. zu Bd. IV, S. 973) (J. Meyer, Rohmer, *B.* **33**, 256). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172° (G., R.), 174° (Sch.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Trinitrodiphenylmethan $C_{13}H_9O_6N_3 = C_{13}H_9(NO_2)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 1 Thl. Diphenylmethan in 6—7 Thle. Salpetersäure (D: 1,53); man erwärmt 1 Stunde lang auf 50° und giesst in Wasser (Städel, *A.* **283**, 155). Der mit wenig Aether gewaschene Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, wobei Tetranitrodiphenylmethan ungelöst bleibt. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Sehr leicht löslich in Benzol.

* **Tetranitrodiphenylmethan** $C_{13}H_8(NO_2)_4$ (*S. 229*). *Darst.* Man trägt allmählich bei 10—25° 50 g Diphenylmethan in ein Gemisch aus 70 g Vitriolöl und 130 g Salpetersäure ein und erwärmt ½ Stunde lang unter Umrühren auf 70° (Schöpff, *B.* **27**, 2318).

Diphenylnitrobrommethan $C_{13}H_{10}O_2NBr = (C_6H_5)_2CBr(NO_2)$. *B.* Beim Versetzen im Kältegemisch von Kalium-Diphenylnitromethan mit 1 Mol.-Gew. Brom (Konowalow, *Ж.* **26**, 83). — Blättchen und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 44°. Löslich in ca. 5 Thln. kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol.

* **Diphenylmethandisulfonsäure** $C_{13}H_{10}(SO_3H)_2$ (*S. 229—230*). Das Anilid bildet oktaëderähnliche Krystalle; Schmelzp.: 178°. — Piperidid: aus Aceton Blättchen; Schmelzp.: 171—172°; schwer löslich in Alkohol und Essigester, löslich in Aceton (Lapworth, *Soc.* **73**, 409).

Diphenylmethandisulfochlorid $C_{13}H_{10}O_4S_2Cl_2 = C_{13}H_{10}(SO_2Cl)_2$. Aus Chloroform Prismen. Schmelzp.: 124° (L., *Soc.* **73**, 409).

Diphenylmethan-o-Sulfon $C_{13}H_{10}O_2S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{SO_2}>C_6H_4$. *B.* Aus Diphenylmethan durch Chlorsulfonsäure (L., *Soc.* **73**, 408). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 169° bis 170°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig. Giebt durch Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzophenonsulfon (Hptw. Bd. III, S. 192).

7,7-Dichlordiphenylmethandisulfochlorid $CCl_2(C_6H_4.SO_2Cl)_2$ s. *Tetrachlorid* $C_{13}H_8O_4S_2Cl_4$, *Hptw. Bd. III, S. 192, Z. 10 v. u.*

2) * **o-Phenyltolyl, 2-Methylbiphenyl** $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$ (*S. 230*). *B.* Aus Nitrosoacetanilid und Toluol entsteht in heftiger Reaction ein Gemisch der o- und p-Verbindung (Bamberger, *B.* **30**, 369). Entsteht neben anderen Kohlenwasserstoffen beim Eintragen der gemischten Lösungen von Benzoldiazoniumchlorid und o-Toluoldiazoniumchlorid in Natriumäthylat (Oddo, Curatolo, *G.* **25** I, 132). Bei der Destillation von 2-Methyl-4,4'-Dijodbiphenyl mit Zinkstaub (Jacobson, Nanninga, *B.* **28**, 2551). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Kp: 261—264° (O., C.). Kp: 255—258°. D^{20}_4: 1,010 (J., N.). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ o-Phenylbenzoësäure.

2-Methyl-4,4'-Dijodbiphenyl $C_{13}H_{10}J_2 = JC_6H_4.C_6H_3J.CH_3$. *B.* Aus 2-Methylbenzidin (Hptw. Bd. IV, S. 975) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (J., N., *B.* **28**, 2551). — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—116°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn und heissem Alkohol.

2-Methyl-4-Nitrobiphenyl $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_3(CH_3)(NO_2).C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 5-Nitro-2-Isodiazotoluolhydrat in erwärmtes Benzol (Bamberger, *B.* **28**, 405). — Glas-

glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56—57°. Leicht löslich in Benzol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

3) ****m-Phenyltoluol, 3-Methylbiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$ (*S. 230*). *B.* Beim Destilliren von 4 g 3-Methyl-4,4'-Dijodbiphenyl (s. u.) mit 50 g Zinkstaub (JACOBSON, LISCHKE, *B.* **28**, 2546). — Wird von CrO_3 + Essigsäure oder von $KMnO_4$ zu m-Phenylbenzoësäure oxydirt.

3-Methyl-4,4'-Dijodbiphenyl $C_{13}H_{10}J_2 = C_6H_4J.C_6H_3J.CH_3$. *B.* Aus 3-Methylbenzidin (Hptw. Bd. IV, S. 975), durch Austausch von NH_2 gegen Jod (J., L., *B.* **28**, 2546). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 109°.

4) ****p-Phenyltolyl, 4-Methylbiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$ (*S. 230*). *B.* Entsteht neben Biphenyl beim Eintragen der vereinigten Lösungen von Benzoldiazoniumchlorid und p-Toluoldiazooniumchlorid in Natriumäthylat (ODDO, CURATOLO, *G.* **25** I, 130). Entsteht neben o-Phenyltolyl durch Vermischen von Nitrosoacetanilid mit Toluol (BAMBERGER, *B.* **30**, 369).

4-Methyl-4'-Nitrobiphenyl $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von Acetylchlorid, gelöst in Toluol, in p-Nitroisodiazobenzol-Natrium, suspendirt in Toluol (KÜHLING, *B.* **28**, 43). Entsteht neben einem öligen Isomeren (p-Nitrophenyl-o-Tolyl?) bei allmählichem Eintragen von p-Nitroisodiazobenzolhydrat in auf 80° erwärmtes Toluol (BAMBERGER, *B.* **28**, 404; vgl. K., *B.* **29**, 166). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Ligroïn.

5) ***α-Naphtylpropen*** $C_{10}H_7.CH:CH.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphtoëaldehyd (1 Thl.) mit Propionsäureanhydrid (3 Thln.) und Natriumpropionat (1 Thl.) (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 813). — Kp_{10}: 137—138°. — Pikrat $C_{13}H_{12}.C_6H_3O_7N_3$. — Rothe Nadeln. Schmelzp: 110°.

6) ***Methylphenylfulven*** $\begin{matrix} CH:CH \\ \cdot \\ CH:CH \end{matrix} > C:C < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Cyclopentadiën (Spl. Bd. I, S. 30) und Acetophenon in Natriumäthylatlösung (THIELE, *B.* **33**, 672). — Rothes Oel von azobenzolähnlichem Geruch. $Kp_{10,5}$: 130,5°. Verharzt leicht.

3. *Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{14}$ (*S. 230—237*).

1) ****α-Diphenyläthan, Diphenylmethylmethan*** $(C_6H_5)_2CH.CH_3$ (*S. 230—231*). Beim Erwärmen mit $AlCl_3$ entsteht 9,10-Dimethylanthracenhydrür (Hptw. Bd. II, S. 252) (RADZIEWANOWSKI, *B.* **27**, 3238).

*1,1-Diphenyl-2,2-Dichloräthan $C_{14}H_{12}Cl_2 = (C_6H_5)_2CH.CHCl_2$ (*S. 231, Z. 20 v. o.*). *B.* Beim Eintröpfeln von 1500 ccm Vitriolöl in ein Gemisch aus 500 g Dichloracetal und 420 g Benzol (BUTTENBERG, *A.* **279**, 324). Aus Benzol, Dichloracetaldehyd und $AlCl_3$ (DELACRE, *Bl.* [3] **13**, 858). — Schmelzp.: 80° (B.). Kp: 295—305° (nicht unzersetzt). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

*Diphenyltetrachloräthan $C_{14}H_{10}Cl_4 = (C_6H_5)_2CCl.CCl_3$ (*S. 231*). Asymmetrische Krystalle (DEEKE). Wird durch siedende alkoholische Kalilauge in Diphenyldichloräthylen (S. 119) zurückverwandelt (BILTZ, *A.* **296**, 265).

*Diphenyldichlordibromäthan $C_{14}H_{10}Cl_2Br_2 = (C_6H_5)_2CBr.CCl_2Br$ (*S. 231*). Unzersetzt destillirbar (B., *A.* **296**, 265).

S. 231, Z. 12 v. u statt: „$C_{11}H_9Cl_3Br_2$" lies: „$C_{14}H_9Cl_3Br_2$".

Dinitrodiphenyldichloräthan $C_{14}H_{10}O_4Cl_2N_2 = (NO_2.C_6H_4)_2CH.CHCl_2$. *B.* Beim Eintragen von 10 g Diphenyldichloräthan in 120 g stark abgekühlte Salpetersäure (BUTTENBERG, *A.* **279**, 325). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 177—178°.

2) ****Bibenzyl, Dibenzyl*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (*S. 232—233*). *B.* Durch Erwärmen von Toluol mit wässeriger Kaliumpersulfatlösung (neben Benzaldehyd und Benzoësäure) (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 433). Aus Benzol und Dichloräther oder Trichloräthan in Gegenwart von $AlCl_3$ (GARDEUR, *C.* **1898** I, 438). Durch Reduction von symmetrischem Triphenylglutarsäurenitril mit Natrium und Alkohol, neben HCN und β-Phenyläthylamin (HENZE, *B.* **31**, 3065). Beim Destilliren von Benzylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 811) unter gewöhnlichen Druck (WOHL, OESTERLIN, *B.* **33**, 2740). Durch Einwirkung von HgO auf eine alkoholische Lösung von a-Dibenzylhydrazin (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2704). — Monokline Krystalle (BOERIS, *R. A. L.* [5] **8** I, 585). D^{50}_{50}: 0,9782. D^{75}_{75}: 0,9713. Magnetisches Drehungsvermögen: 24,71 bei 57,6° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1195). Brechungsvermögen: CHILESOTTI, *G.* **30** I, 152. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Liefert bei der Behandlung mit CrO_2Cl_2 in CS_2-Lösung α-Stilbendichlorid, Stilbenhydrochlorid, Benzaldehyd, Desoxybenzoïn, Benzil, Benzoïn und Benzophenon (WEILER, *B.* **32**, 1054).

* **Dichlorbibenzyl** $C_{14}H_{12}Cl_2$ (*S. 233*). c) ***o-Dichlorbibenzyl*** $Cl.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.Cl$. *B.* Aus diazotirtem o-Diaminobibenzyl durch Kupferchlorür (THIELE, HOLZINGER, *A.* **305**, 100). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol von 90%). Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

* **Trichlorbibenzyl** $C_{14}H_{11}Cl_3$ (*S. 233*). b) ***Chlorstilbendichlorid*** $C_6H_5.CHCl.CCl_2.C_6H_5$. *B.* Durch Chlorgas in CCl_4-Lösung aus β-Chlorstilben (S. 118) (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 221). — Farblose, harte Prismen. Schmelzp.: 102—103°. Fast unlöslich in Alkohol. Mit alkoholischem Kali entstehen α- und β-Tolandichlorid (Hptw. Bd. II, S. 270).

* **Dibrombibenzyl** $C_{14}H_{12}Br_2$ (*S. 234*). b) * ***Stilbenbromid*** $C_6H_5CHBr.CHBr.C_6H_5$ (*S. 234*). α) * ***α-Modification*** $Br.\underset{C_6H_5}{\overset{H}{C}}$—$\underset{C_6H_5}{\overset{H}{C}}.Br$ (*S. 234*). *B.* Entsteht neben der β-Modification bei allmählichem Eintragen von 53,4 g Brom in die Lösung von 60 g Stilben (S. 117) in CS_2 (WISLICENUS, SEELER, *B.* **28**, 2694). Man filtrirt den ausgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig absolutem Alkohol, wodurch die β-Modification entfernt wird. — Löslich bei 18° in 1025 Thln. Aether und 4700 Thln. absolutem Alkohol. Geht beim Erhitzen theilweise in die β-Modification über. Giebt beim Kochen mit $AgNO_3$ in Eisessig Hydrobenzoïndinitrat; mit $AgNO_2$ setzt es sich nicht glatt um; AgCN und $Hg(CN)_2$ sind ohne Einwirkung; ebenso alkoholisches Natriumäthylat, NH_3 und Anilin. Silberacetat liefert Hydrobenzoïndiacetat; Phenylhydrazin regenerirt Stilben (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 172. Beim Erhitzen mit benzolsulfinsaurem Natrium + Alkohol auf 110° entstehen Stilben, Benzolsulfonsäure und Benzolthiosulfonsäure-Phenylester (OTTO, *J. pr.* [2] **53**, 3). Beim Kochen mit Natrium-Thiophenol, absolutem Alkohol und Benzol entstehen Stilben und Phenyldisulfid (O.).

β) ***β-Modification*** $Br.\underset{H}{\overset{C_6H_5}{C}}$—$\underset{C_6H_5}{\overset{H}{C}}.Br$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben der α-Modification (s. o.) aus Stilben, gelöst in CS_2, und Brom (WISLICENUS, SEELER). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 110—110,5°. Löslich bei 18° in 3,7 Thln. Aether und 25,2 Thln. absolutem Alkohol. Geht beim Erhitzen auf 160° theilweise in die α-Modification über.

* **Hexabrombibenzyl** $C_{14}H_8Br_6$ (*S. 234*). *B.* Entsteht neben Hexabrom-4,5-Diphenyloktandion(2,7) u. s. w. bei 2—3-stdg. Erhitzen auf 130° von 2 g 4,5-Diphenyloktandion(2,7) mit 40 ccm Eisessig und 8 g Brom (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 2126). — Schmelzp.: 267° (unter Verkohlung).

Chlordibrombibenzyl, Chlorstilbendibromid $C_{14}H_{11}ClBr_2 = C_6H_5.CHBr.CClBr.C_6H_5$. *B.* Durch Brom in Chloroform aus β-Chlorstilben (S. 118) (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 222). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 127° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Alkohol. Durch Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Chlorbromstilben und β-Tolandibromid (S. 123).

Chlornitrosobibenzyl (?), **Stilbennitrosylchlorid** $C_{14}H_{12}ONCl$. *B.* Beim Einleiten von NOCl in ein Gemisch aus Stilben (S. 117) und $CHCl_3$ bei —10° (TILDEN, FORSTER, *Soc.* **65**, 327). — Amorph. Schmelzp.: 138—139° (unter Zersetzung).

7-Nitrobibenzyl $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH(NO_2).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Bibenzyl und Salpetersäure (D: 1,075) bei 100° (KONOWALOW, *B.* **28**, 1860). — Flüchtig mit Wasserdämpfen.

* **Dinitrobibenzyl** $C_{14}H_{12}O_4N_2$ (*S. 234*). a) * ***p-Dinitrobibenzyl*** $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2$ (*S. 234*). *B.* {Beim Eintragen von p-Nitrobenzylchlorid . . . . in alkalische $SnCl_2$-Lösung . . . (ROSER, *A.* **238**, 364)} vgl.: D.R.P. 39 381; *Frdl.* I, 464. Bei Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Oxalsäureäthylester und 2 Mol.-Gew. Natrium auf 2 Mol.-Gew. p-Nitrotoluol in absolutem Aether (REISSERT, *B.* **30**, 1053). Durch Einwirkung von HgO auf in Chloroform gelöstes a-Di-p-Nitrobenzylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 811) (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2710). — Schmelzp.: 179—180°.

c) ***o-Dinitrobibenzyl*** $C_6H_4(NO_2).CH_2.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Isatin und Oxalsäure beim Erwärmen von o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Natronlauge (REISSERT, *B.* **30**, 1039, 1052). Durch Einwirkung von HgO auf in Chloroform gelöstes a-Di-o-Nitrobenzylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 811) (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2709). — Glänzende, flache Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 122° (R.), 127° (B., W.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

d) ***Dinitrobibenzyl.*** *S. auch Stilbendinitrür, Hptw. Bd. II, S. 248.*

Dinitrochlorbibenzyl $C_{14}H_{11}O_4N_2Cl = C_6H_5.CH(NO_2).CCl(NO_2)C_6H_5$. *B.* Durch gasförmige salpetrige Säure aus Chlorstilben (S. 118) in Eisessig (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 223). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 124—125°. Unlöslich in Eisessig.

p-Dinitrobibenzyl-o-Disulfosäure $C_{14}H_{12}O_{10}N_2S_2 = HO_3S.C_6H_3(NO_2).CH_2.CH_2.C_6H_3.(NO_2).SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Nitrotoluol-2-Sulfosäure (S. 80) mit Natriumhypochlorit (Ris, Simon, *B.* **30**, 2619; D.R.P. 98760; *C.* **1898** II, 952). Entsteht als Nebenproduct bei der Einwirkung von Natronlauge auf 4-Nitrotoluol-2-Sulfonsäure (Bender, *B.* **28**, 424; Green, Wahl, *B.* **30**, 3099). — *Darst.* Man löst 100 g 4-nitrotoluol-2-sulfosaures Natrium in 1 L. warmem Wasser, fügt 500 ccm Natronlauge von 30% hinzu und lässt unter lebhaftem Umrühren bei 40—50° 220 ccm einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium langsam zufliessen, die 7% actives Chlor enthält. Ist alles Chlor verbraucht, so lässt man abkühlen, verdünnt mit 2 L. kaltem Wasser, filtrirt das ausgeschiedene Natriumsalz ab, wäscht es mit Salzlösung, löst es wieder in Wasser und oxydirt geringe Mengen vorhandener Dinitrostilbendisulfosäure mit $KMnO_4$; dann fällt man die freie Säure mit Salzsäure aus (G., W., *B.* **30**, 3098; vgl. R., S., *B.* **31**, 354; G., W., *B.* **31**, 1078). — Glänzende Blättchen oder Tafeln aus Wasser. Sehr löslich in Wasser, doch nicht zerfliesslich. Wird von Natriumhypochlorit leicht zu Dinitrostilbendisulfosäure (S. 118) weiter oxydirt, ist jedoch gegen $KMnO_4$ beständig. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen gelbe Farbstoffe, ohne Bildung rother Zwischenproducte. Wird von sauren Reductionsmitteln zu p-Diaminobibenzyl-o-Disulfosäure reducirt (R., S.). Lässt sich bei Gegenwart von Alkali mit aromatischen Basen zu gelben bis orangen Farbstoffen condensiren (Geigy & Co., D.R.P. 100613, 101760, 105057, 106230; *C.* **1899** I, 717, 1169; **1899** II, 1078; **1900** I, 701), welche durch alkalische Reduction in röthere Farbstoffe übergehen (Clayton Aniline & Co., D.R.P. 113513; *C.* **1900** II, 703). — $Na_2.C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$. Glänzende Blättchen oder Nädelchen. Löslich in 60 Thln. Wasser von 18°. — Saures Natriumsalz $Na.C_{14}H_{11}O_{10}N_2S_2$. Beim Zufügen von Salzsäure scheidet sich aus conc. Lösungen des Dinatriumsalzes das saure Natriumsalz, aus verdünnten Lösungen die freie Säure ab; aus Lösungen mittlerer Concentration fällt bei raschem Abkühlen die freie Säure, bei langsamem Abkühlen das saure Natriumsalz aus; bleibt die freie Säure längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so wandelt sie sich in das saure Natriumsalz um (G., W., *B.* **31**, 1078).

3) ****m-Aethylbiphenyl*** (*S. 235*): *identisch mit m-Aethylbiphenyl, Hptw. Bd. II, S. 237, Nr. 13, daher hier zu streichen.*

5) ****3-Bitolyl*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ (*S. 235—236*). ***6-Dinitro-3-Bitolyl** $C_{14}H_{12}O_4N_2 = [CH_3.C_6H_3(NO_2)—]_2$ (*S. 236*). Schmelzp.: 161° (Gerber, Diss., Basel 1889).

7) ****p_2-Bitolyl*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ (*S. 236*) liefert bei der Behandlung mit CrO_2Cl_2 in CS_2-Lösung ein Dichlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$, p-Tolyl-p-Benzylchlorid (s. u.) und p-Tolyl-p-Benzaldehyd $C_{14}H_{12}O$ (Weiler, *B.* **32**, 1052).

Chlorbitolyl, p-Tolyl-p-Benzylchlorid $C_{14}H_{13}Cl = CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_2Cl$. *B.* Aus p_2-Bitolyl durch CrO_2Cl_2 (neben Dichlor-p_2-Bitolyl und p-Tolyl-p-Benzaldehyd) (Weiler). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—109°. Leicht löslich in Alkohol und Petroleumäther. Mit Wasserdampf flüchtig.

Dichlorbitolyl $C_{14}H_{12}Cl_2 = CH_2Cl.C_6H_4.C_6H_4.CH_2Cl$ (?). *B.* Aus p_2-Bitolyl durch CrO_2Cl_2 (neben p-Tolyl-p-Benzylchlorid und p-Tolyl-p-Benzaldehyd) (W.) — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 136—138°.

9) ****o-Benzyltoluol, 2-Methyldiphenylmethan*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (*S. 236*). *B.* Bei der Oxydation von Toluol mit Braunstein, Schwefelsäure und Eisessig neben p-Benzyltoluol (s. u.) und anderen Producten (Weiler, *B.* **33**, 464).

2-Methyl-4′,5-Dinitrodiphenylmethan $C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g p-Nitrobenzylalkohol (Hptw. Bd. II, S. 1059) mit 7 g p-Nitrotoluol und 30 ccm Vitriolöl auf 125° (Gattermann, *B.* **26**, 2811). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 137—138°.

11) ****p-Benzyltoluol, 4-Methyldiphenylmethan*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (*S. 237*). *B.* Vgl. oben o-Benzyltoluol: Weiler, *B.* **33**, 464. Durch Reduction von Phenyl-p-Tolylketon (Hptw. Bd. III, S. 213) mit Natrium und Alkohol (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 999) oder fast quantitativ durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure bei 180° (Weiler, *B.* **32**, 1053). — D^{18}: 0,994. Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **14**, 189. Geht durch CrO_2Cl_2 in Phenyl-p-Tolylketon über, nebenher entstehen Spuren von Monochlortolylphenylmethan und p-Benzyl-Benzaldehyd (W.).

Dinitrobenzyltoluol, Methyldinitrodiphenylmethan** $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$ (*S. 237*). b) ***3,3′-Derivat. *B.* Bei 1½-stdg. Erhitzen von 8 g m-Nitrobenzylalkohol (Hptw. Bd. II, S. 1059) mit 24 g o-Nitrotoluol und 160 ccm Vitriolöl auf 140° (Gattermann, Rüdt, *B.* **27**, 2296). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 139—140°.

c) ***3,4'-Derivat.*** *B.* Beim Erhitzen von 8 g p-Nitrobenzylacetat (Hptw. Bd. II, S. 1060) mit 24 g o-Nitrotoluol und 160 ccm Vitriolöl auf 135° (G., R.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°.

4. *Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{16}$ (*S. 237—239*).

Von den im Hptw. aufgeführten Kohlenwasserstoffen ist der unter Nr. 1 aufgeführte identisch mit Nr. 4, und der unter Nr. 2 aufgeführte identisch mit Nr. 10.

2) ****Dibenzylmethan*** $(C_6H_5.CH_2)_2CH_2$ (*S. 238*). **Dibromderivat, s-Benzylphenyläthylenbromid** $C_{15}H_{14}Br_2 = C_6H_5.CH_2.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus dem Benzylphenyläthylen (S. 119) und Brom in Benzollösung (FRANCIS, *Soc.* **75**, 869). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 231° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig.

Di-o-Nitrobenzylnitromethan $C_{15}H_{13}O_6N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2CH.NO_2$. *B.* Aus Nitromethan (Spl. Bd. I, S. 59) und o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat (POSNER, *B.* **31**, 657). — Dunkelgelbe Kryställchen aus $CHCl_3$ + Aether. Schmelzp.: 140—141,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in Alkohol, Aether, Wasser und Eisessig.

3) ****Ditolylmethan*** $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ (*S. 238*). **Di-o-Nitrotolylmethan** $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3).NO_2]_2$. *B.* Aus o-Nitrotoluol (S. 54) und Formaldehyd in conc. Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 67001; *Frdl.* **III**, 76). — Schmelzp.: 170°.

9) *$\alpha\beta$-***Diphenylpropan*** $CH_3.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$ (*S. 239*). *B.* Entsteht neben Propylbenzol (S. 19) beim Kochen von Allylbromid mit Benzol und Zinkstaub (SHUKOWSKI, *Ж.* **27**, 298). — Kp: 277—280° (corr.). D^0_0: 0,9953. D^{20}_0: 0,9807.

In dem Artikel des Hauptwerks sind zu streichen die Angaben: 1) über Bildung aus Styrol und Toluol (Krämer, Spilker, Eberhard), 2) „Siedep.: 291—293°", 3) über den Uebergang in Anthracen, da sich diese Angaben auf 1-Phenyl-1-Tolyläthan (s. u. Nr. 11) beziehen.

α,α,β-Trichlorderivat, Methylchlorstilbendichlorid $C_{15}H_{13}Cl_3 = CH_3.CCl(C_6H_5).CCl_2.C_6H_5$. *B.* Durch Chlor in CCl_4 aus Methylchlorstilben (S. 119) (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 225). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 130 unter Zersetzung. Unlöslich in heissem Alkohol.

α-Chlor-$\alpha\beta$-Dibromderivat, Methylchlorstilbendibromid $C_{15}H_{13}ClBr_2 = CH_3.CBr(C_6H_5).CClBr.C_6H_5$. *B.* Durch Brom in Chloroform aus Methylchlorstilben (S., *Soc.* **71**, 225). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 122—125° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol.

11) ***1-Phenyl-1-Tolyläthan*** $(C_6H_5)(CH_3.C_6H_4)CH.CH_3$. *B.* Bei tropfenweisem Versetzen einer gekühlten Lösung von (40 g) Styrol (S. 85) in (500 g) Toluol mit Vitriolöl (KRÄMER, SPILKER, EBERHARDT, *B.* **23**, 3274; vgl. KR., SP., *B.* **24**, 2788). — Kp: 291—293° (corr.). Liefert, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, nur sehr wenig Anthracen.

12) ***Di-o-Tolylmethan, 2,2'-Dimethyldiphenylmethan*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_3$. **Dinitroderivat, 2,2'-Dimethyl-5,5'-Dinitrodiphenylmethan** $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen von p-Nitrotoluol (S. 54) mit Formaldehyd, gelöst in 7 Thln. Schwefelsäure von 66° Bé. (WEIL, *B.* **27**, 3314; D.R.P. 67001; *Frdl.* **III**, 76). — Schmelzp.: 153°.

5. *Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{18}$ (*S. 239—241*).

2) *p_2-***Ditolyläthan*** $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. **Ditolyldichloräthan** $C_{16}H_{16}Cl_2 = CHCl_2.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1500 ccm Vitriolöl in ein Gemisch aus 420 g Toluol + 500 g Dichloracetal (Spl. Bd. I, S. 473) (BUTTENBERG, *A.* **279**, 334). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

5) ****Xylolstyrol*** (*S. 240*). *Der hier aufgeführte Kohlenwasserstoff ist als* **Phenyl-o-Xylyläthan** *$(CH_3)_2C_6H_3.CH(C_6H_5).CH_3$ aufzufassen* (vgl. KRÄMER, SPILKER, *B.* **24**, 2788).

6) ****m-Xylolstyrol, Phenyl-m-Xylyläthan*** (*S. 240*). Constitution: $(CH_3)_2C_6H_3.CH(C_6H_5).CH_3$. Vgl.: KR., SP., *B.* **24**, 2788. Sulfurirung vgl.: Chem. Fabr. Act.-Ges. Hamburg, D.R.P. 72101; *Frdl.* **III**, 986. Liefert beim Destilliren unter 10 Atmosphären Druck unter Entwickelung von Methan und Wasserstoff viel Anthracen und Methylanthracen, ferner Toluol, Pseudocumol und etwas Xylol (KR., SP., *B.* **33**, 2265).

7) ****p-Xylolstyrol*** (*S. 240*). *Der hier aufgeführte Kohlenwasserstoff ist als* **Phenyl-p-Xylyläthan** *$(CH_3)_2C_6H_3.CH(C_6H_5).CH_3$ aufzufassen* (vgl. KR., SP., *B.* **24**, 2788).

11) ***3,3'-Dimethylbibenzyl*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (*S. 240*). *B.* Durch Oxydation von m-Xylol mit Kaliumpersulfat, neben m-Methylbenzaldehyd (Moritz, Wolffenstein, *B.* **32**, 2532). — Oel. Kp: 296°.

13) ****Dimethyldiphenyläthan, βγ-Diphenylbutan*** $C_6H_5.CH(CH_3).CH(CH_3).C_6H_5$ (*S. 240*). *B.* Durch Erwärmen von Aethylbenzol (S. 18) mit wässeriger Kaliumpersulfatlösung, neben Phenylacetaldehyd (Moritz, Wolffenstein, *B.* **32**, 434).

17) ****Benzylmesitylen*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_2(CH_3)_3$ (*S. 241*). *B.* Durch Reduction von Benzoylmesitylen (Hptw. Bd. III, S. 237) mit Natrium und Alkohol, neben Mesitylen (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1001). — Schmelzp.: 36°. Kp_{11}: 183°. Kp_{760}: 300—303°.

18) ***αβ-Diphenylbutan*** $C_2H_5.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. **ααβ-Trichlorderivat, Aethylchlorstilbendichlorid** $C_{16}H_{15}Cl_3 = C_2H_5.CCl(C_6H_5).CCl_2.C_6H_5$. *B.* Durch Chlor in CCl_4 aus Aethylchlorstilben (S. 120) (Sudborough, *Soc.* **71**, 226). — Farblose Nadeln. Schmelzpunkt: 90—91°.

α-Chlor-αβ-Dibromderivat, Aethylchlorstilbendibromid $C_{16}H_{15}ClBr_2 = C_2H_5.CBr(C_6H_5).CClBr.C_6H_5$. *B.* Durch Brom aus Aethylchlorstilben (S., *Soc.* **71**, 227). — Schmelzp.: 97—99°. Unlöslich in Alkohol.

19) ***2,2'-Dimethylbibenzyl*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von o-Xylol (S. 18) mit Kaliumpersulfat (Moritz, Wolffenstein, *B.* **32**, 2531). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 66,5°.

20) ***4,4'-Dimethylbibenzyl*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von p-Xylol (S. 19) mit Kaliumpersulfat (M., W., *B.* **32**, 2532). — Blättchen. Schmelzp.: 82°.

Tetrachlordimethylbibenzyl, Dimethyltolantetrachlorid $C_{16}H_{14}Cl_4 = CH_3.C_6H_4.CCl_2.CCl_2.C_6H_4.CH_3$. Trikline Krystalle. Schmelzp.: 183° (Buttenberg, *A.* **279**, 335).

21) ***p-Benzylcumol, 4-Isopropyldiphenylmethan*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Durch Reduction von p-Isopropylbenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 236) mit Natrium und Alkohol (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1000). — Oel von schwachem Geruch. Kp_{13}: 176°. Kp_{760}: 310°. D^{18}_4: 1,007.

22) ***Benzylpseudocumol, 2,4,5-Trimethyldiphenylmethan*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Durch Reduction des Benzoylpseudocumols (Hptw. Bd. III, S. 236) mit Natrium und Alkohol (K., A., *B.* **31**, 1001). — Ziemlich dünnflüssiges Oel. Kp_{20}: 190° bis 191°. Kp_{760}: 308—312°. D^{18}_4: 1,0151.

6. *Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{20}$ (*S. 241*).

4) ****Pseudocumolstyrol*** (*S. 241*). *Der hier aufgeführte Kohlenwasserstoff ist als* **Phenylpseudocumyläthan** *$(CH_3)_3C_6H_2.CH(C_6H_5).CH_3$ aufzufassen* (vgl. Krämer, Spilker, *B.* **24**, 2788).

5) ***αβ-Ditolylpropan*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht neben o-Methylpropylbenzol (S. 20), beim Kochen von Allylbromid mit Toluol und Zinkstaub (Shukowski, *Ж.* **27**, 302). — Kp: 312—314°. D^0_0: 0,9834. D^{20}_0: 0,9695.

S. 241, Z. 19 v. u. statt: „Durylbenzol" lies: „Benzoyldurol".

6) ***p-Isopropylbibenzyl*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_5$. **Dibromderivat, p-Isopropylstilbendibromid** $C_{17}H_{18}Br_2 = C_3H_7.C_6H_4.CHBr.CHBr.C_6H_5$. Schmelzp.: 183°. In den gewöhnlichen Mitteln ziemlich schwer löslich, in heissem Aceton und in Pyridin ziemlich löslich (Walther, Wetzlich, *J. pr.* [2] **61**, 178).

7. *Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{22}$ (*S. 241—242*).

3) ***γδ-Diphenylhexan*** $C_6H_5.CH(C_2H_5).CH(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von Propylbenzol (S. 19) mit Kaliumpersulfat (Moritz, Wolffenstein, *B.* **32**, 2553). — Blättchen. Schmelzp.: 88°.

4) ***Tetramethyldiphenyläthan*** $(C_6H_5)(CH_3)_2C.C(CH_3)_2(C_6H_5)$ (?). *B.* Bei Einwirkung von P_2O_5 auf Phenylisobuttersäureamid (Spl. zu Bd. II, S. 1392) (Wallach, *C.* **1899** II, 1047). — Schmelzp.: 55—56°. Kp_{15}: 138—140°.

5) ***3,5,3',5'-Tetramethylbibenzyl*** $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Mesitylen (S. 19) mit Kaliumpersulfat (Moritz, Wolffenstein, *B.* **32**, 2532). Aus Brommesitylen oder Mesitylbromid (S. 33) durch Natrium in siedendem Mesitylen (Weiler, *B.* **33**, 338; vgl. Jannasch, W., *B.* **27**, 2521). Aus s-Tetramethylbenzoin (Spl. zu Bd. III, S. 239) durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor (W.). — Blätter und Tafeln

(aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Kp_{763}: 332—332,5°. Wird durch Chromsäure in Eisessig verbrannt. Siedende Salpetersäure und siedendes Permanganat liefern Trimesinsäure.

Tetrabromderivat $C_{18}H_{18}Br_4$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171° (J., W.).

Hexabromderivat $C_{18}H_{16}Br_6$. Nadeln und monokline Prismen. Schmelzp.: 280° (J., W.).

Tetranitroderivat $C_{18}H_{18}(NO_2)_4$. *B.* Entsteht in zwei Formen bei allmählichem Eintragen von ca. 80 ccm rauchender Salpetersäure in 0,4 g Tetramethylbibenzyl, gelöst in wenig Eisessig (J., W., *B.* **27**, 2524).

a-Modification. Prismen (aus Aceton + Wasser). Schmelzp.: 158—160°.

b-Modification. Feine Nadeln (aus Aceton + Wasser). Schmelzp.: 205—206°.

6) ***2,4,6,3',5'-Pentamethyldiphenylmethan*** $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Mesitoylmesitylen (Spl. zu Bd. III, S. 239) oder von dem entsprechenden Hydrol (Spl. zu Bd. II, S. 1081) mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor (Weiler, *B.* **32**, 1911; **33**, 340). Bei der Oxydation von Mesitylen (S. 19) mit Braunstein, Schwefelsäure und Eisessig (W., *B.* **33**, 465). Aus Brommesitylen oder Mesitylbromid (S. 33) durch Natrium in siedendem Mesitylen (W.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 67—68°. Kp_{763}: 328,5—329°. In Alkohol und Eisessig ziemlich löslich, in anderen organischen Mitteln sehr leicht. Chromsäure in Eisessig ergiebt geringe Mengen von in Alkohol schwer löslichen, gelben Nädelchen vom Schmelzp.: 229—232° (1,3,5,7-Tetramethylanthrachinon?). Durch siedendes Permanganat entsteht Benzophenonpentacarbonsäure; durch Chromylchlorid: Spuren von Chlorsubstitutionsproducten und Aldehyden, hauptsächlich Mesitoylmesitylen $C_{18}H_{20}O$.

Tetrabromderivat $C_{18}H_{18}Br_4$. *B.* Aus dem Kohlenwasserstoff durch kaltes Brom in Gegenwart von Wasser und etwas Jod (W., *B.* **33**, 342). — Farblose Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 230—232°. Leicht löslich in heissem Benzol, fast unlöslich in Alkohol.

Tetranitroderivat $C_{18}H_{18}(NO_2)_4$. Blätter. Schmelzpunkt: 233° (Jannasch, Weiler, *B.* **27**, 2524).

10. *Dimethyldicumylmethan $C_{21}H_{28} = (CH_3)_2C[C_6H_2(CH_3)_3]_2$ (*S. 243*). Liefert beim Destilliren unter Druck Dimethylanthracen, Tetramethylbenzole, Xylol, Toluol und andere Producte (Krämer, Spilker, *B.* **33**, 2266).

11. *Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{30}$ (*S. 243*).

2) ***3,3'-Di-tert.-Butylbibenzyl*** $(CH_3)_3C.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.C(CH_3)_3$. *B.* Durch Oxydation von m-Pseudobutyltoluol (S. 21) mit Kaliumpersulfat, neben m-tert.-Butylbenzaldehyd (Moritz, Wolffenstein, *B.* **32**, 2533). — Blättchen. Schmelzp.: 149°.

13. *Caroten (*S. 243*). *Identisch mit Xanthophyll (s. Hptw. Bd. III, S. 657)?*

E. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} (*S. 243—255*).

1. *Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_8$ (*S. 244*).

4) ****Petrocen*** $(C_{12}H_8)_x$ (?) (*S. 244*). Vgl. darüber: Zaloziecki, Gans, *Ch. Z.* **24**, 553.

2. *Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{10}$ (*S. 244—247*).

1) ****Fluoren, o-Diphenylenmethan*** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}>CH_2$ (*S. 244—245*). *B.* Entsteht neben o-Oxydiphenylmethan aus o-Aminodiphenylmethan und salpetriger Säure (O. Fischer, Schmidt, *B.* **27**, 2787). Beim Glühen von Dibiphenylenäthen (Hptw. Bd. II, S. 303) mit Zinkstaub (Gräbe, Mantz, *A.* **290**, 244). — Brechungsvermögen: Chilesotti, *G.* **30** I, 160. {Fluoren, über mässig erhitztes Bleioxyd destillirt, liefert die Kohlenwasserstoffe} Dibiphenylenäthen und Dibiphenylenäthan (Spl. zu Bd. II, S. 302—303) {(Dorp, Harpe, *B.* **8**, 1048)}. Mit Brom erfolgt selbst bei 165° nur Substitution im Kern (Gr., M., *A.* **290**, 239). Chlor oder Brom bei 245° erzeugen Dibiphenylenäthen. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 300° entsteht Dibiphenylenäthan und dann Dibiphenylenäthen (Gr., M.). Beim Erhitzen mit $(C_6H_5)_2CCl_2$ auf 325° entsteht Biphenylendiphenyläthen (Spl. zu Bd. II, S. 303).

3. *Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{12}$ (*S. 247—251*).

1) ****Stilben*** $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$ (*S. 247*). *B.* 1,2-Diphenyläthanol (Hptw. Bd. II, S. 1079) zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Stilben und Wasser;

Stilben entsteht daher auch beim Erhitzen von Desoxybenzoïn mit Natriumäthylat auf 170°, indem das Desoxybenzoïn zu Diphenyläthanol reducirt wird (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 604). Durch Erhitzen von Benzaldehyd und Phenylessigsäure im Glasrohr auf 250° (WALTHER, *J. pr.* [2] **57**, 111; W., WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 171). Bei der Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf Nitroso-Benzylurethan in eisgekühlter, methylalkoholischer Lösung, unter lebhafter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Benzylmethyläther (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2644). Bei der Destillation von α-Oxo-βγ-Diphenylbutyrolacton (Hptw. Bd. II, S. 1892, Nr. 7 u. Spl. dazu) (ERLENMEYER jun., LUX, *B.* **31**, 2223). Durch Destilliren von Benzylidenbenzylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 812) (WOHL, OESTERLIN, *B.* **33**, 2738). — Monokline Krystalle (BOERIS, *R. A. L.* [5] **8** I, 575, 585). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 17,2° 0,882 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 13° 5,585 Thle., bei 14° 7,878 Thle. (WISLICENUS, SEELER, *B.* **28**, 2696). Brechungsvermögen: CHILESOTTI, *G.* **30** I, 153. Magnetisches Drehungsvermögen: 32,67 bei 69,6° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1225). Mit Brom + CS_2 entstehen zwei isomere Stilbendibromide (S. 113).

Ein öliges Stereomeres des Stilbens entsteht vielleicht, neben Phenyldisulfid, bei der Einwirkung von Thiophenolnatrium auf β-Stilbendibromid (S. 113) (OTTO, STOFFEL, *B.* **30**, 1799).

Stilbennitrosylchlorid *s. S. 113.*

*Chlorstilben $C_{14}H_{11}Cl = C_6H_5.CCl:CH.C_6H_5$ (*S. 248*). b) ***Festes Chlorstilben, β-Chlorstilben*** $\begin{matrix}C_6H_5.C.H\\ \cdot\cdot\\ C_6H_5.C.Cl\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}C_6H_5.C.H\\ \cdot\cdot\\ Cl.C.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 248*). *B.* Neben einem öligen Product bei der Einwirkung von PCl_5 in der Wärme auf Desoxybenzoïn; auch aus dem flüssigen Chlorstilben (Hptw. Bd. II, S. 248) durch Destillation (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 220). — Farblose Tafeln. Schmelzp.: 53—54°. Kp: 320—324° unter schwacher Zersetzung. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch alkoholisches Kali in Tolan (S. 123), durch Natriumamalgam in Stilben verwandelt. Giebt durch Einwirkung von salpetriger Säure Dinitrochlorbibenzyl (S. 113) neben einer gelben, chlorfreien Substanz (Schmelzp.: 104—105°).

c) ***p-Chlorstilben*** $C_6H_4Cl.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Chlorphenylessigsäure und Benzaldehyd bei 300° (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 196). — Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

*Bromstilben $C_{14}H_{11}Br = C_6H_5.CBr:CH.C_6H_5$ (*S. 248*). a) ***α-Modification*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH\\ \cdot\cdot\\ Br.C.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von α Stilbendibromid (S. 113) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Kalilauge, gelöst in absolutem Alkohol (WISLICENUS, SEELER, *B.* **28**, 2699). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Geht bei der Destillation theilweise in die β-Modification über.

b) ****β-Modification*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH\\ \cdot\cdot\\ C_6H_5.CBr\end{matrix}$ (*S. 248, Z. 24 v. o.*). *B.* Bei gelindem Erwärmen von β (Iso)-Stilbendibromid (S. 113) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Kalilauge, gelöst in absolutem Alkohol (W., S.). Bei der Destillation der α-Modification im Vacuum (W., S.). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 31° (W., S.). Wird von alkoholischem Kali viel leichter in Bromwasserstoffsäure und Tolan zerlegt, als die α-Modification.

Chlorbromstilben $C_{14}H_{10}ClBr = C_6H_5.CCl:CBr.C_6H_5$. *B.* Durch alkoholisches Kali aus Chlorstilbendibromid (S. 113) (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 222). — Farblose, flache Prismen. Schmelzp.: 173—174°. Schwer löslich in Alkohol.

*Dinitrostilben $C_{14}H_{10}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 248*). ****Trans-o-Dinitrostilben*** (*S. 248*). *B.* {Entsteht, neben . . . . (BISCHOFF, *B.* **21**, 2072)}. Zur Trennung der beiden Isomeren krystallisirt man das Product aus Epichlorhydrin um, in welchem nur das Trans-Dinitrostilben in der Kälte sehr schwer löslich ist (THIELE, DIMROTH, *B.* **28**, 1412). — Schmelzp.: 191—192° (TH., D.).

2,4,2',4'-Tetranitrostilben $C_{14}H_8O_8N_4 = C_6H_3(NO_2)_2.CH:CH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 3 g Aetzkali, gelöst in 75 Thln. Alkohol, in die Lösung von 10 g 2,4-Dinitrobenzylchlorid (S. 57) in 200 g Alkohol (KRASUSKY, *Ж.* **27**, 339). Man kocht schliesslich auf. — Sehr feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 264—266° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether, leicht löslich in Nitrobenzol.

*Dinitrosostilbendisulfonsäure $C_{14}H_{10}O_8N_2S_2 = SO_3H.C_6H_3(NO).CH:CH.C_6H_3(NO).SO_3H$ (*S. 249*). Vgl. BENDER, *B.* **28**, 422; O. FISCHER, HEPP, *B.* **28**, 2281.

***4,4'*-Dinitrostilben-2,2'-Disulfonsäure** $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2 = HO_3S.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_3(NO_2).SO_3H$ (*S. 249*). *Darst.* Man löst 100 g 4-nitrotoluol-2-sulfosaures Natrium S. 80) in 2 Liter warmem Wasser, fügt 200 ccm 30%iger Natronlauge und 500 ccm

einer Lösung von Natriumhypochlorit hinzu, die 7% actives Chlor enthält; dann erwärmt man auf 50°, bis das unterchlorigsaure Natrium fast völlig verschwunden ist (GREEN, WAHL, *B.* **30**, 3100; LEVINSTEIN, Chem. Works, D.R.P. 106961; *C.* **1900** I, 1085). — Nadeln aus Wasser. Leicht löslich in kaltem Wasser. Die Säure wird beim Erhitzen mit Natronlauge nur wenig verändert; in Gegenwart von Reductionsmitteln, z. B. Phenylhydrazin, liefert sie in der Kälte zunächst ein schön safraninrothes, unbeständiges Zwischenproduct, dann gelbe Farbstoffe. Saure Reductionsmittel ergeben p-Diaminostilben-o-Disulfosäure (Hptw. Bd. IV, S. 994). $KMnO_4$ oxydirt leicht zu p-Nitrobenzaldehyd-o-Sulfosäure (Spl. zu Bd. III, S. 20) (G., W., L., D.R.P. 115410; *C.* **1900** II, 1091). Durch Condensation mit primären Aminen oder Diaminen in Gegenwart von Alkalien entstehen gelbe bis orange Farbstoffe, welche durch alkalische Reduction in röthere Farbstoffe übergehen (Clayton Anil. Co., D.R.P. 113513, 113514; *C.* **1900** II, 703). — Natriumsalze. Aus ziemlich conc. Lösungen des Dinatriumsalzes scheidet sich beim Zufügen von Salzsäure das saure Natriumsalz, aus verdünnten Lösungen die freie Säure ab. Aus Lösungen mittlerer Concentration fällt bei langsamem Abkühlen das saure Natriumsalz, bei raschem Abkühlen die freie Säure aus; bleibt die freie Säure längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so bildet sich das saure Natriumsalz zurück (G., W., *B.* **31**, 1078).

2) ****α*-Diphenyläthylen*** $(C_6H_5)_2C:CH_2$ (*S. 249*). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 8—9°. D^0: 1,0415. D^{15}: 1,0278 (REDSKO, *Ж.* **22**, 365). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **14**, 189. *Die Angabe: „Lange prismatische Nadeln aus Aether-Alkohol, Schmelzp.: 40°" ist zu streichen.*

Diphenylchloräthylen $C_{14}H_{11}Cl = (C_6H_5)_2C:CHCl$. *B.* Bei 8—10-stdg. Kochen von 150 g rohem Diphenyldichloräthan $(C_6H_5)_2CH.CHCl_2$ (S. 112) mit 80 g KOH und 500 ccm Alkohol (BUTTENBERG, *A.* **279**, 325). Man reinigt das Product durch Destillation. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 42°. Kp: 298°. Kp_{39}: 189°. Leicht löslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$. Löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure unter Bildung von Dinitrobenzophenon. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 180° entsteht Diphenylvinyläthyläther (Hptw. Bd. II, S. 1082), neben etwas Tolan. Beim Erhitzen mit Aetzkalk im Rohr entsteht Stilben (S. 117).

* **Dichlordiphenyläthylen** $C_{14}H_{10}Cl_2$ (*S. 249*). a) * ***Diphenyldichloräthylen*** $(C_6H_5)_2C:CCl_2$ (*S. 249*). Durch Erhitzen mit Natriumalkoholatlösung entsteht Diphenylessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 1463) (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 79). Färbt sich bei starkem Erwärmen mit conc. Schwefelsäure erst gelb, dann dunkelgrün, später durch Violett schwarz (BILTZ, *A.* **296**, 241). Addirt ein Molekül Chlor oder Brom (B., *A.* **296**, 265).

* **Diphenylbromäthylen** $C_{14}H_{11}Br = (C_6H_5)_2C:CHBr$ (*S. 249—250*). Prismatische Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 40° (ANSCHÜTZ, *A.* **235**, 161).

S. 250, Z. 12 v. o. statt: „$C_{14}H_{13}NO_2$" lies: „$C_{14}H_{11}NO_2$".

4. *Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{14}$ (*S. 251*).

2) ***1,2-Diphenylpropen, 7-Methylstilben*** $C_6H_5.C(CH_3):CH.C_6H_5$ (*S. 251*). ***Methylchlorstilben*** $C_{15}H_{13}Cl = C_6H_5.C(CH_3):CCl.C_6H_5$. b) *Feste Modification. Tafeln. Schmelzp.: 124°. Kp_{18}: 178°. Leicht löslich in heissem Alkohol (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 224). Wird durch alkoholisches Kali oder Natriumamalgam nicht angegriffen.

3) ***1,3-Diphenylpropen, s-Benzylphenyläthylen*** $C_6H_5.CH_2.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Behandlung von Dibenzylketon (Hptw. Bd. III, S. 229) mit Natriumäthylat und Jodäthyl (FRANCIS, *Soc.* **75**, 869). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 57°. Kp: ca. 276°. Leicht löslich in allen Solventien.

4) ***3,3-Diphenylpropen*** $(C_6H_5)_2CH.CH:CH_2$. **3,3-Diphenyl-1,1,2-Tribromroppen** $C_{15}H_{11}Br_3 = (C_6H_5)_2CH.CBr:CBr_2$. *B.* Durch Erhitzen der Lösung der *αβ*-Dibrom-*γγ*-Diphenylcrotonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1475) in Soda und Behandlung des ausgeschiedenen Oels mit Brom (DUNLAP, *Am.* **19**, 649). — Schmelzp.: 117—130° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Giebt mit conc. Schwefelsäure dunkelgrüne Färbung.

5. *Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{16}$ (*S. 251—253*).

1) ****a-p-Ditolyläthylen*** $(CH_3.C_6H_4)_2C:CH_2$ (*S. 251*). **Ditolylchloräthylen** $C_{16}H_{15}Cl = (CH_3.C_6H_4)_2C:CHCl$. *B.* Durch Kochen von Ditolyldichloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2CH.CHCl_2$ (S. 115) mit alkoholischem Kali (BUTTENBERG, *A.* **279**, 334). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 67°. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 190° entsteht Dimethyltolan $C_{16}H_{14}$ (S. 123).

3) ****pp'-Dimethylstilben*** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 251*). *B.* Beim Erwärmen von p-Ditolyläthanol (Hprw. Bd. II, S. 1081) mit vitriolölhaltigem Eisessig (B., *A.* **279**, 337). Aus dem Azin des p-Toluylsäurealdehyds (Hptw. Bd. III, S. 53) durch Destillation unter Atmosphärendruck (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 368). — Schmelzp.: 179° (B.).

5) ****1,2-Diphenylbuten(1), 7-Aethylstilben*** $C_6H_5.C(C_2H_5):CH.C_6H_5$ (*S. 252*). *Aethylchlorstilben $C_{16}H_{15}Cl = C_6H_5.C(C_2H_5):CCl.C_6H_5$ (*S. 252*). *B.* Durch PCl_5 aus Aethyldesoxybenzoïn (Hptw. Bd. III, S. 234) neben einem isomeren Oel (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 226). — Prismen. Schmelzp.: 60°. Kp_{27}: 188—189°. Leicht löslich in heissem Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali, Natriumamalgam oder Zink nicht angegriffen.

11) ****Distyrol*** (*S. 253*). Distyroldisulfonsäure $C_{16}H_{16}O_6S_2 = C_{16}H_{14}(SO_3H)_2$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erwärmen von 1 Thl. γ-Truxillsäure (Hptw. Bd. II, S. 1903) mit 10 Thln. Vitriolöl auf 80° (LANGE, *B.* **27**, 1413). — Schuppen. — $Ba.C_{16}H_{14}O_6S_2$.

12) ***m-Dixylylen, Diphenylendiäthylen?*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>C_6H_4$(?) *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von m-Xylylendibromid (S. 33) und Brombenzol (PELLEGRIN, *R.* **18**, 459). — Aus Aether hexagonale Prismen. Schmelzp.: 131,5°. Kp_{12}: 170°. Kp: 290°. Schwer löslich in Alkohol, löslicher in Aether und Benzol.

Dibromderivat $C_{16}H_{14}Br_2$. Durch Bromirung in CS_2 (P., *R.* **18**, 462). — Aus Benzol farblose Prismen. Schmelzp.: 213—214°.

6. *Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{18}$ (*S. 253*).

2) ****p-Isopropylstilben*** $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$ (*S. 253*). *B.* Aus Cuminol (Hptw. Bd. III, S. 54) und Phenylessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 1309) durch längeres Erhitzen im Rohr auf 300° (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 177). — Blätter aus Eisessig. Schmelzpunkt: 86°. Leicht löslich in Aether, Benzol, heissem Alkohol und heissem Pyridin.

Isopropyl-p-Nitrostilben $C_{17}H_{17}O_2N = C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Cuminol und p-Nitrophenylessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 1318) bei 210° im Rohr (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 185). — Dunkelgelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 132°. Löslich in heissem Alkohol, Benzol und Pyridin.

3) ****1,2-Diphenylcyclopentan*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CH_2\\ \cdot \\ C_6H_5.CH.CH_2\end{matrix}>CH_2$ (*S. 253, Z. 17 v. u.*). *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 10 g Anhydroacetonbenzil (vgl. Hptw. Bd. III, S. 251) mit 150 g rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und 20 g rothem Phosphor {(JAPP, BURTON, *Soc.* **51**, 423;} J., LANDER, *Soc.* **71**, 131).

4) ***1,2-Diphenylcyclopentan*** (stereoisomer mit dem oben sub Nr. 3 aufgeführten Kohlenwasserstoff?). *B.* Aus 1,2-Diphenylcyclopentandiol(1,2) (Spl. zu Bd. II, S. 1103) durch 6-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 150—160° (KUHN, *A.* **302**, 222; WISLICENUS, K., *C.* **1898** I, 888). — Weisse, körnig krystallinische Masse durch Fällen mit Alkohol aus ätherischer Lösung. Schmelzp.: 108°.

7. *Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{20}$ (*S. 253—254*).

8) ***1-Methyl-2,3-Diphenylcyclopentan*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CH_2\\ \cdot \\ C_6H_5.CH.CH(CH_3)\end{matrix}>CH_2$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 10 g α-Anhydrobenzillävulinsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1907) mit 150 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,75) und 20 g rothem Phosphor (JAPP, MURRAY, *Soc.* **71**, 153). — Nadeln (aus Aether + Methylalkohol). Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht löslich in Benzol.

9) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{18}H_{20}$ (?). *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des sec. Butylbenzols aus Benzol, sec. Butylchlorid, Aluminiumspänen und $HgCl_2$ (ESTREICHER, *B.* **33**, 440). — Blättchen. Schmelzp.: 123—124°. Kp: oberhalb 250°.

9. *Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{24}$ (*S. 255*).

5) ***1,2-Dimethyl-4,5-Diphenylcyclohexan*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CH_2.CH.CH_3\\ \cdot \quad\quad \cdot \\ C_6H_5.CH.CH_2.CH.CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Reduction von 4,5-Diphenyloktandion(2,7) (Hptw. Bd. III, S. 301) mit Zinkstaub in alkoholischer Salzsäure (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 2123). — Trikline (KLANTSCH) Würfel (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97°. Kp: ca. 270°. 1 g löst sich in 12 ccm siedendem Alkohol und in 6 ccm siedendem Ligroïn.

9a. Picenhydrür $C_{22}H_{28}$. *B.* Entsteht neben Picen und Picenketon beim Glühen von Picenchinon (Hptw. Bd. III, S. 463) mit PbO; beim Durchleiten von Picendämpfen (Hptw.

Bd. II, S. 299) mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* **284**, 63). — Nadeln. Schmelzp.: 285°. Schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether, leicht in kochendem Benzol und $CHCl_3$.

F. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18} (*S. 255—278*).

I. *Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ (*S. 256—272*).

1. **Anthracen* $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{CH}{\vdots}}>C_6H_4$ (*S. 256—259*). *B.* Aus o-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (ULLMANN, *A.* **291**, 18). Bei der Destillation des Einwirkungsproductes von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Benzol und Trichloressigsäurebenzylester (DELACRE, *Bl.* [3] **13**, 302). Aus Benzol und Dichloräther oder Trichloräthan in Gegenwart von $AlCl_3$ (GARDEUR, *C.* **1898** I, 438). Bei Einwirkung von Hexachloräthan, Pentachloräthan oder Perchloräthylen auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 554). Bei der Destillation von Phtalid mit Kalk (KRCZMAŘ, *M.* **19**, 456). Beim Destilliren von Xylolstyrol (S. 115) unter Druck, neben anderen Producten (KRÄMER, SPILKER, *B.* **33**, 2266). — {Darstellung im Grossen: KOPP, *J.* **1878**, 1187}; vgl. *Frdl.* **I**, 301, 304—306. . . . . {ZEIDLER, *J.* **1875**, 403. Man krystallisire . . . . (*J.* **1887**, 2567)}, D.R.P. 42053; *Frdl.* **I**, 305. Reinigung von Rohanthracen durch partielles Krystallisiren, Schmelzen mit Aetzkali und Waschen mit Benzol: Act.-Ges. f. Theer- und Erdölind., D.R.P. 111359; *C.* **1900** II, 605; durch Auskochen des Rohanthracens mit Acetonöl, in dem Anthracen fast unlöslich ist: BAYER & Co., D.R.P. 78861; *Frdl.* **IV**, 270; durch Waschen mit flüssigem Ammoniak: WELTON, D.R.P. 113291; *C.* **1900** II, 830; mittels flüssiger schwefliger Säure: BAYER & Co., D.R.P. 68474; *Frdl.* **III**, 194. — Blättchen oder monokline Tafeln (NEGRI, *G.* **23** II, 376; vgl. {KOKSCHAROW, *J.* **1867**, 601)}. Schmelzp.: 216,55° (REISSERT, *B.* **23**, 2245); vgl. auch: GRÄBE, *A.* **247**, 264 Anm. Brechungsvermögen: CHILESOTTI *G.* **30** I, 156.

Quantitative Bestimmung (*S. 258*). Bei der Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon wende man eine reine schwefelsäurefreie Chromsäure von mindestens 98% an. Der anzuwendende Eisessig sei rein und hochgrädig; die Lösung von Chromsäure in Essigsäure soll nicht länger als 14 Tage aufbewahrt werden (BASSETT, *Ch. News* **79**, 157). BASSETT (*Fr.* **36**, 247) empfiehlt, das Anthrachinon 1 Stunde lang mit 2,5 ccm einer Lösung von 1,5 g CrO_3 in 10 ccm reiner Salpetersäure (D: 1,42) zu kochen, nach 12 Stunden mit 400 ccm Wasser zu verdünnen und nach 3 Stunden abzufiltriren. Man wäscht es nacheinander mit kaltem Wasser, Natronlauge von 1% und mit heissem Wasser, dann wird es in eine Schale gespritzt, bei 100° getrocknet und 10 Minuten lang mit dem 10-fachen Gewicht reiner conc. (nicht rauchender) Schwefelsäure auf 100° erwärmt, worauf man weiter so verfährt, wie im Hauptwerk angegeben.

***Paraanthracen = Dianthracen** $C_{28}H_{20} = (C_{14}H_{10})_2$ (*S. 259*). Rhombische Tafeln (GILL, *Am.* **17**, 667). Schmelzp.: 244° (GRÄBE, LIEBERMANN, *A.* Spl. **7**, 264). $D^{27}{}_4$: 1,265 (ORNDORFF, CAMERON, *Am.* **17**, 666). Es lösen bei Siedehitze je 100 g Aethylenbromid: 0,2273 g, Pyridin: 1,106, Anisol: 1,46 g (O., C.).

***Nitrosoanthron** $C_{14}H_9O_2N$ (*S. 261*) *ist als 9-Nitroanthracen* $C_6H_4<\overset{C(NO_2)}{\underset{CH}{\vdots}}>C_6H_4$ *erkannt* (MEISENHEIMER, *B.* **33**, 3548). Durch Reduction mit $SnCl_2$ + Salzsäure entsteht Mesoanthramin (Hptw. Bd. II, S. 640).

Dichloranthracen** $C_{14}H_8Cl_2$ (*S. 262*). b) ***β-Dichloranthracen, 9,10-Dichloranthracen (*S. 262*). Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure: BAYER & Co., D.R.P. 68775; *Frdl.* **III**, 209.

S. 262, Z. 18 v. u. statt: „B. 19, 108" lies: „B. 19, 1108".

Dibromanthracen** $C_{14}H_8Br_2$ (*S. 263*). a) ****9,10-Dibromanthracen (*S. 263*). Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure: B. & Co., D.R.P. 68775; *Frdl.* **III**, 209.

***Dibromanthracentetrabromid** $C_{14}H_8Br_2.Br_4$, ***Tribromanthracen** $C_{14}H_7Br_3$, ***Tetrabromanthracen** $C_{14}H_6Br_4$ (*S. 263*). Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure: B. & Co., D.R.P. 69835; *Frdl.* **III**, 211.

9-Nitroanthracen $C_{14}H_9.NO_2$ *s. o. Nitrosoanthron.*

β-Anthracensulfinsäure $C_{14}H_{10}O_2S = C_{14}H_9.SO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 8 g Zinkstaub in die erwärmte und mit 5 ccm Wasser versetzte Lösung von 20 g Anthracen-β-Sulfonsäurechlorid (S. 122) in 100 g Toluol (HEFFTER, *B.* **28**, 2262). Aus β-Anthracensulfonsäurechlorid und Natriumsulfitlösung + Natronlauge (H.). — Blättchen (aus Aceton). Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in warmem Aceton und Alkohol. — $Ag.C_{14}H_9O_2S$. Flockiger Niederschlag.

*Anthracensulfonsäuren (*S. 264—266*). ***Anthracenmonosulfonsäure** $C_{14}H_9.SO_3H$ (*S. 264*). *B.* Durch mehrstdg. Erhitzen von Anthracen mit Schwefelsäure von 53° B. auf 120—135° oder besser mit Alkalibisulfaten auf 140—150° (neben Disulfonsäuren) (Soc. St. Denis., D.R.P. 72226, 77311; *Frdl.* **III**, 195; **IV**, 271).

*β-***Anthracensulfonsäure, Anthracensulfosäure(2)** (*S. 265*). *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen auf 140° von Anthracen-β-Sulfonsäurechlorid mit 3 Thln. Wasser (HEFFTER, *B.* **28**, 2262). Aus Anthracen mit verdünnter Schwefelsäure (H.). — Schwach röthliche Blättchen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Aether und $CHCl_3$. — $Na.C_{14}H_9O_3S + 4H_2O$.

Methylester $C_{15}H_{12}O_3S = C_{14}H_9.SO_2.OCH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist in der Kälte (HEFFTER). — Gelbliche Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 157°. Fast unlöslich in Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren blau.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3S = C_{14}H_9.SO_2.O.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 160° (H.).

Chlorid $C_{14}H_9.SO_2Cl$. Kanariengelbe Kryställchen (aus Toluol). Schmelzp.: 122° (H.). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Geht mit CrO_3 + Eisessig in Anthrachinon-2-Sulfonsäurechlorid (Hptw. Bd. III, S. 415) über. Bei der Reduction mit Zink entsteht Anthracen-β-Sulfinsäure (s. o.).

Amid $C_{14}H_{11}O_2NS = C_{14}H_9.SO_2.NH_2$. Hellbraunes Krystallpulver. Schmelzp.: 261° (H.). Unlöslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol.

***Anthracendisulfonsäuren** $C_{14}H_8(SO_3H)_2$ (*S. 265*). *B.* Aus α- und β-Anthrachinondisulfonsäure (Hptw. Bd. III, S. 416) durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 21178; *Frdl.* **I**, 538).

d) ***Anthracendisulfonsäure(2,7).*** *B.* Entsteht als Hauptproduct (neben der Monosulfonsäure und der Flavanthracendisulfonsäure, Hptw. Bd. II, S. 265) durch mehrstündiges Erhitzen von Anthracen (1 Thl.) mit 4—5 Thln. Schwefelsäure von 53—58° B. auf 140—145° (Soc. St. Denis, D.R.P. 73961, 76280; *Frdl.* **III**, 197; **IV**, 270). — Wird von Salpetersäure oder Chromsäure zu β-Anthrachinondisulfonsäure (Hptw. Bd. III, S. 416) oxydirt. — $Ba.C_{14}H_8O_6S_2 + 4H_2O$. Nadeln aus Wasser.

Tetrabromanthracen-β-Sulfonsäure $C_{14}H_5Br_4.SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus β-anthracensulfonsaurem Natrium und Brom (HEFFTER, *B.* **28**, 2260). Das Chlorid entsteht aus Anthracen-β-Sulfonsäurechlorid und Brom (H.). — $Na.C_{14}H_5O_3Br_4S + 4H_2O$. Hell ledergelbes Pulver. Kaum löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{14}H_5Br_4.SO_2Cl$. Grünlichgelbes Pulver (aus Benzol). Schmelzp.: 125° (H.). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

2) ****Phenanthren*** $\begin{matrix} C_6H_4.CH \\ \vdots \quad \vdots \\ C_6H_4.CH \end{matrix}$ (*S. 266—269*). *B.* Bei der Destillation von β-Phenanthrencarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1479) (PSCHORR, *B.* **29**, 500). — Magnetisches Drehungsvermögen: 109,9 bei 16° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1196). Brechungsvermögen: CHILESOTTI, *G.* **30** I, 158. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den in Benzol gelösten Kohlenwasserstoff entstehen Bismononitrodihydrophenanthren $(C_{14}H_{10})_2N_2O_4$ und dessen Oxyd $(C_{14}H_{10})_2N_2O_5$ (s. u.) (SCHMIDT, *B.* **33**, 3251).

Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd(?) $C_{28}H_{20}O_5N_2 = C_{14}H_{10}<\overset{—O—}{NO_2O_2N}>C_{14}H_{10}$? *B.* Neben Bismononitrodihydrophenanthren (s. u.), durch Einleiten von salpetriger Säure in eine gekühlte Lösung von 50 g Phenanthren in 150 ccm Benzol (SCH., *B.* **33**, 3255). — Würfelförmige Kryställchen. Schmelzp.: 154—155° unter Entwickelung nitroser Gase. Löslich in 250 Thln. siedendem Benzol, auch sonst schwer löslich; zeigt die LIEBERMANN'sche Reaction. Wird von Natriummethylatlösung in ein Mononitrophenanthren (Schmelzp.: 116—117°) übergeführt. — **Verbindung mit Benzol** $C_{28}H_{20}O_5N_2.C_6H_6$. Durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 134—135° unter Entwickelung von Stickstoffoxyden; verwittert an der Luft.

Bismononitrodihydrophenanthren(?) $C_{28}H_{20}O_4N_2 = C_{14}H_{10}<_{NO_2O_2N}>C_{14}H_{10}$? *B.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine gekühlte Lösung von 50 g Phenanthren in 150 ccm Benzol, neben Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd, welches bei 10—12-stdg. Stehen der Flüssigkeit auskrystallisirt (SCH., *B.* **33**, 3259). — Hellgelbe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 199—200° unter lebhafter Entwickelung von salpetriger Säure. Schwer löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure grünbraun, beim Erwärmen tief grün, nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Alkali gelbbraun. Geht durch Erhitzen in Mononitro bisphenanthran, durch Behandlung mit Natriumäthylat in Dinitrobisphenanthran (Spl. zu Bd. II, S. 303) über.

Nitrophenanthren** $C_{14}H_9O_2N$ (*S. 268—269*). d) ***9(?)-Nitroderivat. *B.* Durch kurzes Kochen einer Lösung von 5 g Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd (s. o) mit einer

Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol (SCH., *B.* **33**, 3257). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in kalten Alkoholen und Aether, sehr schwer in Ligroïn, in conc. Schwefelsäure mit blutrother, beim Erwärmen in grün übergehender Farbe löslich.

S. 269, Z. 13 v. o. statt: „$C_{10}H_8N_2O_4$" lies: „$C_{14}H_8N_2O_4$".
S. 269, Z. 26 v. u. statt: „Am. Chem." lies: „Am. Soc."

5) ***Tolan*** $C_6H_5.C{:}C.C_6H_5$ (*S. 270*). *B.* Entsteht neben Diphenylvinyläther beim Erhitzen von a-Diphenylchloräthylen (S. 119) mit Natriumäthylat auf 200° (BUTTENBERG, *A.* **279**, 328). — Monokline Krystalle (BÖRIS, *R. A. L.* [5] **9** I, 382). Brechungsvermögen: CHILESOTTI, *G.* **30** I, 155. Beim Erhitzen mit Wasser auf 325° entsteht Desoxybenzoïn (Hptw. Bd. III, S. 217).

* Tolandichloride $C_{14}H_{10}Cl_2$ (*S. 270—271*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* **29**, 2906.

* Tolandibromide $C_{14}H_{10}Br_2$ (*S. 272*). a) **α-**Tolandibromid*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.Br \\ \cdot\cdot \\ C_6H_5.C.Br \end{matrix}$ (*S. 272*). Benzolsulfinsaures Natrium wirkt erst oberhalb 200° ein und erzeugt Tolan, Bibenzyl, Benzolsulfonsäure, Benzolthiosulfonsäurephenylester u. s. w. (OTTO, *J. pr.* [2] **53**, 10). Beim Kochen mit Natriumthiophenol + Alkohol entstehen Tolan und Phenyldisulfid (O.).

* ***β-Tolandibromid*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.Br \\ \cdot\cdot \\ Br.C.C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 272*). *B.* Durch alkoholisches Kali aus Chlorstilbendibromid (S. 113) (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 222). — Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Beim Erhitzen mit benzolsulfinsaurem Natrium + Alkohol auf 120° entstehen Tolan u. s. w. (OTTO, *J. pr.* [2] **53**, 8). Beim Erhitzen mit Natriumthiophenol + Alkohol entstehen Tolan und Phenyldisulfid (O.).

6) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{14}H_{10}$. *B.* Beim Eintröpfeln von 2 Thln. Vitriolöl in 1 Thl. Diphenylvinyl-Aethyläther (Hptw. Bd. II, S. 1082) vermischt mit Alkohol (BUTTENBERG, *A.* **279**, 329). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 157—158°.

2. * Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{12}$ (*S. 272—273*).

2) * ***2(β)-Methylanthracen*** $C_{14}H_9.CH_3$ (*S. 272, Z. 3 v. u.*). *B.* Durch Destilliren von 2-Methyl-6,7-Dioxyanthrachinon (Spl. zu Bd. III, S. 453) mit Zinkstaub (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **33**, 1633). Beim Erhitzen des 2-Methylanthrachinons (Hptw. Bd. III, S. 450) mit Zinkstaub und Bimstein (LIMPRICHT, WIEGAND, *A.* **311**, 181). — Weisse Krystallschuppen. Schmelzp.: 207°.

Bis-β-Methylanthracen $C_{30}H_{24} = (C_{14}H_9.CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung des Sonnenlichts auf in Benzol suspendirtes β-Methylanthracen (ORNDORFF, MEGRAW, *Am.* **22**, 152). — Rhombische Krystalle aus Toluol. Schmelzp.: 228—230°. Geht beim Schmelzen und auch beim längeren Erhitzen in Xylol, Anisol u. s. w. wieder in β-Methylanthracen über. Sehr wenig löslich, ausser in siedenden Kohlenwasserstoffen.

6) ***Methylphenanthren*** $C_{14}H_9.CH_3$. *B.* Bei der Destillation von Harzöl unter Druck, neben anderen Producten (KRÄMER, SPILKER, *B.* **33**, 2267). — Schmelzp.: 90—95°.

3. * Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{14}$ (*S. 273—275*).

8) * ***Dimethyltolan*** $CH_3.C_6H_4.C{:}C.C_6H_4.CH_3$ (*S. 274—275*). *B.* Beim Erhitzen von Ditolylchloräthylen $(CH_3.C_6H_4)_2C{:}CHCl$ (S. 119) mit Natriumäthylat auf 190° (BUTTENBERG, *A.* **279**, 335). — Schwer löslich in Alkohol + Eisessig.

11) * ***Atronol*** $C_6H_5.C_{10}H_9$ (*S. 274*). *Die im Hptw. angeführte Structurformel ist zu streichen.* Vgl. THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 228 Anm.

13) * ***1,4-Diphenylbutadiën, Diphenyldiäthylen*** $C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$ (*S. 275*). *Darst.* Man lässt zu einem auf 230—240° erhitzten Gemisch von 42 g Zimmtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 58) und 56 g phenylessigsaurem Natrium (Hptw. Bd. II, S. 1309) 60 g Acetanhydrid (innerhalb 1¼ Stunden) eintropfen, erhitzt noch ¼ Stunde, zersetzt das Anhydrid mit Wasser, kocht das Reactionsproduct zweimal mit Wasser aus und behandelt den Rückstand mit Sodalösung. Der ungelöst bleibende Kohlenwasserstoff wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **306**, 198). — Weisse Blättchen mit schwach blauer Fluorescenz (aus Alkohol oder Eisessig). Kp: ca. 350°.

Dibromid $C_{16}H_{14}Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH{:}CH.CHBr.C_6H_5$? (vgl. TH., RÖSSNER, *A.* **306**, 208) (*S. 275*). Weisse Krystalle. Schmelzp.: 149°. Zinkstaub und Eisessig reduciren in der Kälte zum Diphenylbutadiën (TH., SCH.).

14) ***1,4-Dihydro-1-Phenylnaphtalin*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2 — CH \\ CH(C_6H_5).CH\end{smallmatrix}$. *B.* Entsteht (neben Phenyltetrahydrooxynaphtoësäure) aus 1-Phenyl-1,2,3,4-Tetrahydro-2-Bromnaphtalincarbonsäure(3) (Spl. zu Bd. II, S. 1476) beim Kochen mit Sodalösung oder (ohne Nebenproduct) beim Kochen mit Diäthylanilin (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 235). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 50°. Entfärbt alkalische $KMnO_4$-Lösung und addirt Brom in Chloroformlösung.

15) ***α-Benzylinden*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH.CH_2.C_6H_5 \\ >CH \\ CH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen etwa gleicher Gewichtstheile (90%ig) Inden (S. 92) und Benzylchlorid mit dem $1^1/_2$-fachen Gewicht gepulverten Aetzkalis auf 160° (MARCKWALD, *B.* **33**, 1504). — Sehr zähflüssiges, gelbes Oel. Kp_{15}: 230—235°.

5. *Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{18}$ (*S. 275—277*).

3) ****Reten*** (*S. 276*). *Darst.* Durch Erhitzen des Harzöles, welches Tetrahydroreten $C_{18}H_{22}$ enthält, mit Schwefel (Act.-Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 43802; *Frdl.* **II**, 6). — Kp: 135° (im Vacuum) (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 2241). Brechungsvermögen: CHILESOTTI, *G.* **30** I, 159.

G. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20} (*S. 278—282*).

Ueber „*Petrocene*", eine Classe von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-20}, welche sich in den letzten Destillationsproducten des Erdöls bei deren Abtreibung bis zu Cokes bilden, s.: ZALOZIESKI, GANS, *Ch. Z.* **24**, 553.

2. *Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$ (*S. 280—281*).

1) ****α-Phenylnaphtalin*** $C_6H_5.C_{10}H_7$ (*S. 280*). *B.* Aus β-Naphtol (Hptw. Bd. II, S. 875), Benzol und $AlCl_3$ (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **65**, 871). — Giebt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig Benzoylbenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1703) (MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 110).

2) ****β-Phenylnaphtalin*** $C_6H_5.C_{10}H_7$ (*S. 280*). *B.* Bei 12-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. β-$C_{10}H_7Cl$ (S. 96) mit $1^1/_4$ Mol.-Gew. C_6H_5Cl, Xylol, Natrium und ($^1/_{20}$ vom Gewicht des $C_{10}H_7Cl$) trockenem Essigäther (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **65**, 871). — Kp: 345—346°.

3) ****β-Phenylnaphtalin***(?) (*S. 280*). Zur Bildung aus Phenylacetaldehyd vgl.: VOLHARD, *A.* **296**, 29.

α- oder β-p-Nitrophenylnaphtalin $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4(NO_2).C_{10}H_7$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Eisessig in das Gemisch aus p-Nitroisodiazobenzol-Natrium (Hptw. Bd. IV, S. 1525) und geschmolzenem Naphtalin (KÜHLING, *B.* **29**, 168). — Hellorangefarbene Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

4) ****Kohlenwasserstoff aus Carminsäure*** (*S. 280*). {Derselbe Kohlenwasserstoff(?) entsteht beim Einleiten von CH_3Cl in ein geschmolzenes Gemenge von 130 g Naphtalin und 26 g $AlCl_3$ (BISCHOFF, *B.* **23**, 1905;} vgl. WEGSCHEIDER, *B.* **23**, 3200).

S. 281, Z. 19 v. o. statt: „$C_{18}H_{10}SO_2$" *lies*: „$C_{16}H_{10}SO_2$".

9) ***Benzylideninden*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C:CH.C_6H_5 \\ >CH \\ CH\end{smallmatrix}$. *Darst.* Aus 10,6 g Benzaldehyd, 18 g käuflichem (65%ig.) Inden (S. 92) in 200 ccm Methylalkohol und 100 ccm methylalkoholischem Kali (mit 28 g Kali). Nach 24 Stunden sind 5 g Benzylideninden auskrystallisirt; das Filtrat wird mit Dampf behandelt, die alkalische Flüssigkeit vom Rückstand abgegossen, mit viel $CaCl_2$ vermischt und nochmals mit Dampf behandelt, mit welchem 2 g Benzylideninden übergehen. Der Rückstand enthält viel Oxybenzylbenzylideninden (Spl. zu Bd. II, S. 1095) (THIELE, *B.* **33**, 3398). — Gelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 88°. Löslich in viel conc. Schwefelsäure mit gelbstichig-grüner Farbe.

10) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{16}H_{12} = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:CH \\ CH:CH\end{smallmatrix}>C_6H_4$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von m-Xylylenbromid und Brombenzol (PELLEGRIN, *R.* **18**, 462). — Nadeln aus einem Gemisch von Alkohol und Aether. Schmelzpunkt: 191°.

Kp_{12}: 260°. Sehr leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol, Benzol und CS_2. Addirt Brom.

3. *Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{14}$ (*S. 281—282*).

1) **α-Benzylnaphtalin* $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7$ (*S. 281*). Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entsteht Isochrysofluoren (s. u.) (Gräbe, *B.* **27**, 953).

2) **β-Benzylnaphtalin* $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7$ (*S. 281*). Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entsteht Chrysofluoren (s. u.) (G., *B.* **27**, 954).

6) ***Pertusaren*** $C_{60}H_{100}$. *V.* In Pertusaria communis, neben Pertusarin und Pertusaridin (atlasglänzende Blätter. Schmelzp.: 242°) (Hesse, *J. pr.* [2] **58**, 505). — Blättchen aus heissem Chloroform. Schmelzp.: 286°. Destillirt anscheinend unzersetzt. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien und Säuren.

H. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} (*S. 282—291*).

1. *Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{10}$ (*S. 283—286*).

1) **Diphenyldiacetylen* $C_6H_5C:C.C:C.C_6H_5$ (*S. 283*). Schmelzp.: 96° (Peratoner, *G.* **22** II, 91).

o-Dinitrodiphenyldiacetylen $C_{16}H_8O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).C:C.C:C.C_6H_4(NO_2)$ (*S. 283 bis 284*). {*Darst.* .... Kupferverbindung des o-Nitrophenylacetylens .... (Baeyer, *B.* **15**, 51}; D.R.P. 19266; *Frdl.* **I**, 136).

2) **Pyren* (*S. 284*). *B.* Aus Thebenol (Spl. zu Bd. III, S. 910) durch Destillation über Zinkstaub oder Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Freund, Michaelis, *B.* **30**, 1357, 1374).

2. *Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{12}$ (*S. 286*).

1) **Chrysofluoren, Naphtofluoren* [Strukturformel mit CH_2] (*S. 286*). *B.* Beim Durchleiten von β-Benzylnaphtalin (s. o.) durch eine glühende Röhre (Gräbe, *B.* **27**, 954). Beim Erhitzen von Chrysochinon mit Natronkalk (Gr.).

2) ***1,2- oder 1,8-Naphtylenphenylenmethan, Isochrysofluoren*** $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Beim Durchleiten von α-Benzylnaphtalin (s. o.) durch ein glühendes Rohr (Gr., *B.* **27**, 953). Man bindet die bei 360—400° siedende Fraction des Products an Pikrinsäure und krystallisirt das Pikrat aus Alkohol um. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{12}.C_6H_3O_7N_3$. Gelblich-roth. Schmelzp.: 122,5° (Gr.).

3. *Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{14}$ (*S. 286*).

1) **p-Diphenylbenzol* $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5$ (*S. 286*). **p-Chlordiphenylbenzyl** $C_{18}H_{13}Cl = C_6H_4Cl.C_6H_4.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Dichlorbiphenyl aus Tetrazobiphenylchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1543) mit Benzol und $AlCl_3$ (Castellaneta, *B.* **30**, 2800). — Glänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 220—220,5°.

p-Brom-p-Diphenylbenzol $C_{18}H_{13}Br = C_6H_4Br.C_6H_4.C_6H_5$. Entsteht neben Dibrom-p-Diphenylbenzol bei der Einwirkung von Bromdampf auf p-Diphenylbenzol in der Kälte (Olgiati, *B.* **27**, 3393). Man kocht das Product mit verdünntem Alkohol aus und sublimirt es bei allmählich steigender Temperatur. Zunächst sublimirt das Monobromderivat. — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 228°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in heissem Benzol.

p,p-Dibrom-p-Diphenylbenzol $C_{18}H_{12}Br_2 = C_6H_4Br.C_6H_4.C_6H_4Br$. *B.* Siehe oben p-Brom-p-Diphenylbenzol (O., *B.* **27**, 3394). — Krystallpulver (aus Benzol). Federartige Krystalle (durch Sublimation). Schmelzp.: 304°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer löslich in Benzol. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht p-Brombenzoësäure.

Tetrabrom-p-Diphenylbenzol $C_{18}H_{10}Br_4 = C_6H_4Br.C_6H_2Br_2.C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Diphenylbenzol und überschüssigem Brom (O., *B.* **27**, 3396). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 245°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroïn, ziemlich leicht in heissem Benzol. Bei der Oxydation entsteht p-Brombenzoësäure.

2) * ***m-Diphenylbenzol*** (*S. 286, Z. 22 v. u.*). *B.* Die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des p-Diphenylbenzols werden zur Trockne verdampft und der Rückstand mit wenig kaltem Ligroïn extrahirt. Die filtrirte Ligroïnlösung wird verdunstet und der Rückstand fractionirt. Der zwischen 350—400° siedende Theil wird zwei Mal aus verdünntem, warmem Alkohol umkrystallisirt. Man löst dann in CS_2 und behandelt mit 2 At.-Gew. Brom, wobei nur m-Diphenylbenzol bromirt wird. Man verjagt den CS_2, löst den Rückstand in der doppelten Menge warmem Ligroïn und kühlt stark ab, um p-Diphenylbenzol abzuscheiden. Man filtrirt, verdunstet das Filtrat und kocht den in heissem Alkohol gelösten Rückstand 2 Stunden lang mit Natriumamalgam von 3% (Olgiati, *B.* **27**, 3386). — Entsteht neben Biphenyl und etwas Chlorbiphenyl (?) bei allmählichem Eintröpfeln eines Gemenges aus 20 Thln. m-Dichlorbenzol, 40 Thln. Chlorbenzol und 1 Thl. Essigäther auf ein kochendes Gemenge von Natrium und Xylol. Man giesst schliesslich noch 10 Thle. Chlorbenzol hinzu, kocht einige Stunden und extrahirt dann mit viel Benzol. Die Benzollösung wird fractionirt (Chattaway, Evans, *Soc.* **69**, 983).

4-Brom-1,3-Diphenylbenzol $C_{18}H_{13}Br = C_6H_5.C_6H_3Br.C_6H_5$. *B.* Man lässt 1 Mol.-Gew. m-Diphenylbenzol, gelöst in CS_2, 3 Tage lang mit 1 At.-Gew. Brom stehen und kocht dann einige Zeit (Olgiati, *B.* **27**, 3387). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 31°. Sehr leicht löslich in Aether und CS_2. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht Bromdiphenylcarbonsäure.

Tetrabrom-m-Diphenylbenzol $C_{18}H_{10}Br_4 = C_6H_3Br_2^{(3,4)}.C_6H_3Br.C_6H_4Br^{(4)}$. *B.* Man lässt m-Diphenylbenzol mit überschüssigem Brom 1 Tag lang stehen und kocht dann ½ Stunde lang (O., *B.* **27**, 3391). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Benzol und Ligroïn, schwer in Eisessig, sehr wenig in Alkohol. Liefert mit CrO_3 p-Brombenzoësäure und 3,4-Dibrombenzoësäure.

3) ***Diphenylfulven*** $\begin{matrix}CH:CH\\ \vdots\\ CH:CH\end{matrix}\!\!>C:C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Eintropfen von Cyclopentadiën (Spl. Bd. I, S. 30) in eine alkoholische, Natriumäthylat enthaltende Benzophenonlösung (Thiele, *B.* **33**, 672). — Tiefrothe Tafeln oder Prismen aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 82°. Riecht schwach nach Azobenzol. Giebt mit Brom ein farbloses Bromid. Reducirt $KMnO_4$. Versetzt man die Eisessiglösung mit einer Spur Eisessig-Schwefelsäure, so entsteht beim Kochen eine tiefgrüne Färbung.

4) ***Dihydronaphtacen*** [Strukturformel: vier linear anellierte Ringe; oben H H H_2 H, links H, H, rechts H, H, unten H H H_2 H]. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von Dioxynaphtacenchinon (= Isoäthindiphtalid, Hptw. Bd. II, S. 2034 u. Spl. dazu) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor auf 154—157° (Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 1276). Durch Destillation von Naphtacen (Spl. zu Bd. II, S. 294) oder Dioxynaphtacenchinon über Zinkstaub (G., L.). Durch Erhitzen von Dichlornaphtacenchinon (Spl. zu Bd. III, S. 463) mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor auf 132° (G., L.). — Flache Nadeln oder Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 206—207°. Kp: ca. 400°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, besser in siedendem Eisessig, CS_2 und Benzol, leicht in heissem Nitrobenzol und Aethylbenzoat, löslich in warmer Schwefelsäure unter Entwickelung von SO_2 mit dunkelmoossgrüner Farbe. Wird von CrO_3 zu Naphtacenchinon oxydirt, von conc. Salpetersäure in ein Nitronaphtacenchinon (Spl. zu Bd. III, (S. 463) übergeführt.

5) ***Cinnamylideninden*** $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}C:CH.CH:CH.C_6H_5\\ >CH\\ CH\end{matrix}$. *B.* Aus Inden (S. 92) und Zimmtaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge, neben einem Zimmtaldehydadditionsproduct (s. u.) (Thiele, *B.* **33**, 3399). — Gelbrothe Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 190°.

Zimmtaldehydcinnamylideninden $C_{27}H_{22}O$. *B.* Neben Cinnamylideninden, aus Inden und Zimmtaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge (Thiele, *B.* **33**, 3399). — Gelbe Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Essigester. Die Benzollösung giebt mit viel conc. Schwefelsäure eine ziemlich beständige Grünfärbung.

6) ***Phenyl-α-Naphtyläthylen*** (?) $C_6H_5.CH:CH.C_{10}H_7$. *B.* Bei der Destillation des durch Reduction von Zimmtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 58) mit verkupfertem Zinkstaub entstehenden Oeles (Hydrocinnamoïn) (Th., *B.* **32**, 1297). — Blättchen. Schmelzp.: 205° bis 207°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

4. *Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{16}$ (*S. 286—288*).

1) ****Triphenylmethan*** $CH(C_6H_5)_3$ (*S. 286—287*). *B. Bei der Einwirkung von CCl_4 auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht als primäres Product nicht Triphenylmethan, sondern Triphenylchlormethan (s. u.)* (Gomberg, *B.* 33, 3144). Durch Kochen von Triphenyljodmethan (s. u.) mit Alkohol (G., *B.* **33**, 3159). Aus Benzol und Chloroform mittels $FeCl_3$, neben Triphenylcarbinol (Meissel, *B.* **32**, 2422). Beim Erhitzen von Benzol mit Pentachloräthan und $AlCl_3$ auf 70° (neben Anthracen) (Mouneyrat, *Bl.* [3] **19**, 557). — Kp_0: 132° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1326). D^{95}_{95}: 1,0568. Magnetisches Drehungsvermögen: 35,53 bei 93°. Brechungscoefficient: Perkin, *Soc.* **69**, 1230. Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **12**, 278; Anderlini, *G.* **25** II, 141. {Zerfällt . . . . Jodwasserstoffsäure . . . . 280° . . . . in Benzol und Toluol}, sowie Hydrogenisationsproducte derselben} (Golenkin, ...)} vgl. Markownikow, *B.* **30**, 1215.

*Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{16}.C_6H_6$ (*S. 287*). Schmelzp.: 78,2° (Kurilow, *Ph. Ch.* **23**, 551).

*Triphenylchlormethan $C_{19}H_{15}Cl = (C_6H_5)_3C.Cl$ (*S. 287*). *B.* Aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (Spl. Bd. I, S. 33) mittels $FeCl_3$ (Meissel, Hinsberg, *B.* **32**, 2422). — *Darst.* Aus 1 Thl. Tetrachlorkohlenstoff, 3,5 Thln. Benzol und 1,25 Thln. Aluminiumchlorid. Das $AlCl_3$ wird in Antheilen von etwa 10 g eingetragen; nach Ablauf der stürmischen Reaction wird noch 1 Stunde lang erwärmt und dann die abgekühlte Mischung in dünnem Strahl auf eine grosse Menge zerstossenen Eises gegossen, wobei die Schale durch eine Kältemischung zu kühlen ist. Nach Zugabe von genügend Benzol, um alles Triphenylchlormethan in Lösung zu bringen, wird die Benzolschicht abgehoben, rasch je einmal mit salzsäurehaltigem, sowie mit reinem Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und dann im Wasserbade concentrirt. Das Rohproduct wird durch Waschen mit Aether von Triphenylcarbinol und färbenden Bestandtheilen befreit. Ausbeute: 70—85% der Theorie (Gomberg, *B.* **33**, 3147). — Durch Einwirkung von Zink, Silber oder Quecksilber auf in Benzol oder CS_2 gelöstes Triphenylchlormethan entsteht eine Lösung, welche beim Einleiten von Luft Triphenylmethylperoxyd (Spl. zu Bd. II, S. 1083) liefert, beim Abdampfen im CO_2-Strom aber eine krystallinische Verbindung hinterlässt, die als Triphenylmethyl (S. 128) angesprochen wird. Beim Schütteln der Benzollösung mit Natriumsuperoxydlösung bildet sich Triphenylmethylperoxyd (G., *B.* **33**, 3150).

2,5-Dichlortriphenylmethan $C_{19}H_{14}Cl_2 = CH(C_6H_5)_2.C_6H_3Cl_2$. *B.* In geringer Ausbeute durch Versetzen einer Lösung von (6 g) 2,5-Dichlorbenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 13) in Benzol (25 ccm) mit Schwefelsäuremonohydrat (25 ccm) unter Kühlung (Gnehm, Schüle, *A.* **299**, 354). — Gut ausgebilde Prismen aus Alkohol. Blättchenkugeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 87°.

*Triphenylbrommethan $C_{19}H_{15}Br = (C_6H_5)_3CBr$ (*S. 287—288*). Kp_{15}: 230°. Beim Erhitzen entsteht unter reichlicher Bromwasserstoffentwickelung Triphenylmethan neben viel Harz und wenig Biphenylenphenylmethan (Hptw. Bd. II, S. 293). Beim Erwärmen mit Triäthylamin in Benzol entsteht durch Abspaltung von HBr Triäthylammoniumbromid in fast theoretischer Menge (Nef, *A.* **309**, 168). Einwirkung von aromatischen Hydrazinen führt allgemein zu Hydrazoverbindungen $(C_6H_5)_3C.NH.NHR$ (G., *Am. Soc.* **20**, 780).

Tetrabromid $C_{19}H_{15}Br_5 = (C_6H_5)_3CBr.Br_4$. *B.* Aus Triphenylbrommethan und 4 At.-Gew. Brom in Chloroformlösung (Nef, *A.* **308**, 304). — Scharlachrothe Würfel, die sich an der Luft oder im Vacuum unter Abgabe von Brom zersetzen.

Perbromid (Pentabromid) $C_{19}H_{15}Br.Br_5 = (C_6H_5)_3CBr.Br_5$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Triphenylmethanazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1404) in Chloroformlösung (G., *Am. Soc.* **20**, 776). — Krystallinisch. Verliert an der Luft Brom.

Tetrajodid $C_{19}H_{15}Br.J_4 = (C_6H_5)_3CBr.J_4$. *B.* Bei Vermischung der Lösungen von Jod und Triphenylbrommethan in Benzol (G., *Am. Soc.* **20**, 790). — Blaugrün irisirende hexagonale Prismen. Schmelzp.: 152°. Verliert allmählich an der Luft, schneller bei 40—45° Jod. Sehr leicht löslich in CS_2, schwer in kaltem, leicht in heissem Benzol; wird durch Alkohol und Aether zersetzt.

Triphenyljodmethan $C_{19}H_{15}J = (C_6H_5)_3C.J$. *B.* Durch Einwirkung einer Lösung von Jod in CS_2 auf eine Lösung von Triphenylmethyl (S. 128) im gleichen Solvens bei 0° (G., *B.* **33**, 3158). — Schmelzp.: ca. 135° unter Zersetzung. Färbt sich unter Jodabgabe leicht dunkel. Wird von Wasser bezw. sehr verdünnten Alkalien in Triphenylcarbinol (Hptw. Bd. III, S. 1083) umgewandelt. Liefert beim Kochen mit Alkohol Triphenylmethan.

*Nitrotriphenylmethan $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_4(NO_2).CH(C_6H_5)_2$ (*S. 288*). b) ***p-Nitroderivat*** (*S. 288*). *B.* {.... BAEYER, LÖHR, *B.* **23**, 1622} STOLZ, D.R.P. 40340; *Frdl.* **I**, 59.

* p-Trinitrotriphenylmethan $C_{19}H_{13}O_6N_3 = CH(C_6H_4.NO_2)_3$ (*S. 288*). *B.* Durch Nitriren von p-Mononitrotriphenylmethan (ST., D.R.P. 40340; *Frdl.* **I**, 59).

*S. 288, Z. 22 v. o. statt: „B. **26**" lies: „B. **21**".*

5. *Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{18}$ (*S. 288—289*).

3) * ***Diphenyl-p-Tolylmethan*** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 289*). *B.* Bei der Destillation von p-Tolyldiphenylmethan-o-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1482) mit Baryt (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 979). — Schmelzp.: 72°.

4) * ***Dibenzylbenzol*** $(C_6H_5.CH_2)_2C_6H_4$ (*S. 289*). *B.* α- und β-Dibenzylbenzol — *die α-Verbindung ist das p-Derivat, die β-Verbindung ist das o-Derivat* — entstehen neben einander aus 30 g Benzylchlorid, 150 g Diphenylmethan und 7 g $AlCl_3$ (RADZIEWANOWSKI, *B.* **27**, 3237).

Tetrachlor-p-Dibenzylbenzol $C_{20}H_{14}Cl_4 = C_6H_4(CCl_2.C_6H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 305, Z. 16 v. o.*

5) * ***s-Triphenyläthan*** $(C_6H_5)_2CH.CH_2(C_6H_5)$ (*S. 289*). *Bildet sich nach der im Hptw. aufgeführten Methode von Waas, B. **15**, 1128 aus Benzol, $AlCl_3$ und Dichloräther oder Trichloräthan g a r n i c h t oder nur in Spuren*: GARDEUR, *C.* **1898** I, 438. — Ueber *Darstellungsversuche* vgl. auch: RAWITZER, *Bl.* [3] **17**, 477. — *B.* Entsteht aus Triphenylvinylalkohol (Hptw. Bd. II, S. 1094) durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 180° (BILTZ, *A.* **296**, 247). — Farblose, dünne Blättchen aus verdünntem Alkohol. Monoklin (DEEKE). Schmelzp.: 53,5—54,5°.

Tribromphenyltribromäthan $C_{20}H_{12}Br_6 = (Br.C_6H_4)_3C_2Br_3$. *B.* Wird aus Triphenylvinylalkohol durch Brom bei Wasserbadtemperatur erhalten (B., *A.* **296**, 247). — Nädelchen aus Benzol + Eisessig. Schmelzp.: 245° (corr.). Leicht löslich in Benzol.

6. *Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{20}$ (*S. 289—290*).

2) * ***Phenylditolylmethan*** $(CH_3.C_6H_4)_2CH.C_6H_5$ (*S. 290*). *B.* Bei der trockenen Destillation des Baryumsalzes der Ditolylphenylmethan-o-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1483) (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 974). — Nadeln. Schmelzp.: 52°.

2,5-Dichlorphenylditolylmethan $C_{21}H_{18}Cl_2 = CH(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 2 g 2,5-Dichlorbenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 13) in Toluol (15 ccm) mit Schwefelsäure (5 ccm; 88%ig) (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 355). — Farblose Würfel aus Alkohol. Grosse Krystalle mit gekrümmten Flächen aus Ligroïn. Schmelzp.: 89°.

3) * ***1,2,3-Triphenylpropan*** $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$ (*S. 290*). *B.* 10 g Cyclophenylenbenzylidenoxyd (Spl. zu Bd. II, S. 1111) bezw. Phenobenzylamin (o-Oxybenzhydrylamin, Spl. zu Bd. II, S. 896) werden im Paraffinbade mit 40—50 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und 5 g rothem Phosphor im Einschmelzrohr auf 140—150° erhitzt (P. COHN, *C.* **1898** II, 284). — Dickes Oel von angenehmem Geruch.

*S. 290, Z. 27 v. o. statt: „Bl. **9**" lies: „B. **19**".*

7) ***1,1,2-Triphenylpropan*** $CH_3.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf 155° von 2 g Diphenylindon (Hptw. Bd. III, S. 263 u. Spl. dazu) mit 2—2,5 g Jodwasserstoffsäure und 0,4 g rothem Phosphor (DAHL, *B.* **29**, 2839). — Allmählich erstarrende Gallerte. Kp: 365°.

8. *Kohlenwasserstoffe $C_{23}H_{24}$ (*S. 290—291*).

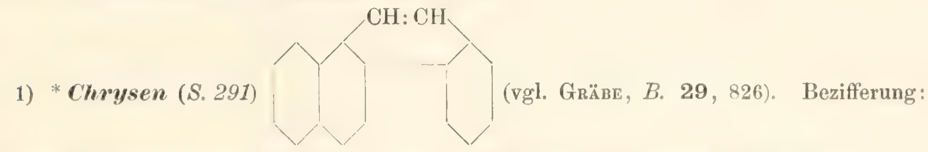
3) ***Dibenzylmesitylen*** $(CH_3)_3C_6H(CH_2.C_6H_5)_2$ (*verschieden von dem im Hptw. sub Nr. 2 behandelten Kohlenwasserstoff*). *B.* Durch Reduction von Dibenzoylmesitylen (Hptw. Bd. III, S. 307) mit Jodwasserstoff und Phosphor (MILLS, EASTERFIELD, *P. Ch. S.* Nr. 203). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 89°. Kp_{30}: 280°.

H α. Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-23}.

Triphenylmethyl (?) $C_{19}H_{15} = (C_6H_5)_3C$ (?). *B.* Durch Schütteln von in Benzol oder CS_2 gelöstem Triphenyl-Chlormethan oder -Brommethan (S. 127) mit Zink, Silber oder Quecksilber (GOMBERG, *B.* **33**, 3150). — Durchsichtige Krystalle. Bisher der äusserst leichten Oxydirbarkeit wegen nicht in analysenfähigem Zustand erhalten. Vereinigt sich äusserst leicht mit Sauerstoff zum Triphenylmethylperoxyd (Spl. zu Bd. II, S. 1083) und mit Halogenen zu Triphenylhalogenmethanen.

I. * Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-24} (*S. 291—294*).

1. * Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$ (*S. 291—293*).



1) * ***Chrysen*** (*S. 291*) (vgl. GRÄBE, *B.* **29**, 826). Bezifferung: GRÄBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 257. Kp_{760}: 448° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 2241).

3) * ***Naphtanthracen*** (*S. 292*). Constitution $>C_4H_4$: GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 447).

6) * ***Truxen*** $\begin{matrix} C_6H_4.C:C.CH_2 \\ CH_2.C:C.C_6H_4 \end{matrix}$ (*S. 293*). *B.* {Beim Erhitzen von Hydrozimmtsäure, Phenylpropiolsäure oder Hydrindon mit P_2O_5} (KIPPING, *Soc.* **65**, 276). Entsteht neben Anhydrobishydrindon beim Kochen von α-Hydrindon (Hptw. Bd. III, S. 158) mit verdünnter Schwefelsäure (K., *Soc.* **65**, 495). Durch 3-stdg. Erhitzen von Bromtruxon (Spl. zu Bd. III, S. 170) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor auf 180° (MANTHEY, *B.* **32**, 2476). — Schmelzp.: 365—368° (LIEBERMANN, *B.* **27**, 1417). Wird von schmelzendem Kali nur langsam angegriffen. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,5) entstehen 4-Nitrophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1822) und ein dunkelgelbes, schwer lösliches Pulver $C_{18}H_7(NO_2)_3O_4$, das sich gegen 235° zersetzt. Mit Chromsäuregemisch entsteht Tribenzoylenbenzol (Hptw. Bd. II, S. 2040).

7) ***Naphtacen*** . *B.* Durch Destilliren von Dioxynaphtacenchinon über Zinkstaub, neben Dihydronaphtacen (S. 126) (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1279). — Orange- bis röthlichgelbe Blättchen. Schmelzp.: gegen 335°. Sublimirbar. Der Dampf ist grünlichgelb. Löslich in conc. Schwefelsäure mit moosgrüner Farbe, unlöslich in Benzol. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht Dihydronaphtacen. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Naphtacenchinon (Spl. zu Bd. III, S. 463)

3. * Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$ (*S. 294*).

4) ***Triphenyläthylen*** $(C_6H_5)_2C:CH.C_6H_5$. **Triphenylchloräthylen** $C_{20}H_{15}Cl = (C_6H_5)_2C:CCl.C_6H_5$. *B.* Aus Triphenyläthanon (Hptw. Bd. III, S. 258) und PCl_5 (GARDEUR, *C.* **1897** II, 662). — Glänzende Stäbchen aus Alkohol. Schmelzp.: 117°.

Triphenylbromäthylen $C_{20}H_{15}Br = (C_6H_5)_2C:CBr.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöstes Triphenyläthanol (Spl. zu Bd. II, S. 1094) oder dessen Benzoëester (G., *C.* **1897** II, 662). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 115°. Vereinigt sich in Eisessiglösung mit Bromwasserstoffsäure zu einer Verbindung vom Schmelzp.: 106—110°, welche von Wasser in Triphenyläthanon umgewandelt wird.

5. 1,2,4-Triphenylcyclopentan $C_{23}H_{22} = C_6H_5.CH<\begin{matrix} CH_2.CH.C_6H_5 \\ CH_2.CH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Man erhitzt Triphenyl-Cyclopentandiol (Spl. zu Bd. II, S. 1103) oder -Cyclopentadiën (S. 131) 12 Stunden mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Rohr auf 170°, versetzt mit Wasser und entfärbt mit SO_2 (NEWMANN, *A.* **302**, 239). — Hellgelbliches Oel. Kp_{50}: 285°. Bei langem Stehen scheiden sich zuweilen geringe Mengen zarter Nadeln ab, die wahrscheinlich ein geometrisches Isomeres sind. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Petroleumäther und Benzol.

K. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-26} (*S. 294–298*).

I. *Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{14}$ (*S. 294–296*).

2) **α α-Binaphtyl* $C_{10}H_7.C_{10}H_7$ (*S. 294–295*). *B.* Durch 10-stdg. Kochen seines 4,4'-Dijodderivats (s. u.) mit Natriumamalgam in absolutem Alkohol (Willgerodt, Schlösser, *B.* **33**, 698). — Schmelzp.: 160,5° (corr.).

4,4'-Dijodderivat $C_{20}H_{12}J_2$ = $J.C_{10}H_6.C_{10}H_6.J$. *B.* Durch Erwärmen von basisch schwefelsaurem α-Jodosonaphtalin (S. 98) mit Eisessig auf 37° (W., Sch., *B.* **33**, 697). Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder P_2O_5 auf α-Jodosonaphtalin (W., Sch.). — Schüppchen. Schmelzp.: 238,6° (corr.). Durch Kochen mit Natriumamalgam in Alkohol entsteht αα-Binaphtyl.

4-Jodbinaphtyl-4'-Jodidchlorid $C_{20}H_{12}Cl_2J_2$ = $J.C_{10}H_6.C_{10}H_6.JCl_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf das in wenig Chloroform gelöste 4,4'-Dijodderivat (s. o.) (W., Sch., *B.* **33**, 699). — Hellgelbes, amorphes Pulver aus Chloroform + Ligroïn. Beginnt bei 130° weiss zu werden und zersetzt sich völlig bei 188—190°.

Binaphtylen-4,4'-Dijodidchlorid $C_{20}H_{12}Cl_4J_2$ = $Cl_2J.C_{10}H_6.C_{10}H_6.JCl_2$. *B.* Man leitet Chlor in eine Chloroformlösung des 4,4'-Dijodbinaphtyls (s. o.), bis keine Ausfällung mehr eintritt (W., Sch., *B.* **33**, 700). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 124°.

4) **ββ-Binaphtyl* (*S. 295*). *B.* Beim Ueberleiten von β-Quecksilbernaphtyl (Hptw. Bd. IV, S. 1712) über rothglühenden Bimsstein, durch Kochen von β-Chlornaphtalin mit Xylol, Natrium und trockenem Essigäther (5% vom Gewicht des β-$C_{10}H_7Cl$) (Chattaway, Lewis, *Soc.* **65**, 879). Beim Erhitzen von Picensäure (Hptw. Bd. II, S. 1483) mit Kalkhydrat im Vacuum (Bamberger, Ch., *A.* **284**, 75). Als Nebenproduct der Einwirkung von $AlCl_3$ und Halogenalkylen auf Naphtalin (Wegscheider, *B.* **23**, 3200). Bei der Destillation von Di-α-Naphtochinon (Spl. zu Bd. III, S. 464) mit Zinkstaub (Witt, Dedichen, *B.* **30**, 2663). — Schwach blau fluorescirende Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 187,8° (corr.). Kp_{753}: 452° (Ch., *Soc.* **67**, 657). Sublimirbar. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Mit Chromsäure und Eisessig entstehen 2-Naphtyl-1,4-Naphtochinon und wenig Di-2-Naphtodichinon(1,4) (Hptw. Bd. III, S. 463).

5) *Benzalfluoren (Phenylbiphenylenäthen)* $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>C:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Fluoren (S. 117) und Benzaldehyd in Natriumäthylatlösung (Thiele, *B.* **33**, 852). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 76°. Leicht löslich. Ist in Lösung oder geschmolzen gelb gefärbt.

3. *Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{18}$ (*S. 297–298*).

4) *Tolylmethylanthracen* $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(C_7H_7)\\ \vdots \\ CH\end{matrix}\!>\!C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch Destillation des Tolylmethyloxanthranols (Spl. zu Bd. III, S. 262) über Zinkstaub im Wasserstoffstrome (Limpricht, *A.* **299**, 291). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 191°. In Eisessig gelöst, liefert der Kohlenwasserstoff durch Chromsäure wieder beim Erwärmen das entsprechende Oxanthranol.

4. *Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$ (*S. 298*). *B.* Aus α-Isodypnopinakolin (Spl. zu Bd. II, S. 1107) und überschüssigem, concentrirtem, alkoholischem Kali bei 205° (Delacre, Privatmitth.).

L. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-28} (*S. 298–299*).

Vor I. Picylenmethan $C_{21}H_{14} = \begin{matrix}\beta\text{-}C_{10}H_6\\ \vdots \\ \beta\text{-}C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>CH_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf 170° von 1 Thl. Picylenketon (Hptw. Bd. III, S. 264) mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und 0,5 Thln. rothem Phosphor (Bamberger, Chattaway, *A.* **284**, 70). — Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 306°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in warmem Benzol und $CHCl_3$.

I. *Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{16}$ (*S. 298–299*).

2) **α-Dinaphtostilben* $C_{10}H_7.CH:CH.C_{10}H_7$ (*S. 299*). *B.* {. . . . (Elbs, ...}, neben αα-Dinaphtyläthan, von welchem es als Pikrat getrennt wird (Hirn, *B.* **32**, 3341). — Geht durch Destilliren über zur Rothgluth erhitzte Glasscherben (s. u.) in Picen über.

2. *Kohlenwasserstoffe $C_{23}H_{18}$ (*S. 299*).

2) ***1,2,4-Triphenylcyclopentadiën*** $C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH:C.C_6H_5\\ \vdots\\ CH:C.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Man kocht Triphenylcyclopentandiol mit Alkohol und conc. Salzsäure oder man erhitzt es mit entwässerter Oxalsäure (Newmann, *A.* **302**, 237). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 149°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und CS_2, löslich in Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz.

3,5-Dibrom-1,2,4-Triphenylcyclopentadiën $C_{23}H_{16}Br_2 = (C_6H_5)_3C_5HBr_2$. *B.* Man vermischt die CS_2-Lösung von Triphenylcyclopentadiën mit 2 Mol.-Gew. Brom (N., *A.* **302**, 238). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Aether, CS_2 und heissem Alkohol.

3) ***Benzylbenzylideninden.*** **Kohlenwasserstoff** $(C_{23}H_{18})_x$ **(polymeres Benzylbenzylideninden?).** *B.* Neben anderen Producten, durch Reduction von Chlorbenzylbenzylideninden (s. u.) mit Zinkstaub in Eisessig oder Aluminiumamalgam (Thiele, *B.* **33**, 3398). — Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 212—213°. Die Lösungen fluoresciren schwach blau und nehmen auf Zusatz von viel conc. Schwefelsäure eine intensiv violette Färbung an.

Chlorbenzylbenzylideninden $C_{23}H_{17}Cl$. *B.* Aus 5 g Oxybenzylbenzylideninden (Spl. zu Bd. II, S. 1095) und 12 ccm Acetylchlorid. Durch Eintragen von 1,6 g PCl_5 in eine stark gekühlte Lösung von 2 g Oxybenzylbenzylideninden in 40 ccm alkoholfreiem Chloroform (Th., *B.* **33**, 3397; vgl. Marckwald, *B.* **28**, 1504). — Gelbe Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 110—111°. Liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig oder Aluminiumamalgam ein Gemisch chlorfreier Producte, darunter den Kohlenwasserstoff $(C_{23}H_{18})_x$ (s. o.).

3. *Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22} = \begin{matrix}CH_2.C(C_6H_5):CH\\ \vdots\\ CH_2.C(C_6H_5):CH\end{matrix}>CH.C_6H_5$ (?) (*S. 299*). *B.* Bei

3-tägigem Kochen von Dypnopinakon oder α-Isodypnopinakolin (Spl. zu Bd. II, S. 1107) mit überschüssigem, alkoholischem Kali (Delacre, Privatmitth.). Beim Erhitzen von Dypnon (Hptw. Bd. III, S. 249) mit alkoholischem Kali auf 180° (Gesché, *C.* **1900** II, 256). — Glasglänzende Tafeln. Schmelzp.: 94° (D.); 95° (G.). Löslich in Alkohol. Geht, mit Natriumamalgam reducirt, in den Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$ (Schmelzp.: 144°) (S. 130, Nr. 4) über.

M. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-30} (*S. 299—301*).

1. *Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{14}$ (*S. 299*).

2) ****Picen, ββ-Binaphtylenäthen*** C_4H_4[Strukturformel]C_4H_4 (vgl. Hirn, *B.* **32**, 3341) (*S. 299*). *B.* Durch Destilliren von α-Dinaphtostilben (s. o.) über zur Rothgluth erhitzte Glasscherben (H., *B.* **32**, 3341). — *Darst.* Die zuletzt überdestillirenden Antheile des Braunkohlentheers werden auf 0° abgekühlt, abgepresst, mit Ligroïn ausgekocht, wiederholt aus kochendem Cumol umkrystallisirt und bei möglichst niederer Temperatur sublimirt. Die zuletzt sublimirenden Antheile sind reines Picen, das man auch durch Destillation von Picenchinon mit Zinkstaub erhält (Bamberger, Chattaway, *A.* **284**, 61). — Die Xylollösung des ganz reinen Kohlenwasserstoffs fluorescirt nicht. Picen liefert beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure Picenchinon $C_{22}H_{12}O_2$, Picenchinoncarbonsäure $C_{23}H_{12}O_4$ und wenig Phtalsäure.

***Dibrompicen** $C_{22}H_{12}Br_2 = \begin{matrix}C_{10}H_6.CBr\\ \vdots\quad\ \ddots\\ C_{10}H_6.CBr\end{matrix}$ (*S. 299*). Bei der Destillation über PbO entsteht Picylenketon $C_{21}H_{12}O$.

2. *Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{18}$ (*S. 300*).

1) **(s)-1,3,5-Triphenylbenzol*** $C_6H_3(C_6H_5)_3$ (*S. 300*). *B.* Ueber die Bildung aus Acetophenon vgl. Delacre, *C.* **1900** II, 255. Entsteht beim Behandeln von γ-Dypnopinakolin (Hptw. Bd. III, S. 1107) $C_{32}H_{26}O$ mit Zinkäthyl; bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf γ-Dypnopinalkolen $C_{32}H_{26}$ (S. 135) oder γ-Dypnopinalkohol (Hptw. Bd. II, S. 1096) (D., Privatmitth.). Aus Dypnopinalkolen durch Destillation (D., *C.* **1900** II, 255).

Entsteht aus Acetophenondiäthylacetal und Acetylchlorid unter stürmischem Aufkochen (CLAISEN, *B.* **31**, 1020). — Molekulargewichtsbestimmung: MANTHEY, *B.* **33**, 3085.

2) * ***Benzerythren, p-Diphenylbiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_4.C_6H_5$ (*S. 300*). *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von p-Brombiphenyl (S. 109) mit Natrium (NOYES, ELLIS, *Am.* **17**, 620). — Schmelzp.: 317°. Kp_{18}: 428° (N., E.). Löslich in 100 Thln. kochendem Benzol. Benzerythren ist wahrscheinlich identisch mit Cracken (s. u.), und *nicht mit Picen* KLAUDY, FINK, *M.* **21**, 135).

3) ***1,2,3-Triphenylbenzol*** $C_6H_3(C_6H_5)_3$. *B.* Beim Destilliren von 2,3,4-Triphenylcyclohexenon(6) oder des isomeren Ketons (Hptw. Bd. III, S. 263, Nr. 2, 1 u. 2) mit $ZnCl_2$ (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 72). — Schmelzp.: 150—155°.

4) ***Cracken.*** *V.* In dem „rothen Pech" der hocherhitzten Crackkessel der Mineralölraffinerien (KLAUDY, FINK, *M.* **21**, 118). — *Darst.* Das nach einigen Monaten von selbst erhärtende Pech wird in Benzol gelöst und liefert dann grün fluorescirende Blätter von Cracken (K., F.). — Schmelzp.: 308°, nach 15-maligem Umkrystallisiren aus Benzol. Kp_{760}: über 500° unter Zersetzung. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar. Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in siedendem Benzol, Petroleumäther, Eisessig und heissem Cumol, leicht in Chloroform und Aceton. Schwefelsäure löst reines Cracken mit tiefblauer Farbe, unreines mit grüner. Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht Crackenchinon (Spl. zu Bd. III, S. 463).

Dibromcracken $C_{24}H_{16}Br_2$. Blättchen. Schmelzp.: 141° (K., F.).

Dinitrocracken $C_{24}H_{16}O_4N_2$ = $C_{24}H_{16}(NO_2)_2$. *B.* Durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Cracken bei 100° (K., F.). — Gelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. In Alkalien mit brauner Farbe löslich unter Bildung von Dioxycracken (Spl. zu Bd. II, S. 1008).

Tetranitrocracken $C_{24}H_{14}O_8N_4 = C_{24}H_{14}(NO_2)_4$. *B.* Aus Cracken mit conc. Salpetersäure (K., F.). — Hellgelbes Pulver. Schmelzp.: unter 100°. Verpufft bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Eisessig, Schwefelsäure und siedender Salpetersäure.

3. *Kohlenwasserstoffe $C_{25}H_{20}$ (*S. 300*).

2) ***Tetraphenylmethan*** $C(C_6H_5)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylmethanazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1404) über seinen Schmelzpunkt oder, mit Kupferbronce gemischt, auf etwa 110° (GOMBERG, *B.* **30**, 2045; *Am. Soc.* **20**, 776). — Weisse Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 272°. Löslich in heissem Benzol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Eisessig.

Tetranitrotetraphenylmethan $C_{25}H_{16}O_8N_4$ = $C(C_6H_4.NO_2)_4$. *B.* Aus Tetraphenylmethan durch Salpetersäure in der Kälte (G., *Am. Soc.* **20**, 778). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 275°. Sehr wenig löslich in Eisessig, ziemlich in heissem Benzol und Chloroform. Giebt mit Natriumäthylat keine Farbenreaction. Wird durch Zink und Eisessig zu einer Leukorosanilinbase reducirt.

4. *Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{22}$ (*S. 300—301*).

1) ****1,1,2,2-Tetraphenyläthan*** $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$ (*S. 300—301*). *B.* Bei der Reduction von α-Benzpinakolin (Hptw. Bd. III, S. 264) mit Natrium und Fuselöl (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2159). Aus Benzhydrol bezw. Benzhydroläther (Hptw. Bd. II, S. 1077 bis 1078) durch Erhitzen auf 300° (neben Benzophenon und etwas Diphenylmethan) (NEF, *A.* **298**, 236). — Aus Eisessig rhombische Nadeln (DEEKE). Schmelzp.: 211° (corr.) (BILTZ, *A.* **296**, 221).

* Tetra-p-Nitrotetraphenyläthan $C_{26}H_{18}O_8N_4$ = $(NO_2.C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_4NO_2)_2$ (*S. 301*). *B.* Aus dem Kohlenwasserstoff durch rauchende Salpetersäure bei 30—40° (B., *A.* **296**, 223). — Krystallisirt aus Anilin (verdünnte Lösung) mit 4 Mol. Anilin rhomboëdrisch (DEEKE) oder anilinfrei in monoklinen Nadeln, aus Nitrobenzol triklin. Schmelzpunkt: 337,5—338,5° (corr.). Unlöslich in Alkohol. Ist gegen conc. Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure sehr beständig. Conc. Schwefelsäure und Chromsäure liefert p,p-Dinitrobenzophenon. Zinn und Salzsäure reducirt zu Tetraamidotetraphenyläthan.

3) * ***„Triphenylbenzylmethan"*** von HANRIOT und ST. PIERRE (*S. 301*), s. KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2154.

5. *Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{24}$ (*S. 301*).

2) ***Kohlenwasserstoff*** $C_{27}H_{24}$. *B.* Aus Phenylaceton durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure in Eisessiglösung in sehr geringer Menge (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **18**, 445). — Schmelzp.: 120°.

6. *Kohlenwasserstoffe $C_{28}H_{26}$ (*S. 301*).

3) **1,2,3,4-Tetraphenylbutan** $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$ (*S. 301*). Vgl. COHN, *C.* **1898** II, 284.

N. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-32} (*S. 302*).

2. *Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{20}$ (*S. 302*).

1) ****Tetraphenyläthylen*** $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$ (*S. 302*). *B.* Entsteht neben α- und β-Benzpinakolin bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in ein Gemisch aus Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ und viel überschüssigem Toluol (oder Aether) (LOHSE, *B.* **29**, 1789). Beim Erhitzen von Thiobenzophenon mit Kupferpulver (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **29**, 2945). Glatt beim Erhitzen (250—300°, 1 Stunde) von Diphenylbrommethan (S. 110), für sich (NEF, *A.* **298**, 237). Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Chloral auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BILTZ, *A.* **296**, 229). — Tafelförmige, stark lichtbrechende, monokline (DEEKE) Krystalle aus Benzol + Alkohol. Schmelzp.: 223,5—224,5° (corr.). Addirt kein Brom, giebt aber ein charakteristisches Tetrabromsubstitutionsproduct.

Tetra-p-Bromtetraphenyläthylen $C_{26}H_{16}Br_4 = (Br.C_6H_4)_2C:C(C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus Tetraphenyläthylen durch Brom bei Wasserbadtemperatur (BILTZ, *A.* **296**, 231). — Lange Nadeln aus CCl_4 + Alkohol. Schmelzp.: 253—255° (corr.). Sehr leicht löslich in CCl_4 und in Benzol, schwer in Eisessig, unlöslich in Alkohol. Durch Chromsäure wird es quantitativ zu Di-p-Brombenzophenon oxydirt.

Tetranitrotetraphenyläthylen $C_{26}H_{16}O_8N_4 = (NO_2.C_6H_4)_2C:C(C_6H_4NO_2)_2$. *B.* Aus Tetraphenyläthylen durch Salpetersäure (D: 1,46) bei 0—5° (B., *A.* **296**, 235). — Gelbliche Flocken. Schmelzp.: ca. 100°. Sehr leicht löslich in Benzol und Nitrobenzol, weniger in Alkohol und Eisessig, kaum in Aether und Ligroïn. — Durch Chromsäure entsteht in Eisessig bei 90° Tetranitrotetraphenyläthylenoxyd und Tetranitrotetraphenyläthylendioxyd (Spl. zu Bd. III, S. 265), bei höherer Temperatur nur das letztere.

3) ***a-Diphenylbiphenylenäthan*** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!C(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$ (vgl. auch: BILTZ, *A.* **296**, 256). *B.* Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Triphenylmethankalium (HANRIOT, ST. PIERRE, *Bl.* [3] **1**, 778; KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2154). — Schmelzp.: 139°. Ziemlich löslich in Benzol, schwer in Alkohol. — Bromderivat: Schmelzp.: 177°.

4) ***s-Diphenylbiphenylenäthan*** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen der heiss gesättigten Lösung von Biphenylendiphenyläthen (S. 134) in Fuselöl mit überschüssigem Natriumamalgam (KAUFMANN, *B.* **29**, 75; vgl. auch KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 739). — Krystallisirt aus Benzol mit 2 Mol. C_6H_6 in Blättchen. Schmelzp.: 217—218°.

5) ***Kohlenwasserstoff*** $(C_6H_5)_2C—CH.C_6H_5$ (?) mit Brücke C_6H_4 zwischen C und CH. *B.* Aus α-Benzpinakolinalkohol bei mehrtägigem Kochen mit Chloracetyl, wie auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2160; vgl.: DELACRE, *B.* **24** Ref., 664).

3a. Tetraphenylcyclopentan $C_{29}H_{26} = \begin{matrix}C_6H_5.CH.CH_2.CH.C_6H_5\\ \vdots \qquad\qquad \vdots\\ C_6H_5.CH \quad\; CH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt Tetraphenylcyclopentandiol oder Tetraphenylcyclopentadiën (S. 135) 6 Stunden lang mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140—150° (CARPENTER, *A.* **302**, 228, 231). — Radial verwachsene, farblose, glänzende Nadeln aus 90%igem Alkohol. Schmelzp.: 80,5—81°.

O. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-34} (*S. 302—303*).

2. *Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{18}$ (*S. 302*).

1) ****Dibiphenylenäthan*** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH.CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}$ (*S. 302, Z. 1 v. u.*; *S. 303, Z. 17—19 v. o.*). *B.* Beim Behandeln einer siedenden alkoholischen Lösung von Dibiphenylenäthen (S. 134) mit Natriumamalgam (DE LA HARPE, V. DORP, *B.* **8**, 1049). Beim Erhitzen von meso-Dibromdibiphenylenäthan (S. 134) mit alkoholischem Kali auf 150° (GRÄBE, MANTZ, *A.* **290**,

243). Bei 2-stdg. Erhitzen auf 250—280° von 10 g Fluoren (S. 117) mit 20 g PbO (GRÄBE, STINDT, *A.* **291**, 6). Beim Erhitzen von Fluorenon (Hptw. Bd. III, S. 240) mit Fluoren und Natriumacetat auf 340° (GR., ST.). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 246° (corr.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol und Eisessig. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Beim Erhitzen mit PbO auf 350° entsteht Dibiphenylenäthen. Wird von $Na_2Cr_2O_7$ + Eisessig zu Fluorenon oxydirt.

meso-Dichlordibiphenylenäthan $C_{26}H_{16}Cl_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}>CCl.CCl<\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dibiphenylenäthen in $CHCl_3$ (GRÄBE, MANTZ, *A.* **290**, 243). — Grosse Krystalle (aus Toluol). Schmelzp.: 234°.

meso-Dibromdibiphenylenäthan $C_{26}H_{16}Br_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}>CBr.CBr<\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Aus Dibiphenylenäthen, gelöst in CS_2, und Brom (G., M., *A.* **290**, 242). — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 235° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in $CHCl_3$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° wird Dibiphenylenäthen regenerirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht Tetraphenylenpinakolin (Spl. zu Bd. III, S. 266). Silberacetat erzeugt das Diacetat des Dibiphenylenäthandiols (Spl. zu Bd. II, S. 1106).

meso-Dinitrodibiphenylenäthan $C_{26}H_{16}O_4N_2 = C_{12}H_8:C(NO_2).C(NO_2):C_{12}H_8$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von Dibiphenylenäthen mit Eisessig und etwas über 2 Mol.-Gew. conc. Salpetersäure (G., ST., *A.* **291**, 4). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 184—185° (unter Zersetzung). Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Dibiphenylenäthen regenerirt.

2) ***Biphenylendiphenyläthen*** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}>C:C(C_6H_5)_2$. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Erhitzen auf 325° von 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ (S. 110) mit 1 Mol.-Gew. Fluoren (S. 117) (KAUFMANN, *B.* **29**, 75). Aus Biphenylendiphenylpropionsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1483) durch Destillation mit Natronkalk (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 739). — Blättchen oder krystallbenzolhaltige Nadeln (aus heissem Benzol). Schmelzp.: 229,5° (corr.). In festem Zustand fast farblos; die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt (vgl. K., L., *B.* **29**, 2157). Sehr wenig löslich in Aether, Ligroïn und Alkohol, reichlich in heissem Benzol und $CHCl_3$. Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam + Fuselöl Biphenylendiphenyläthan (s. o.).

3) ***Kohlenwasserstoff*** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH.C_6H_5\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Diphenylbiphenylenpinakolin (Spl. zu Bd. III, S. 266) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2153). — Nadeln. Schmelzp.: 235°. — Liefert bei der Oxydation eine bei 168° schmelzende Verbindung $C_{26}H_{18}O_2$.

P. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-36} (*S. 303*).

I. *Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{16}$ (*S. 303*).

1) ****Dibiphenylenäthen*** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}$ (*S. 303*). *B.* Man leitet im CO_2-Strome 4—4,5 g Brom über 5 g auf 240—250° erhitztes Fluoren (S. 117) (GRÄBE, MANTZ, *A.* **290**, 241). Entsteht neben Tetraphenylenpinakolin und Tetraphenylenpinakolindiacetat aus Fluorenon (Hptw. Bd. III, S. 240) mit Zinkstaub und Acetylchlorid (+ Aether) (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2154, 2157). — *Darst.* Man erhitzt im Metalltiegel 25 g Fluoren mit 100 g PbO rasch auf 250°, steigert die Temperatur innerhalb 1 Stunde auf 310°, erhitzt 1—$1^1/_2$ Stunden auf 310° und dann $^1/_2$ Stunde auf 355°. Man zieht das Product mit CS_2 aus, verdunstet den Auszug, löst den Rückstand in wenig heissem Benzol und fällt mit der Lösung von 15 g Pikrinsäure in Benzol (GRÄBE, STINDT, *A.* **291**, 2). — Granatrothe Nadeln (aus Benzol). Bei der Oxydation entsteht Fluorenon und Tetraphenylenpinakolin. Beim Schmelzen mit Kali wird o-Biphenylcarbonsäure gebildet. Salpetersäure erzeugt meso-Dinitrodibiphenylenäthan (s. o.). — *Pikrat. Schmelzp.: 177° (GRÄBE, MANTZ).

***Hydrür** $C_{26}H_{18}$ (*S. 303*) = Dibiphenylenäthan, s. o.

2) ***Kohlenwasserstoff*** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH\\ \vdots \\ C_6H_3\end{matrix}>C_6H_4$ (?). *B.* Aus Tetraphenylenpinakolin (Spl. zu Bd. III, S. 266) und Jodwasserstoffsäure (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2156). — Nadeln. Schmelzp.: 215°. Wird von Brom (+ siedendem CCl_4) nicht verändert. Bei der Oxydation entsteht eine bei 269° schmelzende Verbindung $C_{26}H_{16}O_2$.

Ia. Bisphenanthran $C_{28}H_{20} = \begin{matrix} C_6H_4.CH.CH.C_6H_4 \\ C_6H_4.CH.CH.C_6H_4 \end{matrix}$.

Mononitrobisphenanthran $C_{28}H_{19}O_2N = \begin{matrix} C_6H_4.CH \quad CH.C_6H_4 \\ C_6H_4.C(NO_2).CH.C_6H_4 \end{matrix}$ (?). *B.* Durch 10 Minuten langes Erhitzen von Bismononitrodihydrophenanthren (S. 122) auf 200—205° (SCHMIDT, *B.* **33**, 3259). — Gelbe Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 210—212°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in Aceton und Eisessig, am besten in Chloroform und Benzol; in heisser conc. Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe löslich.

Dinitrobisphenanthran $C_{28}H_{18}O_4N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.CH \quad CH \quad C_6H_4 \\ C_6H_4.C(NO_2).C(NO_2).C_6H_4 \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Erwärmen von 6 g Bismononitrodihydrophenanthren (S. 122) mit einer Lösung von 5 g Natrium in 150 ccm Alkohol (SCH., *B.* **33**, 3260). — Chocoladenbraunes Pulver; zersetzt sich gegen 300°. Sehr wenig löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure blau, nach Zusatz von Wasser braungelb.

Ib. Tetraphenylcyclopentadiën $C_{29}H_{22} = \begin{matrix} C_6H_5.C.CH_2.C.C_6H_5 \\ C_6H_5.C \qquad C.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Man erhitzt Tetraphenylcyclopentandiol mit 75 Thln. Alkohol und 45 Thln. Salzsäure 1½ Stunden oder mit geschmolzener Oxalsäure einige Minuten (CARPENTER, *A.* **302**, 230). — Farblose Nadeln aus Alkohol + Benzol. Schmelzp.: 177°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether, Chloroform, CS_2, Ligroïn und Eisessig, leicht in Benzol. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit Eosinfärbung. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht Tetraphenylcyclopentan (S. 133).

Dibromderivat $C_{29}H_{20}Br_2$. *B.* Durch 3-stdg. Stehen von Tetraphenylcyclopentadiën und Brom in CS_2-Lösung (C., *A.* **302**, 232). — Rothe Täfelchen. Schmelzp.: 151,5—152°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol.

Q. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-38} (*S. 303—304*).

3. *Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{22}$ (*S. 304*).

2) ***Tetraphenylbenzol*** $C_6H_2(C_6H_5)_4$. *B.* Durch Reduction des Dibenzoyldiphenylbutadiëns mit Jodwasserstoff und Phosphor (LEHMANN, *A.* **302**, 210). Durch Erhitzen von Dibenzoyldiphenylbuten mit Phosphoroxychlorid (L.). — Farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 277—278°.

4. *Kohlenwasserstoffe $C_{32}H_{26}$ (*S. 304*).

3) ***γ-Dypnopinalkolen.*** *B.* Aus γ-Dypnopinalkohol (Hptw. Bd. II, S. 1096) und Acetylchlorid in der Kälte (DELACRE, *B.* **27** Ref., 339). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81—82°. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht 1,3,5-Triphenylbenzol (S. 131).

R. *Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-40} (*S. 304—305*).

2. *Kohlenwasserstoffe $C_{32}H_{24}$ (*S. 305*). 2) ***Isodypnopinakolene.*** *B.* Bei zweitägigem Erhitzen im Rohr auf 100° von 1 Thl. α-Isodypnopinakolin (Spl. zu Bd. II, S. 1107) mit 15 Thln. Eisessig-Salzsäure (1 Thl. conc. Salzsäure + 4 Thle. Eisessig) entstehen zwei isomere Isodypnopinakolene (glänzende Krystalle, Schmelzp.: 172°, und — in kleiner Menge — sehr feine seideglänzende Nadeln, Schmelzp.: 159—160°) (DELACRE, Privatmitth.).

Rα. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-48}.

Tetraphenylbiphenylenpropan $C_{39}H_{30} = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}{>}CH.C(C_6H_5)_2.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Reduction von Tetraphenylbiphenylenpropylenoxyd (Spl. zu Bd. II, S. 1696) mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 110—120° (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 737). Entsteht in geringer Menge bei der Destillation der aus Benzilsäure und Schwefelsäure entstehenden Säure $C_{40}H_{30}O_4$ (Spl. zu Bd. II, S. 1696) (K., L.). — Weisse Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 205°.

T. *Kohlenwasserstoffe von unbekannter Zusammensetzung (*S. 305*).

2. *Kohlenwasserstoff $(C_4H_3)_x$ (*S. 305*). Der Kohlenwasserstoff $(C_4H_3)_x$ von Divers und Nakamura aus japanischem Petroleum ist wahrscheinlich identisch mit Cracken (S. 132) (Klaudy, Fink, *M.* **21**, 134).

3. Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ oder $C_{18}H_{22}$ oder $C_{18}H_{20}$, wahrscheinlich 1,3,5,7-Tetramethyldihydroanthracen $C_{18}H_{20}$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Mesitylen mit Braunstein und Schwefelsäure (Weiler, *B.* **33**, 470). — Blätter oder Prismen. Schmelzp.: 132—133°. Kp_{763}: 350°. Giebt mit Pikrinsäure keine Verbindung, wird durch $FeCl_3$ nicht verändert, aber durch Chromsäure verbrannt.

V. *Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe (*S. 306—643*).

A. *Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 306—584*).

Aromatische Amine reagiren bei der *Titration* gegen Phenolphtaleïn neutral und gegen Helianthin als einsäurige Basen (Astruc, *C. r.* **129**, 1021).

Bei der Einwirkung von *Hypochloriten* auf primäre aromatische Amine entstehen im Allgemeinen die entsprechenden Azoverbindungen; β-Naphtylamin und dessen 6-Sulfosäure liefern dagegen Azine (Meigen, Normann, *B.* **33**, 2711).

Ueber *Quecksilberverbindungen* aromatischer Basen s.: Pesci, *Z. a. Ch.* **15**, 208.

Anilin und seine Homologen liefern beim Kochen mit *Sulfaminsäure* Ammoniumsalze von arylirten Sulfaminsäuren: $C_6H_5.NH_2 + NH_2.SO_3H = C_6H_5.NH.SO_3.NH_4$ (Paal, *B.* **28**, 3160).

Reactionsgeschwindigkeit des *Diazotirungsprocesses:* Schümann, *B.* **33**, 527.

Mit *Stickstoffpentoxyd* entstehen *Nitroamine* (*Diazosäuren*): $2C_6H_5.NH_2 + N_2O_5 = 2C_6H_5.NH.NO_2 + H_2O$ (Bamberger, *B.* **27**, 584), deren kernnitrirte Isomere (diese jedoch nicht bei Einwirkung von N_2O_5 auf Nitraniline), ferner das Nitrat der betreffenden Base sowie, in Folge partieller Dissociation des N_2O_5, auch das entsprechende Diazoniumsalz und die Diazoaminoverbindung (Hoff, *A.* **311**, 91). Die Nitroamine bilden sich auch aus den Nitraten und Essigsäureanhydrid $C_6H_5.NH_2.HNO_3.H_2O = C_6H_5.NH.NO_2$ (B., *B.* **28**, 400).

Die *Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkylhalogeniden* ist bei Arylaminen für Methylbromid erheblich kleiner, als für Allylbromid, während bei aliphatischen Aminen das Verhältniss umgekehrt ist; vgl.: Menschutkin, *B.* **31**, 1423. Geschwindigkeit der Einwirkung von Allylbromid auf verschiedene Homologe und Substitutionsproducte des Anilins, sowie Verseifungsgeschwindigkeit verschieden substituirter Phenylsuccinimide: M., *B.* **30**, 2966; *Ж.* **29**, 616.

Durch Einwirkung von *Alkylnitriten* auf Arylamine bei Gegenwart von Natriumäthylat entstehen Natrium-Isodiazotate (Bamberger, Rüst, *B.* **33**, 3511).

Ueber *Kern-Substitutionsproducte der aromatischen Basen* vgl.: Hptw. Bd. II, S. 313 u. Spl. dazu, über *N-Alkylderivate:* Hptw. Bd. II, S. 322 u. Spl. dazu, über *Säurederivate* (*Anilide*)*:* Hptw. Bd. II, S. 354 u. Spl. dazu, über *aromatische Hydroxylaminderivate:* Spl. zu Bd. II, S. 453.

S. 306, Z. 7 v. u. statt: „401“ lies: „192“.

I. *Anilin $C_6H_7N = C_6H_5.NH_2$ (*S. 308—313*). *B.* Beim Kochen von Phenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) mit alkoholischer Schwefelsäure, Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure neben Azoxybenzol, o- und p-Aminophenol, o- und p-Phenetidin und anderen Producten (Bamberger, Lagutt, *B.* **31**, 1501). Neben Azoxybenzol, bei Einwirkung luftfreier Natronlauge auf Phenylhydroxylamin (B., Brady, *B.* **33**, 272). Bei der Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol (S. 44), neben viel Azoxybenzol und zahlreichen anderen Verbindungen (B., *B.* **33**, 1939). Bei 8-stdg. Erhitzen auf 360—380° von 2 g $NH_4.HCO_3$ mit 5 g Brombenzol (S. 30) und 40 g Natronkalk (Merz, Paschkowezky, *J. pr.* [2] **48**, 465). Aus Nitrobenzol (S. 47) durch die Wirkung eines aus Pferdenieren durch Wasser extrahirbaren Enzyms: Abelous, Gérard, *C. r.* **130**, 420.

Bestimmung von Wasser in Anilin: Dobreiner, Schranz, *Fr.* **34**, 740.

Durch Kochen mit Aceton von schwefelhaltigen Beimengungen befreites Anilin bleibt farblos, während sich technisches Anilin beim Stehen bräunt (Hantzsch, Freese, *B.* **27**, 2531, 2966). Erstarrungspunkt: —5,96° (Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 62). Kp: 184°

(i. D.). D^4_4: 1,0342. D^{15}_{15}: 1,0254. D^{25}_{25}: 1,0191. D^{55}_{55}: 1,0038. D^{95}_{95}: 0,9919 (Perkin, *Soc.* **69**, 1207). 1000 ccm Wasser lösen 34,81 ccm Anilin. 1000 ccm Anilin nehmen 52,22 ccm Wasser auf (Herz, *B.* **31**, 2671). Löslichkeitscoëfficient von Wasser in Anilin: 0,035; von Anilin in Wasser: 0,042 (Aignan, Dugas, *C. r.* **129**, 644). Anilin löst sich mit gelber Farbe in flüssiger SO_2 leicht (Walden, *B.* **32**, 2864). Dampfspannungscurve: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 601. Brechungscoëfficient: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 216. Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 810,7 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **55**, 266). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 451. Verhält sich als kryoskopisches Lösungsmittel (Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 35) ähnlich den sauren Lösungsmitteln. Mol. Depression: 58,67. Kryoskopisches Verhalten des Anilins in Dimethylanilinlösung: A., R., *G.* **27** I, 62. Oberflächenspannung: Dutoit, Friderich, *C. r.* **130**, 328. Dissociationsconstante *k*: $5,7 \times 10^{-10}$ (Löwenherz, *Ph. Ch.* **25**, 394). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. Vgl. auch Jahn, Müller, *Ph. Ch.* **13**, 388; Turner, *Ph. Ch.* **35**, 417. Dielektricitätsconstante bei niedriger Temperatur: Dewar, Fleming, *C.* **1897** II, 564. Elektrische Leitfähigkeit des Hydrochlorids: Bredig, *Ph. Ch.* **13**, 322. Magnet. Drehungsvermögen: 16,1 bei 12,4° (Perkin, *Soc.* **69**, 1244).

Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 780. Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Anilin und Anilinchlorhydrat entstehen Azophenin (Hptw. Bd. III, S. 341) und Indulin (Szarvasy, *Soc.* **77**, 207). Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Anilin mit Natriumsuperoxyd entsteht Nitrobenzol (O. Fischer, Trost, *B.* **26**, 3083). Bei der Oxydation des Chlorhydrats mit Bleisuperoxyd entsteht Azobenzol, Aminodiphenylchinondiimid und Azophenin (Börnstein, *C.* **1899** II, 100). Anilin kann durch Sulfomonopersäure („Caro'sches Reagens") zu Nitrosobenzol bezw. Phenylhydroxylamin oxydirt werden (Caro, *Z. Ang.* **1898**, 845; Bamberger, Tschirner, *B.* **32**, 1675). Bei der Oxydation des Anilins in wässeriger Lösung und in der Kälte mittels unterchloriger Säure (1 Mol.-Gew. Base, 6 Mol.-Gew. Säure) verharzt ein geringer Theil des Anilins, während als Oxydationsproduct p-Chinonchlorimid (Hptw. Bd. III, S. 330), p-Aminophenol (Hptw. Bd. II, S. 715) und eine chlorhaltige ungesättigte Säure [Nädelchen (aus Benzol), Schmelzp.: 183—184°], auftreten; bei Verwendung von 2 Mol.-Gew. unterchloriger Säure auf 1 Mol.-Gew. Anilin ist die Harzbildung viel reichlicher, ausserdem entstehen p-Aminodiphenylamin (Hptw. Bd. IV, S. 583) — und vielleicht auch die o-Verbindung —, Diphenylamin, p-Aminophenol und Azobenzol. Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung oxydirt Anilin bei Gegenwart von Formaldehyd zu Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azoxybenzol, p-Aminophenol und noch anderen Substanzen, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist; unterlässt man den Zusatz von Formaldehyd, so entsteht kein Nitrosobenzol (B., T., *B.* **31**, 1523; **32**, 342; *A.* **311**, 78). Bei langem und hohem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,05) scheint Hexamethylen (S. 2) zu entstehen (Kijner, *J. pr.* [2] **56**, 371). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 170° entstehen Thioanilin (Hptw. Bd. II, S. 803) und o-Diaminophenyldisulfid (Hptw. Bd. II, S. 816). Beim Erhitzen mit Schwefel und salzsaurem Anilin werden aber p-Thioanilin und p-Diaminophenyldisulfid gebildet (Hofmann, *B.* **27**, 2807). Das Einwirkungsproduct aus Chlorschwefel und Anilinchlorhydrat liefert mit Polyamino- oder Oxyamino-Körpern Producte, welche durch Einwirkung von Schwefelnatrium substantive schwarze Farbstoffe geben (Soc. St. Denis, D.R.P. 113 893; *C.* **1900** II, 797). Anilin und sein Chlorhydrat werden von Chlorstickstoff-Benzollösung in 2,4,6-Trichloranilin (S. 140) übergeführt (Hentschel, *B.* **30**, 2643). Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in eine ätherische Anilinlösung entsteht Diazoaminobenzol (Tilden, Millar, *P. Ch. S.*, Nr. **136**). Nitrylchlorid NO_2Cl erzeugt Diazoaminobenzol, Azobenzol, o-Nitranilin (S. 142) und wenig Diazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1528). Beim Eintragen von festem Stickstoffpentoxyd in eine stark gekühlte Lösung von überschüssigem Anilin und Aether entsteht Diazobenzolnitrat, Diazobenzolsäure, o- und p-Nitranilin und Diazoaminobenzol (Bamberger, *B.* **27**, 584). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Phosphoroxychlorid und Xylol entsteht Oxyphosphazobenzolanilid (Spl. zu Bd. II, S. 356) (Michaelis, Silberstein, *B.* **29**, 716). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Phosphorsulfochlorid entstehen Thiophosphazobenzolchlorid und Thiophosphazobenzolanilid (Spl. zu Bd. II, S. 357) (M., S., Kärsten, *B.* **28**, 1237). Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Quecksilberacetat in wässeriger Lösung auf 2 Mol.-Gew. Anilin entsteht das Salz $Hg{<}{C_6H_4.NH \atop C_6H_4.NH}{>}Hg.2C_2H_4O_2$ (Hptw. Bd. IV, S. 1705) (Pesci, *G.* **22** I, 373; *Z. a. Ch.* **15**, 215; Piccinini, Ruspaggiari, *G.* **22** II, 608). {Schwefelkohlenstoff verbindet sich mit Anilin zu Thiocarbanilid}, jedoch nur in Gegenwart kleiner Mengen Schwefel (Hugershoff, *B.* **32**, 2245). Anilin liefert beim Erhitzen mit Estern auf 200—206° Acylderivate, in Form seines Chlorhydrats angewandt jedoch Alkylproducte (Niementowski, *B.* **30**, 3071). Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf die ätherische Lösung fällt

methylschwefelsaures Anilin als krystallinischer Niederschlag aus, während Monomethylanilin (S. 145), gemengt mit Spuren von Anilin und Dimethylanilin, gelöst bleibt (ULLMANN, WENNER, *B.* **33**, 2476). Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid entsteht hauptsächlich Trimethylendiphenyldiamin (S. 159); in geringerer Menge bilden sich auch N-Phenyltrimethylenimin (S. 159) und ein hochsiedendes, in der Kältemischung erstarrendes Oel, wahrscheinlich Diphenylbistrimethylendiimin (SCHOLTZ, *B.* **32**, 2252). Bei Einwirkung von Acetanhydrid auf Anilinnitrat entstehen o- und p-Nitranilin, sowie geringe Mengen Diazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1528) (HOFF, *A.* **311**, 101).

*Verbindungen des Anilins mit Säuren (*S. 310—312*). *$C_6H_7N.HCl$. Schmelzpunkt: 198°. Kp_{728}: 243°. Kp_{760}: 245° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1235. Elektrische Leitfähigkeit: v. NIEMENTOWSKI, v. ROSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 148. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,5 bei 14,2° (P). — $(C_6H_7N.HCl)_2.TeCl_4$ (LENHER, *Am. Soc.* **22**, 139). — $(C_6H_7N.HCl)_2.ZnCl_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 434). — $(C_6H_7N.HCl)_2.ZnCl_2.H_2O$. Trikline Säulen und Tafeln. Sehr leicht löslich in Methylalkohol (BASE, *Am.* **20**, 646). — $(C_6H_7N.HCl)_3.ZnCl_2.2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — $(C_6H_7N.HCl)_2.CdCl_2$. Krystalle. Löslich in Wasser (T.). — $(C_6H_7N.HCl)_2.HgCl_2$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und verdünnten Säuren (SWAN, *Am.* **20**, 613). — $C_6H_7N.HCl.HgCl_2$ (Sw.) — $C_6H_7N.HCl.2HgCl_2$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, leichter in Methyl- und Aethyl-Alkohol, unlöslich in Aether (Sw.). — $(C_6H_7N.HCl)_4.TlCl_3$ (R. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **24**, 349). — $(C_6H_7N.HCl)_2.SnCl_2$. Monoklin (STAGLE, *Am.* **20**, 633). — $C_6H_7N.HCl.SnCl_2.H_2O$. Tafelförmige, rhombische (SMITH) Krystalle aus verdünnter Salzsäure. Schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heissem Wasser (ST.). — $(C_6H_7N.HCl)_2.SnCl_4.3H_2O$. Garbenförmige Aggregate. Löslich in Wasser (ST.). — $(C_6H_7N.HCl)_4.SnCl_4$. Klare Krystalle (RICHARDSON, ADAMS, *Am.* **22**, 446). — $C_6H_7N.HCl.SbCl_3 + H_2O$. Platten (HIGBEE, *Am.* **23**, 150). — $(C_6H_7N.HCl)_3.SbCl_3 + H_2O$. Monokline farblose Prismen (H.). — $(C_6H_7N.HCl)_3.BiCl_3$. Nadeln aus Alkohol; etwas hygroskopisch (HAUSER, VANINO, *B.* **33**, 2271). — $(C_6H_7N.HBr)_2.TeBr_4$ (LENHER, *Am. Soc.* **22**, 139). — $(C_6H_7N.HBr)_2.ZnBr_2$. Prismatische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 434). — $(C_6H_7N.HBr)_2.ZnBr_2.H_2O$. Dicke Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser (BASE, *Am.* **20**, 646). — $(C_6H_7N.HBr)_2.CdBr_2$ (T.). — $C_6H_7N.HBr.SnBr_2$. Spiessförmige Krystalle. Schmelzp.: 152° (R., A., *Am.* **22**, 446). — $(C_6H_7N.HBr)_2.SnBr_4$. Strohgelbe, tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 152° (R., A.). — $(C_6H_7N.HBr)_4.SnBr_4$. Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 274° (unter Zersetzung) (R., A.). — $(C_6H_7N.HBr)_2.SbBr_3$. Gelbe, rhombische Krystalle (HIGBEE, *Am.* **23**, 150). — $(C_6H_7N.HBr)_4.SbBr_3 + H_2O$. Rhombische Tafeln (H.). — $(C_6H_7N.HJ)_2.ZnJ_2$. Flache Tafeln. Leicht löslich in Wasser (T.). — $(C_6H_7N.HJ)_2.CdJ_2$. Braune, durchsichtige, sich allmählich zersetzende Krystalle (T.). — $(C_6H_7N.HJ)_4.3PbJ_2$. Gelbliche Nadeln; werden durch Wasser zersetzt (MOSNIER, *A. ch.* [7] **12**, 388). — $C_6H_7N.HJ.SbJ_3$ (H.). — $(C_6H_7N.HJ)_3.2SbJ_3$. Carminrothe Nadeln (H.). — $(C_6H_7N.HJ)_4.SbJ_3$. Goldgelbe Krystalle (H.). — *$C_6H_7N.H_2SO_4$. Hält $^1/_2 H_2O$ (HITZEL, *Bl.* [3] **11**, 1054). Elektr. Leitfähigkeit: v. N., v. R., *Ph. Ch.* **22**, 148. — Sulfaminsaures Anilin $C_6H_7N.HSO_3.NH_2$. Grosse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149° (PAAL, KRETSCHMER, *B.* **27**, 1244). Mässig löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. — Ueberchromsaures Salz $C_6H_7N.CrO_5H$. *B.* Durch Vermischen von ätherischer Ueberchromsäure-Lösung mit Anilin und Fällung mit Ligroïn (WIEDE, *B.* **30**, 2187). Permanganatähnliche Kryställchen. Sehr explosiv und zersetzlich. Löslich in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroïn. — *$(C_6H_7N)_2.H_3PO_4$. Glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 180° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1556).

Dekylschwefelsaures Anilin $C_{10}H_{21}O.SO_2.OH.C_6H_7N$. Nädelchen (HEUSLER, *B.* **28**, 499). — Calciumglycerophosphat (vgl. Spl. Bd. I, S. 126) $Ca(C_3H_8PO_6)_2.2C_6H_7N$. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (ADRIAN, TRILLAT, *Bl.* [3] **19**, 687). — Nitrosocyanessigesteranilin (vgl. Spl. Bd. I, S. 678) $CN.C(:N.OH).CO_2.C_2H_5 + C_6H_7N$. Krystalle. Schmelzp.: 91—92° (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 513). Wird durch heisses Wasser zerlegt. — *Oxalsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_2H_2O_4$. Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1662,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). — Trichlorbernsteinsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_4H_3Cl_3O_4$. Krystalle. Schmelzp.: 146° (unter Zersetzung) (VON DER RIET, *A.* **280**, 232). — Maleïnsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_4H_4O_4$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—144° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 132). Leicht löslich. — Saures traubensaures Anilin $C_6H_7N.C_4H_6O_6 + H_2O$. Grosse, glänzende Säulen. Schmelzp.: 173° (unter Zersetzung) (WENDE, *B.* **29**, 2720). Verliert, über Schwefelsäure H_2O. — Anilinsalz des Anhydrids der $\alpha\alpha$-Dimethyl-α',β'-Dioxyglutarsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 400) $C_6H_7N.C_7H_{10}O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 141° (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 144). — Saures dioxymaleïnsaures (vgl. Spl. Bd. I, S. 403) Anilin $C_6H_7N.C_4H_4O_6$. Krystalle. Schmelzp.: 138,5° (unter Zersetzung) (FENTON, *Soc.* **69**, 552).

Beim Aufkochen mit Wasser entsteht ein gelber Niederschlag $C_{16}H_{10}O_2N_2$. — Neutrales Salz $(C_6H_7N)_2.C_4H_4O_6$. Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 140—141° (unter Zersetzung) (F.). — p-Toluolsulfinsaures Anilin $C_6H_7N.SO_2H.C_7H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Wasser, heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether (Hälssig, *J. pr.* [2] **56**, 215). — *Benzolsulfosaures Anilin $C_6H_7N.SO_3H.C_6H_5$. Schmelzp.: 231° (Knight, *Am.* **19**, 154). — 1,3,5-Naphtalintrisulfonsaures Anilin, *vgl. S. 103.* — Pikrat $C_6H_7N.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165° (Smolka, *M.* **6**, 921). 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 222,1 Thln. Wasser und bei 15° in 11,9 Thln. Alkohol (von 95%).

S. 311, Z. 24 v. o. statt: „$C_6H_4N.C_4H_4O_4$" lies: „$C_6H_7N.C_4H_4O_4$".

*Verbindungen des Anilins mit Metalloxyden und Metallsalzen (*S. 312 bis 313*). Natriumphenylamid $C_6H_5.NH.Na$. *B.* Durch Erhitzung von Natramid mit Anilin im Leuchtgasstrom (Titherley, *Soc.* **71**, 464). Graugelbe, amorphe Masse. — $(C_6H_7N)_2.MgCl_2 + 6H_2O$. Zerfliessliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Spaltet beim Erhitzen Anilin ab (Tombeck, *A. ch.* [7] **21**, 383). — $(C_6H_7N)_2.Mg(NO_3)_2$ (T., *C. r.* **126**, 967). — $(C_6H_7N)_2.MgSO_4$. Nadeln (T., *C. r.* **126**, 967). — $(C_6H_7N)_2.CaCl_2$. Hygroskopische Tafeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (T., *A. ch.* [7] **21**, 383). — $(C_6H_7N)_2.CaBr_2$. Zerfliessliche Krystalle (T.). — $(C_6H_7N)_2.CaJ_2$. Zerfliessliche Krystalle (T.). — *$(C_6H_7N)_2.ZnBr_2$. Kleine, an der Luft veränderliche Krystalle (T., *C. r.* **124**, 961). — *$(C_6H_7N)_2.ZnJ_2$. Prismen. Unlöslich in kaltem, löslich in warmem Wasser (T.). Dissociation: T., *A. ch.* [7] **21**, 460. — $(C_6H_7N)_2.Zn(NO_3)_2$ (T., *C. r.* **126**, 967). — *$(C_6H_7N)_2.ZnSO_4$. Blättchen. Durch heisses Wasser zersetzbar (T., *C. r.* **126**, 967). — *$(C_6H_7N)_2.CdCl_2$ (*S. 312, Z. 8 v. u.*). Asbestartige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in der Wärme (T., *C. r.* **124**, 961). — *$(C_6H_7N)_2.CdBr_2$. Farblose Nadeln (T., *C. r.* **124**, 961). — *$(C_6H_7N)_2.CdJ_2$. Farblose Nadeln (T.). — *$(C_6H_7N)_2.Cd(NO_3)_2$. Farblose Krystalle. Durch heisses Wasser zersetzbar (T., *C. r.* **126**, 967). — $(C_6H_7N)_2.CdSO_4$. Weisser Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in warmem Wasser. Wird beim Erhitzen zersetzt (T.).

*Quecksilberverbindungen des Anilins (*S. 312*). *Die Verbindungen „$C_6H_5.NHg$" (Z. 22 v. o.), „$2C_6H_7N.HgCl_2$" (Z. 27 v. o.) und das „Acetat $C_6H_5.NHg + C_2H_4O_2$" (Z. 25 v. u.), sowie vermuthlich noch einige der hier als Doppelverbindungen aufgeführten Substanzen enthalten Hg im Kerne; vgl. daher „p-Diquecksilberdiphenylendiamin, Diquecksilberanilid" im Hptw. Bd. IV, S. 1705* (vgl. Pesci, *Z. a. Ch.* **15**, 208). — *Mercurioanilin $C_6H_5.NH.Hg.NH.C_6H_5$ *ist die Verbindung, welche Z. 25 v. o. unter der Formel $C_6H_5NHg + C_6H_5.NH_2$ aufgeführt ist* (vgl. P., *Z. a. Ch.* **15**, 213). Wird aus 15%iger Kalilauge, welche 1,5% Anilin enthält, umkrystallisirt und so gereinigt. Zerfällt mit CS_2 in Quecksilbersulfid und Sulfocarbanilid (Hptw. Bd. II, S. 394) (P., *G.* **27** I, 567). Liefert mit Sulfoharnstoff Dicyandiamid neben Anilin und HgS, mit Sulfocarbanilid Triphenylguanidin neben Anilin und HgS (Montecchi, *G.* **28** II, 434).

$(C_6H_7N)_4.ZrCl_4$. Leicht löslich in Chloroform (Mathews, *Am. Soc.* **20**, 830). — $(C_6H_7N)_4.ZrBr_4$ (M., *Am. Soc.* **20**, 842). — $(C_6H_7N)_4.ThCl_4$ (M.). — $(C_6H_7N)_4.ThBr_4$ (M.). — $(C_6H_7N)_4.CoSO_4$. Rosenrothe Krystalle. Unlöslich in Aether (Tombeck, *C. r.* **126**, 967). — $(C_6H_7N)_6.NiSO_4$. Hellgrüne Krystalle. Unlöslich in Aether (T.). — $(C_6H_7N)_2.PdCl_2$ (Hardin, *Am. Soc.* **21**, 944). — $(C_6H_7N)_2.PdBr_2$ (H.). — *$(C_6H_7N)_2.CuSO_4$. Hellgrüner, an der Luft braunwerdender Niederschlag (T., *C. r.* **126**, 967). — $(C_6H_7N)_2.AgNO_3$. Prismen. Löslich in kaltem Wasser ohne Zersetzung. Spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung von Silber (T., *A. ch.* [7] **21**, 383). — $(C_6H_7N)_2.Ag_2SO_4$. Gelbliche, feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser ohne Zersetzung. Erhitzen mit Alkohol bewirkt Abspaltung von Anilin (T.).

*Additionsproducte des Anilins (*S. 313*). ***Acetonsulfit** $C_3H_6O.C_6H_7N.SO_2$ *ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 446 u. Spl. dazu.*

Nitromethylisoxazolonanilin (vgl. Spl. Bd. I, S. 183) $C_{10}H_{11}O_4N_3 =$
$CH_3.C \quad CH(NO_2)+C_6H_5.NH_2$
$N.O.CO$
. Nadeln (aus Alkohol) (Jovitschitsch, *B.* **28**, 2099). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Aether.

s-Trinitroäthylbenzolanilin (vgl. S. 60) $C_6H_7N.C_6H_2(C_2H_5)(NO_2)_3$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 44—45° (Weisweiller, *M.* **21**, 45).

*Substitutionsproducte des Anilins, entstanden durch Vertretung von Wasserstoff im aromatischen Kern (*S. 313–322*). Nitroderivate des Anilins u. s. w. entstehen auch beim Kochen von Diaminen mit Natriumsuperoxyd (und Wasser). Erwärmt man z. B. 2,4-Toluylendiamin mit Natriumsuperoxyd (und Wasser), so bildet sich 4-Nitro-2-Toluidin (O. Fischer, Trost, *B.* **26**, 3084).

* Monochloranilin $C_6H_6NCl = C_6H_4Cl.NH_2$ (*S. 314*). a) * ***o-Chloranilin*** (*S. 314*). *B.* Entsteht neben p-Chloranilin bei der Elektrolyse eines Gemenges aus Nitrobenzol (S. 47) und rauchender Salzsäure (Löb, *B.* **29**, 1896). Bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Phenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453), neben anderen Producten (Bamberger, Lagutt, *B.* **31**, 1503). — $D^{20}{}_4$: 1,21253. Dispersion, Dampfspannungscurve: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 627, 646. Bei der Einwirkung von Salpetersäure-Schwefelsäure auf in Schwefelsäure gelöstes o-Chloranilin entsteht ausschliesslich 2-Chlor-5-Nitroanilin (S. 143) (Chattaway, Orton, Evans, *B.* **33**, 3061). Giebt mit CS_2 keinen Di-o-Chlorphenylthioharnstoff, sondern ein Oel, welches wahrscheinlich chlorphenylthiocarbaminsaures Chloranilin ist (Grosch, *B.* **32**, 1088).

b) * ***m-Chloranilin*** (*S. 314*). Kp: 236,5° (i. D.). $D^4{}_4$: 1,2317. $D^{15}{}_{15}$: 1,2225. $D^{25}{}_{25}$: 1,2158. $D^{56}{}_{56}$: 1,2038. $D^{100}{}_{100}$: 1,1930 (Perkin, *Soc.* **69**, 1244). $D^{20}{}_4$: 1,21564. Dispersion. Dampfspannungscurve: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 627, 646. Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 216. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,97 bei 14° (P.). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von m-Chloranilin in Eisessig (und Salzsäure) entstehen zunächst Tetrachloranilin (S. 141), dann zwei isomere Heptachlorcyclohexenone (Hptw. Bd. III, S. 110).

c) * ***p-Chloranilin*** (*S. 314*). *B.* Entsteht neben o-Chloranilin bei der Elektrolyse eines Gemenges aus Nitrobenzol und rauchender Salzsäure (Löb, *B.* **29**, 1896). Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosobenzol (S. 44) neben anderen Producten (Bamberger, Büsdorf, Szolayski, *B.* **32**, 217). Beim Erwärmen von Phenylhydroxylamin mit alkoholischer Salzsäure neben anderen Producten (B., Lagutt, *B.* **31**, 1503). Beim Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 656) mit conc. Salzsäure auf 200° (Hyde, *B.* **32**, 1817). — Aus Benzol oder Aceton rhombische Pyramiden (Fels, *Z. Kr.* **32**, 386). — Kp: 232,3° (i. D.). D^{19}: 1,427 (F.). $D^{70}{}_{70}$: 1,1970. $D^{100}{}_{100}$: 1,1928. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,75 bei 73,7° (Perkin, *Soc.* **69**, 1244). Schmelzwärme: Brunner, *B.* **27**, 2106. Beim Einleiten von NOCl in die ätherische Lösung entsteht p-Dichlordiazoaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1561). Beim Erhitzen von salzsaurem p-Chloranilin mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ entsteht p-Chloranilin-N-Oxychlorphosphin; beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem p-Chloranilin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ entsteht Bis-p-Chloranilin-N-Oxychlorphosphin; beim Erhitzen von 6 Mol.-Gew. salzsaurem p-Chloranilin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ entsteht Tri-p-Chloranilinphosphinoxyd (Spl. zu Bd. II, S. 357). Aus dem Nitrat entsteht beim Behandeln mit Acetanhydrid in der Kälte ein Gemisch von Acet-p-Chloranilid (Hptw. Bd. II, S. 363), 4-Chlor-2-Nitranilin (S. 144) und 4-Chlor-2-Nitrodiazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1530) (B., Stingelin, *B.* **30**, 1262; Hoff, *A.* **311**, 113).

* Dichloranilin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2.NH_2$ (*S. 315*). Verwendung der diazotirten Dichloraniline zur Darstellung von substantiven Trisazofarbstoffen: Cassella & Co., D.R.P. 112 820; *C.* **1900** II, 512.

b) * ***2,4-Dichloranilin*** (*S. 315*). *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosobenzol (S. 44), neben anderen Producten (Bamberger, Büsdorf, Szolayski, *B.* **32**, 212, 217). Beim Erhitzen von Aceton-p-Nitrophenylhydrazon, salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 656) oder p-Chlornitrobenzol (S. 50) + Hydrazin mit $ZnCl_2$ auf 185° (Hyde, *B.* **32**, 1816). — *Darst.* Man erwärmt 1 Thl. Acet-2,4-Dichloranilid (Hptw. Bd. II, S. 364) mit 4 Thln. Vitriolöl 20 Minuten lang auf 115° und giesst dann in Eiswasser (Chattaway, Evans, *Soc.* **69**, 850).

c) * ***2,5-Dichloranilin*** (*S. 315*). *B.* Durch Erhitzen von 3,6-Dichloranthranilsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1278) auf 230—240° (Gräbe, Gomeritz, *B.* **33**, 2025). — Krystallmasse. Schmelzp.: 50°. Durch Entamidiren entsteht p-Dichlorbenzol (S. 25).

e) * ***3,4-Dichloranilin*** (*S. 315*). *B.* Die Acetylverbindung entsteht als Hauptproduct bei der Umlagerung des N-Chlorderivats vom Acet-m-Chloranilid (Spl. zu Bd. II, S. 363) in kaltem Eisessig (Chattaway, Orton, Hurtley, *Soc.* **77**, 801). — Kp_{15}: 145°. — $(C_6H_3Cl_2.NH_2)_2.H_2SO_4$. Sehr wenig löslich.

* Trichloranilin $C_6H_4NCl_3 = C_6H_2Cl_3.NH_2$ (*S. 315*). c) * ***2,4,6-Trichloranilin*** (*S. 315*). *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in 1 Thl. Anilin, gelöst in 10 Thln. CS_2 oder $CHCl_3$ (V. Meyer, Sudborough, *B.* **27**, 3151). Bei der Einwirkung von Chlorstickstoff-Benzollösung auf Anilin oder dessen Chlorhydrat (Hentschel, *B.* **30**, 2643, 2647). Bei der Oxydation von Trichlormethylanilin (S. 146) (H.). Durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Salzsäure auf Nitrosobenzol (S. 44), neben anderen Producten (Bamberger, Büsdorf, Szolayski, *B.* **32**, 218). Durch Erhitzen von 2,4,6-Tribromanilin (S. 141) mit conc. Salzsäure auf 200—240° (Wegscheider, *M.* **18**, 333). Bei der Darstellung von Tribrombenzoësäure aus der Diazoverbindung des 2,4,6-Tribromanilins als Nebenproduct (W., *M.* **18**, 217). — Giebt beim Einleiten von Salzsäure in die Benzollösung ein sehr unbeständiges Chlorhydrat (H.). Beim Erhitzen mit conc. Bromwasserstoffsäure auf 190—220° erfolgt theilweiser Ersatz von Chlor durch Brom neben höherer Substitution durch Halogen (W.). Reagirt nicht mit Chloral: Eibner, *A.* **302**, 370.

d) ***3,4,5-Trichloranilin.*** *B.* Durch Reduction von 3,4,5-Trichlor-1-Nitrobenzol — erhalten aus 3,5-Dichlor-4-Nitranilin (Hptw. Bd. II, S. 320)) durch Austausch von NH_2 gegen Cl — mit Sn + HCl (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 547 Anm.). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 100°.

* **Tetrachloranilin** $C_6H_3NCl_4 = C_6HCl_4.NH_2$ (*S. 315*). a) * ***2,3,4,5-Tetrachloranilin*** (*S. 315*). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit Salzsäure versetzte, eisessigsaure Lösung von m-Chloranilin (s. o.) (Z., SCH., *B.* **27**, 548).

b) * ***2,3,4,6-Tetrachloranilin*** (*S. 315*). *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{24}H_{13}N_2Cl_{19}$ (aus Dimethylanilin und NCl_3, s. S. 149) mit alkoholischem Kali (HENTSCHEL, *B.* **31**, 248).

* **Monobromanilin** $C_6H_6NBr = C_6H_4Br.NH_2$ (*S. 315—316*). a) * ***o-Bromanilin*** (*S. 315*). *B.* Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Phenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453), neben der p-Verbindung, 2,4-Dibromanilin und Anilin (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* **31**, 1504 Anm.). — *Darst.*: DOBBIE, MARSDEN, *Soc.* **73**, 254.

b) * ***m-Bromanilin*** (*S. 315*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216.

c) * ***p-Bromanilin*** (*S. 316*). *B.* S. d. o-Verbindung (BAMB., L., *B.* **31**, 1504 Anm.). Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Nitrosobenzol (S. 44), neben anderen Producten (BAMB., BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 218).

* **Dibromanilin** $C_6H_5NBr_2 = C_6H_3Br_2.NH_2$ (*S. 316*). a) * ***2,4-Dibromanilin*** (*S. 316*). *B.* Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Phenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) neben o- und p-Bromanilin, sowie Anilin (BAMB., L., *B.* **31** 1504 Anm.). Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Nitrosobenzol (S. 44), neben anderen Producten (BAMB., B., S., *B.* **32**, 218).

b) * ***2,5-(p)-Dibromanilin*** (*S. 316*). Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit überschüssigem Vitriolöl und $NaNO_2$ entsteht Tetrabromdiazoaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1562) (MELDOLA, ANDREWS, *P. Ch. S.* Nr. **152**).

d) * ***3,4-Dibromanilin*** (*S. 316*). *B.* Bei der Bromirung von m-Bromanilin (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 275). Das Acetylderivat entsteht, wenn man ein Gemisch aus 25 g Acet-m-Bromanilid (Hptw. Bd. II, S. 364), gelöst in 60 g warmem Eisessig, und 18,5 g Brom, gelöst in 30 ccm Eisessig, dem Sonnenlicht aussetzt (KÖRNER, *G.* **25** I, 96). — Schmelzp.: 80—81°. — $C_6H_5NBr_2.HCl$. Farblose Prismen. — $(C_6H_5NBr_2).H_2SO_4$. Farblose Tafeln. — Pikrat $C_6H_5NBr_2.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 149°.

* **Tribromanilin** $C_6H_4NBr_3 = C_6H_2Br_3.NH_2$ (*S. 316*). a) * ***3,4,5-Tribromanilin*** (*S. 316*). Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Durch Eliminirung der NH_2-Gruppe entsteht 1,2,3-Tribrombenzol (Hptw. Bd. II, S. 58) (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **20**, 179). — $C_6H_2Br_3.NH_2.HCl$. Weisse Nadeln. Durch Wasser theilweise hydrolysirt. Schwer löslich in Benzol. — $C_6H_2Br_3.NH_2.HBr$. Etwas weniger beständig als das Chlorhydrat. — $(C_6H_2Br_3.NH_2)_2.H_2SO_4$. Weisse Tafeln; ohne Zersetzung in heissem Wasser löslich bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure.

b) * ***2,4,6-Tribromanilin*** (*S. 316*). *B.* Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Nitrosobenzol (S. 44), neben anderen Producten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 218). — Wird durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200—240° überwiegend in 2,4,6-Trichloranilin (S. 140) verwandelt. Durch Kupferchlorür wird es hauptsächlich zu Di- und Mono-Substitutionsproducten und Anilin reducirt; nebenbei erfolgt in geringem Grade Austausch von Brom gegen Chlor (WEGSCHEIDER, *M.* **18**, 329). Bei 6-stdg. Erhitzen mit Zinn und Salzsäure entsteht 2,4-Dibromanilin (s. o.) (JACKSON, CALVERT, *Am.* **18**, 480).

S. 316, Z. 11 v. u. statt: „essigsaure" lies: „eisessigsaure".

c) ***2,3,5-Tribromanilin.*** *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (S. 52, Nr. 18c) durch Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 60). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°.

d) ***2,4,5-Tribromanilin.*** *B.* Aus 2,4,5-Tribromnitrobenzol (S. 52) mit Zinn und Salzsäure (J., GALLIVAN, *Am.* **18**, 247). Bei der Bromirung von m-Bromanilin (s. o.) (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 276). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (J., G.); 85—86° (W., V.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Giebt mit salpetriger Säure 1,2,4-Tribrombenzol (S. 30). — $C_6H_4NBr_3.HCl$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_6H_4NBr_3.HBr$. — $C_6H_4NBr_3.H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol.

* **Tetrabromanilin** $C_6H_3NBr_4 = C_6HBr_4.NH_2$ (*S. 317*). a) * ***2,3,4,6-Tetrabromanilin*** (*S. 317*). *Darst.*: CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 50.

b) ***2,3,4,5-Tetrabromanilin.*** *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (S. 52, Nr. 21b) durch Zinnchlorür und Salzsäure (CL., W., *J. pr.* [2] **56**, 55). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

c) ***2,3,5,6-Tetrabromanilin.*** *B.* Man trägt allmählich $SnCl_2$ in die Lösung von 2,3,5,6-Tetrabromnitrobenzol (S. 52) in conc. Salzsäure ein und erwärmt dann

6 Stunden lang auf 100° (Cl., *J. pr.* [2] **51**, 412). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Kann in conc. Salzsäure unter starkem Rühren diazotirt werden (Cl., W., *J. pr.* [2] **56**, 63).

*Pentabromanilin $C_6H_2NBr_5 = C_6Br_5.NH_2$ (*S. 317*). *B.* Durch Eintragen von mit überschüssigem Eisenpulver verriebenem Pentabromnitrobenzol (S. 52) in 100 Thle. heissen Eisessigs (Jacobson, Löb, *B.* **33**, 705). — Sintert bei 254°; schmilzt bei 261—262° (corr.) unter geringer Dunkelfärbung (J., L., *B.* **33**, 703 Anm.).

*Chlorbromanilin $C_6H_5NClBr = C_6H_3ClBr.NH_2$ (*S. 317*). a) * ***2-Chlor-4-Bromanilin*** (*S. 317*). Schmelzp.: 73° (Chattaway, Orton, *B.* **33**, 2398).

c) ***3-Chlor-4-Bromanilin.*** *B.* Durch Bromirung von m-Chloranilin (S. 140) (Wheeler, Valentine, *Am.* **22**, 272). — 4- und 6-seitige farblose Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 67—68°. — $C_6H_5NClBr.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_5NClBr)H_2SO_4$. Tafeln. — Pikrat $C_6H_5NClBr.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 141°.

d) ***4-Chlor-2-Bromanilin.*** *B.* Durch Verseifen der Acetylverbindung (Spl. zu Bd. II, S. 364) mit Schwefelsäure und Alkohol (Ch., O., *B.* **33**, 2397). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 69°. Kp_{20}: 127°.

e) ***4-Chlor-3-Bromanilin.*** *B.* Durch Reduction des 4-Chlor-3-Bromnitrobenzols (S. 53) (Wh., V., *Am.* **22**, 274). — Farblose Tafeln. Schmelzp.: 78°.

*Chlordibromanilin $C_6H_4NClBr_2 = C_6H_2ClBr_2.NH_2$ (*S. 317*). c) ***3-Chlor-4,6-Dibromanilin.*** *B.* Aus m-Chloranilin (S. 140) durch Bromirung (Wh., V., *Am.* **22**, 274). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 79—80°.

4-Brom-3-Jodanilin $C_6H_5NBrJ = C_6H_3BrJ.NH_2$. *B.* Durch Bromirung von m-Jodanilin (Hptw. Bd. II, S. 317) (Wh., V., *Am.* **22**, 278). Aus 2-Brom-5-Nitranilin (S. 144) durch Diazotirung, Behandlung mit KJ und Reduction (Wh., V.). — Farblose Tafeln. Schmelzp.: 77°. — $C_6H_5NBrJ.HCl$. Nadeln. — $(C_6H_5NBrJ)_2H_2SO_4$. Tafeln. — Pikrat $C_6H_5NBrJ.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 158—159°.

2,4-Dibrom-5-Jodanilin $C_6H_4NBr_2J = C_6H_2Br_2J.NH_2$. *B.* Durch Bromirung von m-Jodanilin (Wh., V., *Am.* **22**, 279). — Prismen. Schmelzp.: 81°.

2,4,6-Tribrom-3-Jodanilin $C_6H_3NBr_3J = C_6HBr_3J.NH_2$. *B.* Durch Bromirung von m-Jodanilin (Wh., V., *Am.* **22**, 279). — Farblose Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 115—116°.

*p-Nitrosoanilin $C_6H_6ON_2 = NO.C_6H_4.NH_2$ (*S. 318*). *B.* Bei $^3/_4$-stdg. {Digeriren auf dem Wasserbade von 1 Thl. Nitrosophenol mit 5 Thln. NH_4Cl, 10 Thln. Ammonacetat und etwas Ammoncarbonat (O. Fischer, Hepp, *B.* **20**, 2475; **21**, 684)}. Man giesst die Schmelze in Wasser, löst den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure und fällt durch NH_3 (O. F., *A.* **286**, 151). — Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit salpetriger Säure entsteht p-Aminodiazobenzolchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1526) und dann Tetrazobenzolchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1528). Mit Orcin entsteht Orcirufamin (s. Hptw. Bd. II, S. 965). — $(C_6H_6ON_2)_2.H_2SO_4$. Prismen. — Oxalat $(C_6H_6ON_2).C_2H_2O_4$. Grünliche Kryställchen (aus Alkohol). — Pikrat $C_6H_6ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Bräunliche Krystallmasse.

*Nitranilin $C_6H_6O_2N_2 = C_6H_4(NO_2).NH_2$ (*S. 318—319*). Die Nitraniline werden von unterchlorigsauren Salzen zu den entsprechenden Dinitroazobenzolen oxydirt (Meigen, Normann, *B.* **33**, 2715). Verwendung für Rhodaminfarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 88 675; *Frdl.* **IV**, 244).

a) * ***o-Nitranilin*** (*S. 318*). *B.* Beim Erwärmen von o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 553) mit Na_2O_2-Lösung (O. Fischer, Trost, *B.* **26**, 3084). — *Darst.* Man erhitzt 15 g o-Dinitrobenzol (S. 48) mit 35 ccm einer Lösung (von 18%) von NH_3 in Holzgeist 8 Stunden lang auf 100° (Lobry de Bruyn, *R.* **13**, 131). Man tröpfelt (1 Mol.-Gew.) Salpetersäure (1 Vol.), vermischt mit (1 Vol.) Vitriolöl, in die im Kältegemisch befindliche Lösung von (1 Mol.-Gew.) Anilin (1 Thl.) in (7 Thln.) Vitriolöl. Man giesst auf Eis und giesst Eiswasser hinzu, so lange noch o-Nitranilin ausfällt. Das Filtrat davon wird mit gepulverter Soda versetzt, wobei zunächst nur gelbbraunes p-Nitranilin ausfällt und zuletzt wenig gelbes m-Nitranilin (Nietzki, Benckiser, *B.* **18**, 295; Pinnow, Müller, *B.* **22**, 150; Bruns, *B.* **28**, 1954). Man führt Oxanilid (Hptw. Bd. II, S. 409) durch Erwärmen auf gegen 100° mit der sechsfachen Menge Schwefelsäure von 66° Bé. in Oxaniliddisulfosäure über, wandelt diese durch allmählichen Zusatz eines Gemisches von Salpetersäure (D: 1,44) + der gleichen Menge Schwefelsäure zu der auf 40—50° abgekühlten Sulfurirungsmasse in Dinitrooxaniliddisulfosäure um und spaltet letztere, indem man zur Reactionsmasse so viel Wasser setzt, dass die Flüssigkeit bei 120—150° kocht, und dann einige Stunden unter Rückfluss sieden lässt (Wülfing, D.R.P. 65 212, 66 060; *Frdl.* **III**, 44, 45). — Zur *Darst.* vgl. auch: Pokorný, *C.* **1894** II, 556; Weida, *Am.* **19**, 547. — 1 L. Wasser löst bei 25° 1,256 g. Dissociationsconstante k: $0{,}015.10^{-12}$ (Löwenherz, *Ph. Ch.* **25**, 407). Kryosko-

pisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 452; GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] 8 II, 61. Giebt bei der elektrolytischen Reduction o-Phenylendiamin (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 339), desgleichen beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser.

b) * ***m-Nitranilin*** (*S. 318*). *B.* Beim Erwärmen von m-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 568) mit Na_2O_2-Lösung (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3084). Bei der Reduction von m-Dinitrobenzol (S. 49) mit Fe + 30%ig. Salzsäure oder Schwefelsäure in Gegenwart von wenig Wasser (WÜLFING, D.R.P. 67018; *Frdl.* **III**, 47). — 1 L. Wasser löst bei 24,2° 1,205 g (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 413). Dissociationsconstante k: (4,2 bis 5,3).10^{-12} (L., *Ph. Ch.* **25**, 405). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 452; GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] 8 II, 61. Giebt bei der elektrolytischen Reduction in einer durch Salze organischer Säuren leitend gemachten Kathodenflüssigkeit m-Azoanilin (Hptw. Bd. IV, S. 1360) (WÜLFING, D.R.P. 108427); *C.* **1900** I, 1175). Wird in heisser, alkalischer Lösung von Zinkstaub zu m-Azoxyanilin (Hptw. Bd. IV, S. 1337) reducirt (POIRRIER, ROSENSTIEHL, D.R.P. 44045; *Frdl.* **II**, 436). Ueber Azofarbstoffe aus diazotirtem Nitranilin: vgl. LEONHARD & Co., D.R.P. 37021; *Frdl.* **I**, 533.

c) * ***p-Nitranilin*** (*S. 318—319*). *B.* Beim Erwärmen von p-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 579) mit Na_2O_2-Lösung (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3084). Bei der Oxydation von p-Nitrosoanilin (s. o.) mit $KMnO_4$ (O. F., *A.* **286**, 154). — *Darst.* Durch Nitrirung von in conc. Schwefelsäure gelöstem Benzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 29) mit einem Gemisch gleicher Theile Salpetersäure und conc. Schwefelsäure bei 5—10° und Einfliessenlassen des Reactionsproducts in Wasser (BAYER & Co., D.R.P. 72173; *Frdl.* **III**, 48). — Kryoskopisches Verhalten: GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] 8 II, 61. Dissociationsconstante k: (1,1 bis 1,3).10^{-12} (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 405). Oxydation mit unterchlorigsauren Salzen: BAYER & Co., D.R.P. 83525; *Frdl.* **IV**, 1017. Giebt bei der elektrolytischen Reduction p-Phenylendiamin (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 339), desgleichen beim Kochen mit Zinkstaub + Wasser. Bei Einwirkung von N_2O_5 in CCl_4-Lösung auf p-Nitranilin entsteht ausser Dinitrodiazoaminobenzol p-Nitrodiazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1529) (HOFF, *A.* **311**, 97). Ueber Azofarbstoffe aus diazotirtem p-Nitranilin vgl.: D.R.P. 6715, 36757, 45787, 83098, 84145, 86814, 90010; *Frdl.* **I**, 531, 532; **II**, 310; **IV**, 693, 1012 bis 1015. Verwendung zur Darstellung von Aminoazofarbstoffen durch folgeweise Diazotirung, Kuppelung und alkalische Reduction: Höchster Farbw., D.R.P. 708885; *Frdl.* **III**, 598.

Nachweis von m-Nitranilin im p-Nitranilin: LIEBMANN, *C.* **1897** II, 228.

Phenylnitroamin $C_6H_5.NH.NO_2$ s. *Diazobenzolsäure Bd. IV, S. 1528 u. Spl. dazu.*

Dinitranilin** $C_6H_5O_4N_3 = C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ (*S. 319*). a) * ***2,6-Dinitranilin (*S. 319*). *B.* Aus o-Nitrodiazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1529) und Salzsäure in ätherischer Lösung (HOFF, *A.* **311**, 108). — Schmelzp.: 138°. Zeigt weder die für Dinitraniline charakteristische Rothfärbung mit alkoholischer Kalilauge, noch giebt es nach der Reduction Eurhodinreaction gegenüber Phenanthrenchinon. Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff (Höchster Farbw., D.R.P. 102530; *C.* **1899** I, 1259).

b) * ***2,4-Dinitranilin*** (*S. 319*). *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-1,3 Dinitrobenzol (S. 50) mit Acetamid auf 200—210° (KYM, *B.* **32**, 3539). Bei der Umlagerung von o- oder p-Nitrodiazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1529) (BAMBERGER, DIETRICH, VOSS, *B.* **30**, 1253). — Schmelzp.: 176°. Bei der Reduction mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ entstehen 4-Nitro-1,2-Phenylendiamin und 2-Nitro-1,4-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 554, 580). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien auf höhere Temperaturen entsteht ein schwarzer, direct färbender Baumwollfarbstoff (Höchster Farbw., D.R.P. 102530; *C.* **1899** I, 1259). Verwendung für Azofarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 86071, 87617; *Frdl.* **IV**, 719, 720.

o-, m- und p-Nitrophenylnitramin $C_6H_4(NO_2).NH.NO_2$ *s. Nitrodiazobenzolsäuren, Hptw. Bd. IV, S. 1529.*

* **2,4,6-Trinitranilin, Pikramid** $C_6H_4O_6N_4 = (NO_2)_3C_6H_2.NH_2$ (*S. 319*). *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf in warmem Alkohol gelöstes Nitrosomethylpikramid (S. 147) (BAMBERGER, J. MÜLLER, *B.* **33**, 107). — Wird von $SnCl_2$ + HCl bei vorsichtiger Reduction in 1,2,3,5-Tetraminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1243) von Schwefelammon in 3,5-Dinitro-o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 554) und weiter in 1,2,3-Triamino-5-Nitrobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1121) verwandelt (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* **30**, 539).

* **Chlornitranilin** $C_6H_5O_2N_2Cl = C_6H_4Cl(NO_2).NH_2$ (*S. 320*). 1) * Derivate des o-Chloranilins (*S. 320*). a) * ***2-Chlor-5-Nitroanilin*** (*S. 320*). *B.* Durch Zufügen der berechneten Menge Salpetersäure, gelöst in überschüssiger Schwefelsäure, zu einer eiskalten Lösung von o-Chloranilin (S. 140) in seinem zehnfachen Gewicht Schwefelsäure (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3062).

b) * ***2-Chlor-4-Nitranilin*** (*S. 320*). *B.* Durch Einwirkung von 2 At.-Gew. Chlor auf 1 Mol.-Gew. p-Nitranilin in conc. salzsaurer Lösung unter Kühlung (CASSELLA & Co.,

D.R.P. 109 189; *C.* **1900** II, 360). — Schmelzp.: 105°. Verwendung für Azofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 112 281, 114 810; *C.* **1900** II, 698, 1142.

3) *Derivate des p-Chloranilins (*S. 320*). a) ***4-Chlor-2-Nitranilin*** (*S. 320*). *B.* Bei der Umlagerung von p-Chlordiazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1529) (BAMBERGER, STINGELIN, *B.* 30, 1261). Durch Erwärmen von o-Nitrophenylacetylstickstoffchlorid (Spl. zu Bd. II, S. 365) mit sehr verdünnten Säuren (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3059). — Schmelzp.: 115°.

b) ***4-Chlor-3-Nitranilin*** (*S. 320*). Gelbe, abgeflachte Prismen von 5—6 cm Länge aus Wasser. Schmelzp.: 103° (CH., O., E., *B.* **33**, 3062).

p-Chlorphenylnitramin $C_6H_4Cl.NH.NO_2$, *s. Chlordiazobenzolsäure Hptw. Bd. IV, S. 1529.*

*Chlordinitranilin $C_6H_4O_4N_3Cl = C_6H_2Cl(NO_2)_2.NH_2$ (*S. 320*). a) ***4-Chlor-2,6-Dinitranilin*** (*S. 320*). *B.* Bei der Isomerisation von 4-Chlor-2-Nitrodiazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1530) (B., ST., *B.* 30, 1252).

b) ***3-Chlor-4-6-Dinitranilin.*** *B.* Aus 4,6-Dichlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 51) und alkoholischem Ammoniak beim Erwärmen auf dem Wasserbad (NIETZKI, SCHEDLER, *B.* **30**, 1666). — Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 174°. Giebt bei der Reduction mit $SnCl_2$ 1,2,4-Triamino-5-Chlorbenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1121).

*Bromnitranilin $C_6H_5O_2N_2Br = C_6H_3Br(NO_2).NH_2$ (*S. 321*). b) ***3-Brom-6-Nitranilin*** (*S. 321*). Wird durch 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig-Lösung in 4,5,6-Tribrom-2-Nitranilin (s. u.) verwandelt (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 54).

c) ***3-Brom-4-Nitranilin*** (*S. 321*). Wird durch 2 Mol.-Gew. Brom in 2,3,6-Tribrom-4-Nitranilin (s. u.) verwandelt (CL., W., *J. pr.* [2] **56**, 54).

d) ***4-Brom-2-Nitranilin*** (*S. 321*). *B.* Bei der Umlagerung von p-Bromdiazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1529) (BAMBERGER, STIEGELMANN, *B.* **30**, 1260). Durch Erwärmen des N-Bromderivats vom Acet-o-Nitranilid (Spl. zu Bd. II, S. 365) mit angesäuertem Wasser (CH., O., E., *B.* **33**, 3059).

e) ***4-Brom-3-Nitranilin*** (*S. 321*). *B.* Das Acetylderivat entsteht beim Erwärmen von Acet-m-Nitraniliddibromid mit Wasser (WHEELER, *Am.* **17**, 616). — Salze: WH. — $C_6H_5O_2N_2Br.HCl$. Sehr lange Nadeln. — $(C_6H_5O_2N_2Br)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln.

f) ***2-Brom-6-Nitranilin.*** *B.* Aus dem Methyläther des 2-Brom-6-Nitrophenols (Spl. zu Bd. II, S. 697) und alkoholischem Ammoniak bei 120° (7 Stunden) (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **73**, 686). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 73—74°.

g) ***2-Brom-5-Nitranilin.*** *B.* Das Hydrobromid scheidet sich aus beim Eintröpfeln von Brom in eine eisessigsaure Lösung von m-Nitranilin (S. 143) (WHEELER, *Am.* **17**, 699). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol, schwer in Ligroïn. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmeckt sehr süss. — $C_6H_5O_2N_2Br.HCl$. Schuppen. Schmelzp.: ca. 200° (unter Zersetzung). — $(C_6H_5O_2N_2Br)_2.H_2SO_4$. Sehr dünne Tafeln.

p-Bromphenylnitramin $C_6H_4Br.NH.NO_2$ *s. Bromdiazobenzolsäure Hptw. Bd. IV, S. 1529.*

*Bromdinitranilin $C_6H_4O_4N_3Br = C_6H_2Br(NO_2)_2.NH_2$ (*S. 321*). c) ***4-Brom-2,6-Dinitranilin*** (*S. 321*). *B.* Durch Kochen von 4-Brom-2,6-Dinitroanisol (Spl. zu Bd. II, S. 698) mit alkoholischem Ammoniak (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **73**, 688).

*Dibromnitranilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = C_6H_2Br_2(NO_2).NH_2$ (*S. 321—322*). b) ***2,4-Dibrom-6-Nitranilin*** (*S. 322*). Kann sowohl in reinem Schwefelsäurehydrat, als auch in conc. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (unter Rühren) diazotirt werden (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 58).

c) ***2,6-Dibrom-4-Nitranilin*** (*S. 322*). *B.* Aus p-Nitroanilin (S. 143) durch 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig-Lösung (CL., W., *J. pr.* [2] **56**, 61). — Schmelzp.: 202°.

*Tribromnitranilin $C_6H_3O_2N_2Br_3 = C_6HBr_3(NO_2).NH_2$ (*S. 322*). b) ***2,4,6-Tribrom-3-Nitranilin*** (Schmelzp.: 214—215°) *von Remmers ist zu streichen, vgl. Bentley, Am.* ***20***, *472.*

c) ***4,5,6-Tribrom-2-Nitranilin*** (*S. 322*). *B.* Aus 3-Brom-6-Nitranilin (s. o.) durch 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig-Lösung (CL., W., *J. pr.* [2] **56**, 54).

d) ***2,3,6-Tribrom-4-Nitranilin.*** *B.* Aus 3-Brom-4-Nitranilin (s. o.) und 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig-Lösung (CL., W., *J. pr.* [2] **56**, 54). — Schmelzp.: 131°.

e) ***3,4,5-Tribrom-2-Nitranilin.*** *B.* Aus der Acetylverbindung (Spl. zu Bd. II, S. 366) durch Kochen mit Natronlauge (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **20**, 184). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser. Giebt beim Kochen mit Nitrit und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung ein Phenol.

f) ***2,4,5-Tribrom-6(?)-Nitranilin.*** *B.* Aus seiner Acetylverbindung (Spl. zu Bd. II, S. 366) durch Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,44) (J., G., *Am.* **20**, 187). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 130°. Löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser.

*Chlorbromnitranilin $C_6H_4O_2N_2ClBr = C_6H_2ClBr(NO_2).NH_2$ (*S. 322*). b) ***3-Chlor-4-Brom-6-Nitranilin.*** *B.* Das Acetylderivat entsteht durch Nitrirung von Acet-3-Chlor-4-Bromanilid (S. 173), daraus die freie Base durch alkoholische Salzsäure (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 273). — Gelbe, nadelförmige Prismen. Schmelzp.: 202—203°.

3-Chlor-4-Brom-2,6-Dinitranilin $C_6H_3O_4N_3ClBr = C_6HClBr(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Aus 3-Chlor-4-Bromanilin (S. 142) durch Salpetersäure (WH., V., *Am.* **22**, 273). — Dunkelgelbe Prismen. Schmelzp.: 169—170°.

2-Chlor-6-Jod-4-Nitranilin $C_6H_4O_2N_2ClJ = C_6H_2ClJ(NO_2).NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Lösung von 2-Jod-4-Nitranilin (Hptw. Bd. II, S. 322) (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **59**, 203). — Goldglänzende Lamellen aus Eisessig und Alkohol. Schmelzp.: 195°.

*Anilinderivate, entstanden durch Einführung von Kohlenwasserstoffradicalen in die Aminogruppe (*S. 322—345*). Aromatische Amine können durch Behandlung mit Alkylestern aromatischer Sulfosäuren *alkylirt* werden, z. B.: $C_6H_5.NH_2 + C_2H_5.O.SO_2.C_6H_4.CH_3 = C_6H_5.NH.C_2H_5 + OH.SO_2.C_6H_4.CH_3$ (Höchster Farbw., D.R.P. 112177; *C.* **1900** II, 701). Ueber den Einfluss chemisch indifferenter Lösungsmittel auf die Reactionsgeschwindigkeit zwischen aromatischen Aminen und Alkylbromiden: MENSCHUTKIN, *Ж.* **32**, 46; *C.* **1900** I, 1071. — *Secundäre Basen* (*Diarylamine*) lassen sich darstellen durch Erhitzen von primären Basen mit Halogenderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe und Natronkalk auf 360—380° $C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.Br + NaOH = (C_6H_5)_2NH + NaBr + H_2O$ (MERZ, PASCHKOWEZKY, *J. pr.* [2] **48**, 454).

Nitroso- und Nitro-Derivate der secundären Basen. {Bleibt . . . . alkoholischer Salzsäure . . . ., ..., ... p-Stellung zum Stickstoff (O. FISCHER, HEPP, *B.* . . . **20**, 1247;} vgl. auch D.R.P. 40379; *Frdl.* **I**, 339; {IKUTA . . . . }. — Ueber gleichzeitige Nitrosirung und Nitrirung secundärer aromatischer Amine durch salpetrige Säure vgl.: STÖRMER, *B.* **31**, 2523.

Tertiäre Basen. Erhitzt man die Hydrobromide der primären Basen (1 Mol.-Gew.) mit Alkoholen (1 Mol.-Gew. nebst 10% Ueberschuss) 8—10 Stunden lang auf 145—150° bezw. die Jodhydrate auf 125—130°, so entstehen fast ausschliesslich die tertiären Basen (STÄDEL, D.R.P. 21241; *Frdl.* **I**, 21). Tertiäre aromatische Amine entstehen durch Erhitzen der Salze quaternärer Ammoniumbasen mit Ammoniak auf 110—140° (PINNOW, *B.* **32**, 1401).

Tertiäre aromatische Amine werden von *Wasserstoffsuperoxyd* zu *Dialkylanilinoxyden*, RR′R″N:O, oxydirt (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 342).

Die *orthosubstituirten Dialkylaniline* (mit unbesetzter p-Stellung) reagiren im Gegensatz zum Dimethylanilin und seinen Metaderivaten weder mit salpetriger Säure noch mit Aldehyden. Auch mit Diazoverbindungen combiniren sie sich nur bei Anwendung sehr combinationsfähiger Diazoverbindungen und starker Concentration (FRIEDLÄNDER, *M.* **19**, 629).

Darstellung *quaternärer Ammoniumjodide:* Das primäre Amin wird 20 Stunden lang mit 3½ Mol.-Gew. Methyljodid, 3½ Mol.-Gew. Soda und der 25-fachen Gewichtsmenge Wasser gekocht; das entstehende Basengemisch wird ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers mit 1,1 Thl. Methyljodid und 0,3 Thln. MgO im Rohr 20 Stunden lang auf 100° erhitzt (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1968). Zwei zur Aminogruppe benachbarte Methylgruppen verhindern die Bildung *quaternärer Ammoniumjodide*; stehen kohlenstoffreichere Gruppen in einer der beiden o-Stellungen zur Aminogruppe, so kann schon die Bildung der secundären und tertiären Amine erschwert bezw. ganz verhindert werden (E. F., W., *B.* **33**, 347, 1967; vgl. FRIELDLÄNDER, *M.* **19**, 645; EFFRONT, *B.* **17**, 2317; PINNOW, *B.* **32**, 1401). Verhalten der tertiären aromatischen Amine bei der Addition verschiedener Alkylhaloide: s. WEDEKIND, *B.* **32**, 511.

Bestimmung der Alkylaniline: REVERDIN, DE LA HARPE, *Fr.* **29**, 213; **30**, 629; **32**, 108; VAUBEL, *Fr.* **33**, 94.

*Methylanilin $C_7H_9N = C_6H_5.NH(CH_3)$ (*S. 324—325*). *B.* Aus Anilin und Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. 331) in Aether (ULLMANN, WENNER, *B.* **33**, 2476). Neben Anilin, bei der Reduction des Methylen-N,N-Diphenylhydroxylamins (Spl. zu Bd. II, S. 453) mit Al-Amalgam und Wasser (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **33**, 957). Beim Diazotiren von o-Aminodimethylanilin (Spl. zu Bd. IV, S. 555), neben Formaldehyd, Stickstoff und Farbstoffen (B., T., *B.* **32**, 1906). — *Darst.* Durch Reduction des primären öligen Condensationsproducts aus Anilin und (rohem) Formaldehyd mit Zinkstaub und Alkali (GEIGY & Co., D.R.P. 75854; *Frdl.* **III**, 22). — Unter —80° glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp_{760}: 193,8°. D^{20}_4: 0,98912. Dispersion, Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 606, 646. — Kp: 195,5° (i. D.). D^4_4: 0,9993. D^{15}_{15}: 0,9912. D^{25}_{25}: 0,9854. Magnetisches Drehungsvermögen: 19,62 bei 15,7° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). Brechungsver-

mögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 542. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. — Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 780. Beim andauernden Einleiten von salpetriger Säure in die stark gekühlte wässerige Suspension geht das sich zunächst bildende Nitrosamin in p-Nitronitrosomethylanilin (S. 147, Z. 5 v. o.) über; letzteres bildet sich auch beim Einleiten von N_2O_4 in die eisgekühlte, absolut ätherische Methylanilinlösung (STÖRMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2528). Beim Einleiten von NOCl in die ätherische Lösung entsteht Methylphenylnitrosamin (TILDEN, MILLAR, B., **29** Ref., 659). Einwirkung von Chlorstickstoff: HENTSCHEL, *B.* **30**, 2645. — $C_7H_9N.HCl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in absolute ätherische Lösungen von Methylanilin unter Kühlung (SCHOLL, ESCALES, *B.* **30**, 3134), oder in Benzollösung (B., MENSCHUTKIN, *Ж.* **30**, 252; *C.* **1898** II, 479). Nädelchen aus $CHCl_3$ + Aether. Schmelzp.: 121—122°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — $C_7H_9N.HBr$. *B.* Bei der Einwirkung von Bromcyan (Spl. Bd. I, S. 800) auf Monomethylanilin in Aether, neben Methylphenylcyanamid (Spl. zu Bd. II, S. 451) (SCH., NÖRR, *B.* **33**, 1553). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether; sehr hygroskopisch (SCH., N.). Nicht zerfliessliche Krystalle. Schmelzp.: 98° (M.), 99° (BISCHOFF, *B.* **30**, 3174). Unlöslich in Benzol. — HJ-Salz. Nicht zerfliessliche Krystalle. Schmelzp.: 124°. Unlöslich in Benzol.

*Chlormethylanilin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl.NH(CH_3)$ (*S. 325*). a) ***p-Chlormethylanilin*** (*S. 325*). *B.* Beim Methyliren von p-Chloranilin (S. 140) (STÖRMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2532). — Oel. Kp_{764}: 239—240°. $D^{11,5}$: 1,169. Beim 14-stdg. Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte alkoholische Lösung entstehen 4-Chlor-2,6-Dinitronitrosomethylanilin und 4-Chlor-2-Nitromethylanilin (S. 147—148).

b) ***o-Chlormethylanilin.*** *B.* Beim Methyliren von o-Chloranilin (S. 140) (ST., H., *B.* **31**, 2531). — Schwach bräunliche Flüssigkeit. Kp_{764}: 215—216° (corr.). $D^{11,5}$: 1,1735 (ST., H.). Kp:214° (FRIEDLÄNDER, DINESMANN, *M.* **19**, 638). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte alkoholische Lösung entsteht 2-Chlor-4-Nitronitrosomethylanilin (S. 147).

c) ***m-Chlormethylanilin.*** *B.* Beim Methyliren von m-Chloranilin (S. 140) (ST., H., *B.* **31**, 2531). — Kp_{764}: 234,5—235,5°. $D^{11,5}$: 1,174. Beim 2-tägigen Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte alkoholische Lösung entsteht 3-Chlor-4(?)-Nitronitrosomethylanilin (S. 148).

2,4,6(?)-Trichlormethylanilin $C_7H_6NCl_3 = C_6H_2Cl_3.NH.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Methylanilin in 1—2%iger Benzollösung (HENTSCHEL, *B.* **30**, 2645). Durch Einwirkung von Chlor auf Methylanilin in Benzollösung (H.). Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf die aus Dimethylanilin und Chlorstickstoff entstehende Verbindung $C_{24}H_{13}N_2Cl_{19}$ (H., *B.* **31**, 249). — Schmelzp.: 28,5°. Kp: 260°. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 Trichloranilin; bei Anwendung von mehr Chromsäure Hexachlorazobenzol (dicke, rubinrothe Prismen) und Hexachlorazoxybenzol (fleischfarbige Nadeln). — Chlorhydrat. Schief abgestutzte Prismen. Wird von Wasser zerlegt, ist jedoch gegen Alkohol beständig. — $(C_7H_6NCl_3.HCl)_2.PtCl_4$. Honiggelbe, derbe Krystalle. Zersetzbar durch Wasser, beständig gegen Alkohol.

*Nitrosomethylanilin $C_7H_8ON_2$. a) ****Methylphenylnitrosamin*** $C_6H_5.N(NO).CH_3$ (*S. 325*). *B.* Durch Kochen von Nitrosophenylglycin (Hptw. Bd. II, S. 428) mit Wasser, unter Entwickelung von CO_2 (O. FISCHER, *B.* **32**, 249). Aus Dimethylanilin (S. 148) durch Einwirkung von Phenylnitrocarbinol (vgl. Spl. zu Bd. II, S. 1048 bei Benzylalkohol) (COHEN, CALVERT, *Soc.* **73**, 164). — Beim Schmelzen mit Kali entstehen Isodiazobenzolkalium (Hptw. Bd. IV, S. 1518), wenig Methylanilin und Kaliumnitrit (BAMBERGER, *B.* **27**, 1181). *Die im Hptw. S. 325, Z. 17—14 v. u. über die Natronverbindung $C_7H_8ON_2$ + NaOH enthaltenen Angaben* {$C_7H_8ON_2$ + NaOH . . . .} *beziehen sich auf Methyl-p-Nitrosoanilin und sind daher hier zu streichen.*

b) ****Methyl-p-Nitrosoanilin*** $NO.C_6H_4.NH(CH_3)$ (*S. 325*). Schmelzp.: 114,5° bis 115° (B., *B.* **27**, 373). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 53. — $C_7H_8ON_2$ + NaOH. *Darst.* Man versetzt eine conc. alkoholische Lösung von Methyl-p-Nitrosoanilin mit (1 Mol.-Gew.) alkoholischer Natronlauge und fügt Aether hinzu (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 1252). Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser sofort in seine Bestandtheile zerlegt.

*Chlornitrosomethylanilin $C_7H_7ON_2Cl = ClC_6H_4.N(NO).CH_3$ (*S. 326*). b) ***o-Chlor-Nitrosomethylanilin.*** Flüssig. D^{15}: 1,266 (STÖRMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2531).

*Nitromethylanilin $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_4(NO_2).NH(CH_3)$ (*S. 326*). a) ****o-Derivat*** (*S. 326*). *B.* Durch Methylirung von o-Nitranilin (S. 142) (BAMBERGER, *B.* **27**, 378; FRIEDLÄNDER, DINESMANN, *M.* **19**, 635). — Rothe Nadeln mit bläulich violettem Reflex (aus Ligroïn). Schmelzp.: 35—36° (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. — Sulfat. In absolutem Alkohol leicht löslich.

c) ***p-Derivat*** (*S. 326*). *B.* Bei 1—1¼-stdg. Erhitzen auf 95° von 3,5 g 4-Nitranilin (S. 143) mit 4 g CH_3J und 25 ccm Holzgeist (B., *B.* **27**, 379). — Braungelbe Prismen mit violettem Reflex (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151° (B.). Schwer löslich in Ligroïn.

*Nitrosoderivat $C_7H_7O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.N(NO).CH_3$ (*S. 326*). *B.* Durch etwa 2-stdg. Einleiten von salpetriger Säure in die stark gekühlte, wässerige Suspension oder alkoholische Lösung von Methylanilin (Störmer, Hoffmann, *B.* **31**, 2528). Beim Einleiten von N_2O_4 in eine eisgekühlte, absolut-ätherische Methylanilinlösung (St., H.). Durch Einwirkung salpetriger Säure auf p-Nitromethylacetanilid (S. 175) (St., H.). — Schmelzp.: 101° bis 102° (Bamberger, *B.* **27**, 370). Die Nitrosogruppe haftet, im Gegensatz zum 2,4,6-Trinitro- und 2,4-Dinitrophenylmethylnitrosamin, sehr fest; bei 4-stdg. Kochen mit α-Naphtylamin in Amylalkohol entstehen p-Nitromethylanilin (s. o.) und Aminoazonaphtalin (B., Müller, *B.* **33**, 112). Wird von Alkalien in p-Nitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 681) und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) zerlegt (Nölting, *B.* **33**, 101 Anm.). Alkoholisches Schwefelammon führt in p-Nitromethylanilin über (Pinnow, Oesterreich, *B.* **31**, 2928). Liefert beim Kochen mit rauchender Salzsäure p-Nitromethylanilin, mit Salpetersäure 2,4-Dinitromethylanilin (s. u.). Wird von Oxydationsmitteln nicht verändert.

*Dinitromethylanilin $C_7H_7O_4N_3 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(CH_3)$ (*S. 326*). a) ****2,4-Derivat*** (*S. 326*). *B.* Aus dem N-Methylester der p-Nitrodiazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1530, Z. 1 v. o.) durch Umlagerung (Bamberger, Dietrich, *B.* **30**, 1254). Desgleichen — aber neben 2,6-Dinitromethylanilin (s. u.) — durch Umlagerung aus dem N-Methylester der o-Nitrodiazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1529) (B., Voss, *B.* **30**, 1257). Durch Kochen von p-Nitronitrosomethylanilin (s. o.) mit Salpetersäure (1 Thl. conc. Säure + 2 Thle. Wasser) in nahezu quantitativer Ausbeute (Störmer, Hoffmann, *B.* **31**, 2529). Durch Kochen von Methylanilin mit Salpetersäure der D: 1,05—1,15 (B., M., *B.* **33**, 111). Aus seinem Nitrosoderivat (s. u.) durch Kochen mit Benzol oder Alkohol (B., M.). — Schmelzp.: 176—177° (corr.) (St., H.). Bei der Reduction mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ entstehen 4-Nitro-2-Aminomethylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 555) und 3-Nitro-1-Amino-4-Methylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 581).

Nitrosoderivat $C_7H_6O_5N_4 = (NO_2)_2C_6H_3.N(CH_3).NO$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 2,4-Dinitromethylanilin (B., M., *B.* **33**, 111; St., H., *B.* **31**, 2530). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 83—85° (B., M.), 85—86° (St., H.). Ziemlich schwer löslich in Aether, sehr wenig in Ligroïn, sonst leicht löslich. Beim Aufbewahren nicht absolut reiner Präparate wird salpetrige Säure abgegeben unter Rückbildung von Dinitromethylanilin. Die Nitrosogruppe ist leicht, z. B. durch heissen Eisessig, abspaltbar (St., H.). Bei Einwirkung von α-Naphtylamin in Alkohol entsteht Aminoazonaphtalin und Dinitromethylanilin (B., M.).

c) ***2,6-Derivat.*** *B.* Neben 2,4-Dinitromethylanilin bei der Umlagerung des N-o-Nitrodiazobenzolsäuremethylesters (Hptw. Bd. IV, S. 1529) durch Säuren (Bamberger, Voss, *B.* **30**, 1257). — Schmelzp.: 106°.

*2,4,6-Trinitromethylanilin, Methylpikramid $C_7H_6O_6N_4 = (NO_2)_3C_6H_2.NH.CH_3$ (*S. 326*). *B.* Durch Erwärmen seines Nitrosoderivats (s. u.) auf 70—80° (Bamberger, Müller, *B.* **33**, 108).

Nitrosoderivat $C_7H_5O_7N_5 = (NO_2)_3C_6H_2.N(NO).CH_3$. *B.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Suspension von Methylpikramid in Eisessig, bis die Flüssigkeit tief smaragdgrün gefärbt erscheint (B., M., *B.* **33**, 103). — Hellgelbe, rhombische Blättchen oder Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 106,5°. Schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroïn, sonst ziemlich leicht löslich. Aetzalkalien färben die alkoholische und langsamer auch die wässerige Lösung blutroth. Bei der Einwirkung von Aminen entstehen zunächst Additionsproducte, welche leicht unter Bildung von Pikrylaminen und unter Stickstoffentwickelung zerfallen.

Chlornitromethylanilin $C_7H_7O_2N_2Cl = C_6H_3Cl(NO_2).NH(CH_3)$. a) ***4-Chlor-2-Nitromethylanilin.*** *B.* Aus dem N-Methylderivat der p-Chlordiazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1529) durch Umlagerung (B., Stingelin, *B.* **30**, 1261). Durch 14-stdg. Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte alkoholische Lösung von p-Chlormethylanilin (S. 146), neben 2,6-Dinitro-4-Chlornitrosomethylanilin (S. 148) (Störmer, Hoffmann, *B.* **31**, 2534). — Rothbraune, sehr spitze Pyramiden aus Alkohol. Schmelzp.: 109—110° (St., H.), 108—109° (B., St.).

b) ***2-Chlor-4-Nitromethylanilin.*** *B.* Durch Kochen seines Nitrosoderivats (s. u.) mit rauchender Salzsäure bis zur Lösung (Störmer, Hoffmann, *B.* **31**, 2532). — Schwefelgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 116—117°.

Nitrosoderivat $C_7H_6O_3N_3Cl = Cl.C_6H_3(NO_2).N(NO).CH_3$. *B.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte alkoholische Lösung von o-Chlormethylanilin (S. 146) (St., H.). — Flache, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 94,5—95,5°.

c) *3-Chlor-4(?)-Nitromethylanilin.* *B.* Durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf sein Nitrosoderivat (s. u.) (St., H., *B.* **31**, 2532). — Kanariengelbe Nädelchen. Schmelzp.: 106—107.

Nitrosoderivat $C_7H_6O_3N_3Cl = ClC_6H_3(NO_2).N(NO).CH_3$. *B.* Durch 2-tägiges Einleiten von salpetriger Säure in alkoholische m-Chlormethylanilinlösung (S. 146) (St., H., *B.* **31**, 2532). — Bräunliche Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 67,5—68,5°.

4-Chlor-2,6-Dinitromethylanilin $C_7H_6O_4N_3Cl = Cl.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf sein Nitrosoderivat (s. u.) (St., H., *B.* **31**, 2534). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 100—100,5°.

Nitrosoderivat $C_7H_5O_5N_4Cl = Cl.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO).CH_3$. *B.* Durch 14-stdg. Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte alkoholische Lösung des p-Chlormethylanilins (S. 146), neben 2-Nitro-4-Chlormethylanilin (St., H., *B.* **31**, 2533). — Mattgelbweisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 99—99,5°.

4-Brom-2-Nitromethylanilin $C_7H_7O_2N_2Br = C_6H_3Br(NO_2).NH.CH_3$. *B.* Bei der Isomerisation von N-p-Bromdiazobenzolsäuremethylester (Hptw. Bd. IV, S. 1529) (Bamberger, Stiegelmann, *B.* **30**, 1260). — Schmelzp.: 100—101°.

***Dimethylanilin** $C_8H_{11}N = C_6H_5.N(CH_3)_2$ (*S. 327*). *B.* Bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf Dimethylanilinoxyd (S. 148), auch beim Erhitzen des Dimethylanilinoxyds über den Schmelzpunkt (B., Tschirner, *B.* **32**, 345, 1891, 1901). Aus 1 Thl. Brom- oder Jod-Benzol (S. 30, 35) und 2—3 Thln. Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) durch Erhitzen im Einschlussrohr (5—6 Tage bei 250—260°) (B., Menschutkin, *Ж.* **30**, 243; *C.* **1898** II, 478). Durch Erhitzen von 1 Thl. Phenol mit 1 Thl. $(CH_3)_2NH$ (84 Stunden bei 250°) (M.). — Reinigung: Durch Verwandlung in das Jodwasserstoffsäuresalz und Abscheidung daraus. — Erstarrungspunkt: +1,96°. Verhält sich als kryoskopisches Lösungsmittel (Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 51) ähnlich den Kohlenwasserstoffen; molekulare Depression: 58,02. Schmelzp.: +2,5°. Kp_{761}: 192,5° (M.). Kp_{760}: 193,1° (Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 606). D^{18}: 0,9580 (M.). D^4_4: 0,9703. D^{15}_{15}: 0,9621. D^{25}_{25}: 0,9559. D^{50}_{50}: 0,9440. D^{100}_{100}: 0,9289 (Perkin, *Soc.* **69**, 1244). Kryoskopisches Verhalten in Anilinlösung: A., R., *G.* **27** I, 42. Dampfspannungscurve: Kahlbaum. Oberflächenspannung: Dutoit, Friderich, *C. r.* **130**, 328. Magnetisches Drehungsvermögen: 22,82 bei 22,6° (Perkin). — Wird von H_2O_2 zu Dimethylanilinoxyd (S. 148) oxydirt (B., T., *B.* **32**, 346). Einwirkung von unterchloriger Säure: Willstätter, Iglauer, *B.* **33**, 1638. Ueber die Einwirkung von Schwefel vgl. auch: Möhlau, Klopfer, *B.* **31**, 3164. Liefert bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in Gegenwart von viel Schwefelsäure (vgl. Pinnow, Schuster, *B.* **29**, 1053) ein Gemisch von ca. 60% 2,4-Dinitrodimethylanilin (S. 152) und etwa 40% o-Nitrodimethylanilin (S. 152) (Pinnow, *B.* **32**, 1666). Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid in Aether: Cohen, Calvert, *Soc.* **73**, 165. NOCl erzeugt p-Nitrosodimethylanilin (S. 150) (Tilden, Millar, *B.* **29** Ref., 659). Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit Chlorstickstoff entsteht ein Körper $C_{24}H_{13}N_2Cl_{19}$ (S. 149). Verhalten gegen α-Bromfettsäureester: Bischoff, *B.* **31**, 3015. Beim Erhitzen mit salzsaurem Dichlormethylformamidin (Spl. Bd. I, S. 794) entsteht Hexamethylparaleukanilin (Hptw. Bd. IV, S. 1195) (Gattermann, Schnitzspahn, *B.* **31**, 1774). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Chlorzink entstehen Dimethylaminothiobenzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1294), Tetramethyldiaminothiobenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 191), Hexamethylparaleukanilin, Tetramethylthioanilin (Hptw. Bd. II, S. 804) und Tetramethyldiamidodiphenylmethan (Hptw. Bd. IV, S. 974) (Weinmann, *C.* **1898** I, 1028). Dimethylanilin giebt mit Bromcyan (Spl. Bd. I, S. 800) in Gegenwart von $AlCl_3$ p-Bromdimethylanilin (S. 150) (Folin, *Am.* **19**, 332). Bei der Einwirkung von Bromcyan allein entsteht Phenylmethylcyanamid (Spl. zu Bd. II, S. 451) und Phenyltrimethylammoniumbromid (S. 152) (v. Braun, *B.* **33**, 1448; Scholl, Nörr, *B.* **33**, 1550). {Trichlormethylsulfonsäurechlorid . . . . (Michler, Moro, *B.* **12**, 1168)}; vgl. auch: Espenschied, D.R.P. 14 621; *Frdl.* I, 68. {Benzotrichlorid wirkt . . . . $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2.C(C_6H_5)Cl + 2HCl$} vgl. Act.-Ges. f. Anilinf. D.R.P. 4322; *Frdl.* I, 40. Durch Oxydation von Dimethylanilin mittels Kaliumchlorat + Kupfervitriol oder Kupferchlorid oder Chloranil entsteht Methylviolett (Gemenge von Pentamethyl- und Hexamethyl-p-Rosanilin (s. Hptw. Bd. II, S. 1087—1088 u. Spl. dazu). Auch beim Erhitzen mit p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) entsteht Methylviolett (Wedekind, Gonswa, *A.* **307**, 283).

S. 327, Z. 20 v. o. statt: „$C_6H_5<^N_S>CH$" *lies:* „$C_6H_4<^N_S>CH$".

Einsäuriges Chlorhydrat $C_8H_{11}N.HCl$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Dimethylanilin (in Aether oder Benzol gelöst) unter Kühlung (Scholl, Escales, *B.* **30**, 3134; Menschutkin, *Ж.* **30**, 252; *C.* **1898** II, 479). Weisse Krystallmasse. Schmilzt bei 85—95° zu einer dickflüssigen, zähen Masse. Sehr hygroskopisch. Unlöslich in absolutem Aether, schwer löslich in Benzol, leichter in salzsäurehaltigem Benzol oder Aether, leicht in $CHCl_3$. Magnetisches Drehungsvermögen: 18,33 bei 16,7°.

Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1235. Hydrolytische Spaltung: BREDIG, *B.* **30**, 673 Anm. — **Zweisäuriges Chlorhydrat** $C_8H_{11}N.2HCl$. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Dimethylanilin, ohne Kühlung, oder in das geschmolzene einsäurige Salz (SCH., E.). Farblose, durchscheinende Krystallmasse. Schmilzt bei 60—70° zu einer leichtflüssigen Masse. Giebt, im Luftstrom auf 65—70° erhitzt, langsam 1 Mol.-Gew. Salzsäure ab. — **Salzsaures Dimethylanilinchlorjodid** $C_8H_{12}NCl_2J = C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl.ClJ$. *B.* Durch Zufügen der berechneten Menge Chlorjodsalzsäure zu einer auf 0° abgekühlten, stark salzsauren Dimethylanilinlösung (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1143). Gelbe Nadeln aus verdünnter Salzsäure. Schmelzp.: 77°. Verliert an der Luft Jod und verschmiert. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Lagert sich beim Behandeln mit Wasser oder wässerigem Ammoniak in p-Joddimethylanilin (S. 150) um. — $C_8H_{11}N.HCl.SnCl_2.{}^1/_2H_2O$ (RICHARDSON, ADAMS, *Am.* **22**, 447). — **Bromhydrat** $C_8H_{11}N.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 72—75° (im geschlossenen Röhrchen) (BISCHOFF, *B.* **31**, 3015). Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 75° (MENSCHUTKIN). — **Jodhydrat.** *B.* Direct aus den Componenten (M.). Lichtempfindliche Krystalle. Schmelzp.: 112°. Oktaëderähnliche Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 111°. Unlöslich in Benzol. — **Bioxalat** $C_8H_{11}N.C_2H_2O_4$ (bei 100°). Grosse Tafeln. Schmelzp.: 139—140° (HARRIES, *B.* **27**, 701).

Verbindung $C_{16}H_{22}ON_2Cl_2S = {OH \atop Cl}{>}S{<}{C_6H_4N(CH_3)_2.HCl \atop C_6H_4N(CH_3)_2}$? *B.* Aus Thionylchlorid und Dimethylanilin in abgekühlter, stark verdünnter Petroleumätherlösung (MICHAELIS, SCHINDLER, *A.* **310**, 141). — Dunkelrothe, sehr hygroskopische Krystalle. Schmelzp.: 100° (Zersetzung; bei 80° Grünfärbung). Unlöslich in Petroleumäther, Aether und Benzol. Leicht zersetzbar durch Wasser und Alkohol. Durch Zersetzung mit Eiswasser entstehen (neben salzsaurem Dimethylanilin) Dimethylanilinsulfinsäure (Spl. zu Bd. II, S. 566) und eine ihr isomere Verbindung, mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich Thiodimethylanilin (Hptw. Bd. II, S. 804) und Dimethylanilinsulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 575).

Verbindung $C_{24}H_{13}N_2Cl_{19} = C_6H_5Cl_6.N(C_6HCl_4).N(C_6HCl_4).C_6H_6Cl_5$? *B.* Bei mehrstündigem Stehen (im Dunkeln) einer mit Salzsäuregas und dann mit Chlor gesättigten 30%ig. Lösung von Dimethylanilin in Benzol mit überschüssigem Chlorstickstoff, gelöst in Benzol (HENTSCHEL, *B.* **30**, 2648; **31**, 247). Man wäscht die abgegossene Benzollösung mit Wasser und verdunstet sie dann im Vacuum. — Krystalle (aus Ligroïn + Alkohol). Schmelzp.: 117°. Unlöslich in Wasser. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht neben anderen Producten 2,3,4,6-Tetrachloranilin (S. 141), beim Kochen mit absolutem Alkohol dagegen Methylamin. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu 2,4,6-Trichlormethylanilin (S. 146) reducirt.

Dimethylanilinoxyd $C_8H_{11}ON = C_6H_5.N(CH_3)_2O$. *Darst.* Man digerirt 50 g Dimethylanilin mit 1410 ccm 3,2%ig. wässerigem Wasserstoffsuperoxyd unter ständigem Rühren 12 Stunden lang bei 60—70°, filtrirt, dampft über freiem Feuer bis auf die Hälfte ein und fällt mit Pikrinsäure (95 g in 1710 ccm siedenden Wassers gelöst); das Pikrat wird getrocknet, fein gepulvert und mit 6—7 Thln. conc. Salzsäure $^1/_4$ Stunde erwärmt. Das Chlorhydrat wird mit Ag_2O zerlegt, die erhaltene Lösung durch Ausäthern von etwas Dimethylanilin befreit und im Vacuum über Schwefelsäure, Kalilauge und P_2O_5 eingedunstet (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 346, 1890). — Glasglänzende Prismen, die an der Luft zerfliessen. Schmelzp.: 152—153°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Aether und Petroleumäther. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt wenige Grade oberhalb des Schmelzpunkts unter Gasentwickelung in Dimethylanilin. Liefert bei der Reduction Dimethylanilin. Scheidet aus neutraler KJ-Lösung direct nicht Jod ab, allmählich aber nach Zusatz von Ferrosulfat. Die wässerige Lösung kann längere Zeit ohne merkbare Veränderung gekocht werden. Bei der Einwirkung von SO_2 entstehen Dimethylanilin, dessen o- und p-Sulfosäure, sowie etwas Dimethyl-o-Aminophenol (Hptw. Bd. II, S. 703) und vielleicht eine Sulfosäure des letzteren. Analog wirkt salpetrige Säure unter Bildung von o- und p-Nitrodimethylanilin (S. 151—152), etwas Nitrosodimethylanilin (S. 150) und Tetramethylbenzidin (Hptw. Bd. IV, S. 962). Beim Zufügen von Jodmethyl zur alkoholischen Lösung entstehen Dimethylanilin (und dessen Jodhydrat), Ameisensäure, Trimethylphenylammoniumjodid (S. 152), Dimethylanilinoxydsesquijodid (s. u.) und Formaldehyd. Von Dimethylanilin unterscheidet sich das Oxyd sehr wesentlich in seinem Verhalten dadurch, dass das p-ständige H-Atom nicht reactionsfähig ist, dass also mit Diazoniumsalzen keine Azofarbstoffe, mit Formaldehyd keine Diphenylmethanderivate entstehen u. s. w. (B., TSCH., *B.* **32**, 1882). — $C_8H_{11}ON.HCl$. Wasserhelle, glasglänzende Säulen oder seideglänzende Nadeln aus Aceton + Benzol. Schmelzp.: 124—125°. Zerfliesst an der Luft. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Schmeckt intensiv bitter und zugleich säuerlich. Giebt beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade Malachitgrün (Hptw. Bd. II, S. 1084). — $[C_6H_5.N(CH_3)_2.OH]_2.PtCl_6$. Hellorangerothe Tafeln oder

wasserhelle, rhombische (GRUBENMANN) Säulen. Schmilzt lufttrocken bei 95—100° und, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 136—137°. Zersetzt sich bei ca. 146° unter Aufschäumen. — $[C_6H_5.N(CH_3)_2OH]AuCl_4$. Glasglänzende Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$ und Aceton, sehr wenig in Benzol und Petroleumäther. Aether verwandelt die Krystalle, ohne sie zu lösen, in ein Oel. — Sesquijodid $C_{16}H_{22}O_2N_2J_3$ = $[(CH_3)_2N(C_6H_5):O]_2.J_3$. *B.* Bei der Einwirkung von CH_3J auf Dimethylanilinoxyd, neben anderen Producten (B., TSCH., *B.* **32**, 1899). Aus Dimethylanilinoxyd und Jod in absolut-alkoholisch-ätherischer Lösung (B., TSCH.). $KMnO_4$-ähnliche Krystalle aus $CHCl_3$ + Aether, die bei 100° schmelzen und bei 102° lebhaft aufschäumen. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und heissem Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Aether und Petroleumäther. Natronlauge löst unter Zersetzung. Wandelt sich innerhalb 8—10 Tagen in eine schwarze, zähe Masse um. — Saures Ferrocyanid $[C_6H_5.N(CH_3)_2.OH]_2.H_2FeCy_6$. Glänzend weisser, krystallinischer Niederschlag. Beginnt, in ein auf 115° vorgewärmtes Bad getaucht, bei etwa 134° sich dunkel zu färben und verpufft bei 144,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_8H_{11}ON.C_6H_3O_7N_3$. Atlasglänzende, flache, gelbe Nadeln oder monosymmetrische (GR.) Prismen mit violettem Oberflächenschimmer. Schmilzt bei 137—138° zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit, die wenige Grade höher aufschäumt. Leicht löslich in siedendem Alkohol und $CHCl_3$, ziemlich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in siedendem Benzol.

Chlordimethylanilin** $C_8H_{10}NCl$ = $C_6H_4Cl.N(CH_3)_2$ (*S. 328*). a) ***o-Derivat (*S. 328*). Kp: 206°. Reagirt weder mit salpetriger Säure, noch mit Diazoverbindungen (FRIEDLÄNDER, DINESMANN, *M.* **19**, 638).

b) ***m-Derivat*** (*S. 328*). *B.* Aus diazotirtem m-Aminodimethylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 570) durch Zersetzung mit Kupferpulver in salzsaurer Lösung (JAUBERT, *Bl.* [3] **21**, 24). — Oel. Kp: 234°. Verwendung für Triphenylmethanfarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 90771; *Frdl.* **IV**, 194.

Dichlordimethylanilin** $C_8H_9NCl_2$ = $C_6H_3Cl_2.N(CH_3)_2$ (*S. 328*). b) ***3,5-Dichlorderivat. Tafeln. Schmelzp.: 55°. Kp_{740}: 264° (GEIGY, D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238).

Bromdimethylanilin** $C_8H_{10}NBr$ = $C_6H_4Br.N(CH_3)_2$ (*S. 328*). b) ***p-Derivat (*S. 328*). *B.* Aus Dimethylanilin und Bromcyan (Spl. Bd. I, S. 800) in Gegenwart von $AlCl_3$ (FOLIN, *Am.* **19**, 332). — $C_8H_{11}NCl_2JBr$ = $C_6H_4Br.N(CH_3)_2.HCl.ClJ$. *B.* Durch Zufügen von Chlorjodsalzsäure zu einer stark salzsauren Lösung von p-Bromdimethylanilin bei 0° (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1144). Citronengelbe Nadeln aus verdünnter Salzsäure. Schmelzpunkt: 113°. Bei der Einwirkung von Ammoniak bildet sich unter theilweiser Verharzung p-Bromdimethylanilin zurück. — $C_8H_{11}NBrJ_3$ = $C_6H_4Br.N(CH_3)_2.HJ.J_2$. *B.* Beim Zufügen von Jodjodkaliumlösung zu sauren p-Bromdimethylanilinlösungen (S., *B.* **31**, 1146). Rhombische, metallisch glänzende Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 124—125°.

***p-Joddimethylanilin** $C_8H_{10}NJ$ = $JC_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 329*). *B.* Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf salzsaures Dimethylanilinchlorjodid (S. 149) (S., *B.* **31**, 1143). — Schmelzp.: 79°.

***p-Nitrosodimethylanilin** $C_8H_{10}ON_2$ = $NO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 329*). *B.* In geringer Menge bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinoxyd (s. o.) (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1899). {*Darst.* .... (BAEYER, CARO)} Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 1886; *Frdl.* **I**, 247. — Schmelzp.: 87,8°. Molekulare Verbrennungswärme (constanter Druck): 1124,3 cal. (MATIGNON, DELIGNY, *C. r.* **125**, 1103). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 52). — {Beim Erhitzen mit 5 Thln. Salzsäure ..... (MÖHLAU, *B.* **19**, 2010)} D.R.P. 33538; *Frdl.* **I**, 265). Vereinigt sich mit 2 Mol.-Gew. $NaHSO_3$ zu einem in Wasser leicht löslichen Condensationsproduct $(CH_3)_2N.C_6H_4.N(SO_3Na)_2$, aus welchem beim Erhitzen in wässeriger bezw. salzsaurer Lösung unter Abspaltung von Dimethylamin zwei isomere p-Aminophenoldisulfosäuren (Spl. zu Bd. II, S. 839) entstehen (GEIGY & Co., D.R.P. 65236; *Frdl.* **III**, 56). Benzolsulfinsäure (S. 66) erzeugt Bisbenzolsulfondimethyl-p-Phenylendiamin (Spl. zu Bd. II, S. 951) (HINSBERG, *B.* **27**, 3260). Mit Benzolsulfonsäurechlorid + Benzol entstehen Tetramethylazooxyanilin (Hptw. Bd. IV, S. 1338), benzolsulfonsaures p-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 580), wenig Trimethylazooxyanilin, eine bei 183° schmelzende Verbindung $CH_3.NH.C_6H_4.N_2O_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$(?), Methyl-p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-Phenylendiamin und Ameisensäure (BÖRNSTEIN, *B.* **29**, 1487). Verbindet sich in der Kälte mit 2 Mol.-Gew. 2,4,6-Trichlor-(oder 2,4,6-Tribrom-)Anilin (S. 140 bis 141); beim Erhitzen mit Trichlorphenol und Alkohol entsteht Tetramethylazoxyanilin. Addirt Jodmethyl zu einem Pseudojodmethylat (S. 151) (KNORR, *B.* **30**, 933). Reagirt mit Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) unter Bildung von Tetramethyldiaminoglyoxim-N-Phenyläther (Spl. zu Bd. IV, S. 600) (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 293). Condensirt sich mit Verbindungen, welche acide Methylengruppen $X.CH_2.Y$ enthalten, zu Körpern vom Typus $X.C[:N.C_6H_4.N(CH_3)_2].Y$; die Condensation erfolgt beim Malonitril (Spl. Bd. I, S. 816)

und Nitrobenzylcyanid (Hptw. Bd. II, S. 1318—1319) schon beim Kochen in alkoholischer Lösung, erfordert bei Benzylcyanid (Hptw. Bd. II, S. 1313), Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677), Acetylaceton, Acetessigester und Glutaconsäureester (Spl. Bd. I, S. 327) Zusatz von Soda oder Trinatriumphosphat, beim Malonester Zusatz von Cyankalium, beim Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon (Spl. zu Bd. IV, S. 975) Zusatz von freiem Alkali (Ehrlich, Sachs, *B.* **32**, 2341; S., *B.* **33**, 961; D.R.P. 109486; *C.* **1900** II, 407). Condensirt sich mit β-Naphtol zu β-Naphtolviolett (vgl. Hptw. Bd. II, S. 886), mit 1,5-Dioxynaphtalin und 1,2-Tetraoxybinaphtyl zu grauen basischen Farbstoffen: vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 54547; *Frdl.* **II**, 165; **III**, 299. Bei der Vereinigung mit Gallussäure oder Derivaten derselben entstehen Gallocyanin (Hptw. Bd. III, S. 677) und ähnliche Oxazinfarbstoffe: vgl. Köchlin, D.R.P. 19580; *Frdl.* I, 269; Kern & Sandoz, D.R.P. 45785; *Frdl.* **II**, 167; Geigy & Co., D.R.P. 48996; *Frdl.* **II**, 169; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 50998; *Frdl.* **II**, 169; Durand, Huguenin & Co., D.R.P. 54114; *Frdl.* **II**, 170. Anwendung zur Darstellung von blauen Thiazinfarbstoffen durch Condensation in verdünnter, essigsaurer Lösung mit Nitrosonaphtolen, Aminonaphtolen oder deren Sulfosäuren bezw. Carbonsäuren in Gegenwart von Thiosulfaten: Bayer & Co., D.R.P. 90176; *Frdl.* **IV**, 459; vgl. auch D.R.P. 91234; *Frdl.* **IV**, 461. Bildung von Farbstoffen durch Erhitzen von Nitrosodimethylanilin mit Anilinbasen u. dgl. bei Gegenwart von Condensationsmitteln wie Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Chlorzink: Farbwerk Griesheim, D.R.P. 55532, 58345; *Frdl.* **II**, 162, 562. Durch Condensation mit diarylirten Metadiaminen entstehen Azinfarbstoffe, z. B. mit Diphenyl-m-Phenylendiamin das Indazin M: $Cl.(CH_3)_2N:C_6H_3<{N \atop N(C_6H_5)}>C_6H_3.NH.C_6H_5$ (Durand, Huguenin & Co., D.R.P. 40886, 47549; *Frdl.* **I**, 280; **II**, 182). Die Condensation des Nitrosodimethylanilins mit m-Oxydiphenylamin und analogen Verbindungen führt zu schwarzen Farbstoffen (Leonhard & Co., D.R.P. 50612; *Frdl.* **II**, 184). Mit m-Aminophenol und gewissen Aminonaphtolen entstehen grau bis schwarz färbende Farbstoffe: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 55059; *Frdl.* **II**, 185. Auch die Zersetzungsproducte des Nitrosodimethylanilins, erhalten beim anhaltenden Kochen seiner Lösungen, können als Farbstoffe verwendet werden (Soc. St. Denis, D.R.P. 49446; *Frdl.* **II**, 186). Nitrosodimethylanilin liefert mit wässerigem, alkoholischem oder essigsaurem Blauholzextract einen in Wasser mit dunkelblaugrüner Farbe löslichen, mit Eisensalzen gebeizte Baumwolle tiefschwarzfärbenden Farbstoff (Dahl & Co., D.R.P. 52045; *Frdl.* **II**, 173).

Salzsaures Nitrosodimethylanilinchlorjodid $C_{16}H_{22}O_2N_4Cl_3J$ = $[ON.C_6H_4.N(CH_3)_2.HCl]_2.ClJ$. *B.* Aus Chlorjodsalzsäure und Nitrosodimethylanilin in stark salzsaurer Lösung bei 0° (Samtleben, *B.* **31**, 1145). Durch Zufügen von $NaNO_2$ zur salzsauren alkoholischen Lösung des Dimethylanilinchlorjodidchlorhydrats (S. 149) (S.) — Mikroskopische, goldgelbe Nadeln, die sich bei 164° zersetzen.

Nitrosodimethylanilin-Pseudojodmethylat $C_9H_{13}ON_2J = {(CH_3)_2 \atop J}>N:C_6H_4:N.OCH_3$. *B.* Aus Nitrosodimethylanilin und Methyljodid in Benzol bei Zimmertemperatur (Knorr, *B.* **30**, 933). — Dunkelgrüne, in Wasser schwer (mit braunrother Farbe) lösliche Masse. Schmilzt bei ca. 125° und zersetzt sich von ca. 160° unter Abspaltung von CH_3J. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen — vermuthlich nach intermediärer Rückbildung von Nitrosodimethylanilin — Nitrosophenol und Dimethylamin.

* **m-Chlornitrosodimethylanilin** $C_8H_9ON_2Cl = C_6H_3Cl(NO).N(CH_3)_2$ (*S. 330*). — * $C_8H_9ON_2Cl.HCl$. Goldgelbe Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Giebt mit β-Naphtol einen blauen Farbstoff (Jaubert, *Bl.* [3] **21**, 24).

* **Nitrodimethylanilin** $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$ (*S. 330*). — a) * ***m-Derivat*** (*S. 330*). *Darst.* Durch Einwirkung von Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. 331) auf m-Nitranilin (S. 143) (Ullmann, Wenner, *B.* **33**, 2476). — Bei der Elektrolyse der Lösung in Vitriolöl entsteht 4-Amino-2-Dimethylaminophenol (Spl. zu Bd. II, S. 722). Bei elektrolytischer Reduction in wässerig-alkoholisch-alkalischer Lösung entstehen m-Azodimethylanilin und m-Hydrazodimethylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 1361 u. 1499) (Rohde, *Z. El. Ch.* **7**, 328). Wird durch alkoholische Kalilauge zu Azoxydimethylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 1338) und Azodimethylanilin, durch Zink in alkalisch-alkoholischer Lösung zu Hydrazodimethylanilin, durch Natriummethylat zu Azoxydimethylanilin reducirt (Nölting, Fourneaux, *B.* **30**, 2930). — $C_8H_{10}O_2N_2.HCl$. Nädelchen (N., F., *B.* **30**, 2931). Schwer löslich in absolutem Alkohol. — $C_8H_{10}O_2N_2.H_2SO_4$. Blättchen (N., F.). — Pikrat $C_8H_{10}O_2N_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Grünlich gelbe Nädelchen.

b) * ***p-Derivat*** (*S. 330*). *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinoxyd (S. 149) neben anderen Producten (Bamberger, Tschirner, *B.* **32**, 1896). Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiaminodiphenyläthan (Trillat, *C. r.* **129**, 1242). — Schmelzp.: 163—164°. Bei der Elektrolyse in der Kälte entsteht

Dimethyl-p-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 581), in der Wärme entsteht Dimethylamin und p-Aminophenol (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 330).

c) ***o-Derivat.*** *B.* Neben 2,4-Dinitrodimethylanilin, bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Dimethylanilin in Gegenwart von viel Schwefelsäure (PINNOW, *B.* **32**, 1666). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinoxyd, neben anderen Producten (B., TSCH., *B.* **32**, 1897, 1902). Beim Methyliren von o-Nitranilin (S. 142) (FRIEDLÄNDER, DINESMANN, *M.* **19**, 636; B., TSCH.). — *Darst.* Aus den Rückständen von der technischen Darstellung des m-Dinitrobenzols (rohes o-Dinitrobenzol) durch kurzes Erwärmen mit Dimethylaminlösung und Alkohol (FR., D.). — Bewegliches, orangegelbes Oel, das bei -20^0 zu gelbrothen Krystallen erstarrt. Kp_{30-33}: 151—153°. Mässig löslich in Wasser, sonst sehr leicht löslich, sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Reagirt weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden oder Diazoverbindungen. — $C_8H_{10}O_2N_2.HCl$. Nadeln, die sich, rasch erhitzt, bei 173—174° zersetzen. Leicht löslich in Wasser unter theilweiser Dissociation mit orangegelber Farbe, ebenso in $CHCl_3$ und heissem Alkohol. — $[C_8H_{10}O_2N_2.HCl]_2.PtCl_4$ Gelbe Nadeln. — Pikrat $C_8H_{10}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 102—103,5°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heissem Alkohol und Aether.

* **2,4-Dinitrodimethylanilin** $C_8H_9O_4N_3 = C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)_2$ (*S. 330*). *B.* Entsteht zu etwa 60% der Theorie (neben 40% o-Nitrodimethylanilin) bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Dimethylanilin in Gegenwart von viel Schwefelsäure (PINNOW, *B.* **32**, 1666; vgl. auch P., SCHUSTER, *B.* **29**, 1053; P., KOCH, *B.* **30**, 2851).

* Chlornitrodimethylanilin $C_8H_9O_2N_2Cl = NO_2.C_6H_3Cl.N(CH_3)_2$ (*S. 331*). a) * ***4-Chlor-2-Nitrodimethylanilin*** *ist die Constitution der von Koch als 4-Chlor-3-Nitrodimethylanilin aufgefassten Verbindung* (*S. 331, Z. 10 v. o.*) (P., *B.* **31**, 2984). — Schmelzp.: 57° bis 57,5°. Liefert bei der Reduction mit Sn + HCl 4-Chlor-2-Aminodimethylanilin und N-Methyl-Chlorbenzimidazol.

b) ***4-Chlor-3-Nitrodimethylanilin.*** *B.* Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf in conc. Schwefelsäure gelöstes p-Chlordimethylanilin (Hptw. Bd. II, S. 328) unter starker Kühlung (P., *B.* **31**, 2984, 2986). — Hochgelbe Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 81,5—82,5°. Leicht löslich.

4-Chlor-2,6(?)-Dinitrodimethylanilin $C_8H_8O_4N_3Cl = (NO_2)_2C_6H_2Cl.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf in conc. Schwefelsäure gelöstes p Chlordimethylanilin (Hptw. Bd. II, S. 328) (P., *B.* **31**, 2986). — Gelbrothe, schräg abgeschnittene Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 111—112°. Sehr wenig löslich in Ligroïn und kaltem Alkohol, sonst leicht löslich.

* **Trimethylphenylammoniol** $C_6H_5.N(CH_3)_3.OH$ (*S. 331*). — Chlorid $C_9H_{14}NCl$. Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: vgl. HANTZSCH, LEY, *B.* **31**, 2057. — Bromid $C_9H_{14}NBr$. *B.* Man leitet das aus 30 g Methylalkohol, 10 g amorphem Phosphor und 80 g Brom entwickelte Methylbromid in die ätherische Lösung von 30 g Dimethylanilin (BISCHOFF, *B.* **31**, 3017). Aus Dimethylanilin und Bromcyan, neben Methylphenylcyanamid (Spl. zu Bd. II, S. 451) (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1553). Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 213—214°. Hygroskopisch. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Zerfällt bei 240° theilweise in Dimethylanilin und Methylbromid. — Tribromid $C_9H_{14}NBr_3$. *B.* Aus dem Bromid und Brom (TAFEL, *B.* **31**, 1349). Rothgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: ca. 112°. Geht beim gelinden Erwärmen seiner Acetonlösung wieder in das Monobromid über. — * $C_9H_{14}NJ$. *B.* Bei der Einwirkung von Methyljodid auf Dimethylanilinoxyd (S. 149), neben anderen Producten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1899). Bei der Einwirkung von ClJ auf die salzsaure Lösung entstehen Trimethylphenylammonium-Perjodid und -Dichlorjodid (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1146). — * Trijodid $C_9H_{14}NJ_3$ (*S. 331*). *B.* Bei der Einwirkung von ClJ auf das Jodid in salzsaurer Lösung (S.). Geht bei weiterer Einwirkung von ClJ in das Dichlorjodid über. — Dichlorjodid $C_9H_{14}NCl_2J = (CH_3)_3(C_6H_5)NCl.ClJ$. *B.* Bei der Einwirkung von ClJ auf das Jodid oder Chlorid (S.). Gelbe Nadeln aus verdünnter Salzsäure. Schmelzpunkt: 118°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Liefert beim Verreiben mit wässerigem Ammoniak einen schwarzen, jodhaltigen, getrocknet sehr explosiven Körper.

Trimethyl-o-Nitrophenylammoniumtrijodid $C_9H_{13}O_2N_2J_3 = C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3J_3$. *B.* Bei der Methylirung von o-Nitranilin (S. 142) (FRIEDLÄNDER, DINESMANN, *M.* **19**, 635). — Jodähnliche Tafeln.

* **m-Nitrotrimethylanilin** (*S. 331*). — * Bromid $NO_2.C_6H_4.N(CH_3)_3Br$: Rhombische, bräunliche Prismen oder schwach gelbliche Tafeln (BRENDLER, *Z. Kr.* **33**, 605).

Trimethylnitrophenylammoniumnitrat $C_9H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_3(NO_2.C_6H_4)N.NO_3$ (Stellung der NO_2-Gruppe unbekannt). *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylphenylammoniumnitrat, neben geringen Mengen höher nitrirter Producte (TAFEL,

B. **31**, 1152). — Rhombische, dunkelgelbe Prismen oder farblose Tafeln (B., *Z. Kr.* **33**, 604).

* **Aethylanilin** $C_8H_{11}N = C_6H_5.NH.C_2H_5$ (*S. 331—332*). *B.* Entsteht in geringer Menge bei der elektrolytischen Reduction von Acetanilid (S. 169) in schwefelsaurer Lösung (BAILLIE, T., *B.* **32**, 72). Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Ameisensäure- oder Essigsäure-Aethylester auf 225°, neben Diäthylanilin (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 3072). Unter — 80° glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp_{760}: 204,0°. D^{20}_4: 0,96315. Dispersion, Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 606, 646. D^4_4: 0,9727. D^{15}_{15}: 0,9643. D^{25}_{25}: 0,9583. Magnetisches Drehungsvermögen: 20,57 bei 15,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218. — *$C_8H_{11}N.HCl$. Schmelzp.: 176° (BISCHOFF, *B.* **30**, 3178). — *$C_8H_{11}N.HBr$. Schmelzp.: 165—166° (B.).

$(C_8H_{11}N)_2.CdCl_2$. Glänzende Krystalle. Löslich in Wasser unter Zersetzung (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 416). — $(C_8H_{11}N)_2.CdBr_2$. Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung (T.). — $(C_8H_{11}N)_2.CdJ_2$. Tafeln. Leichter löslich als die Brom- und Chlor-Verbindung (T.). — $(C_8H_{11}N)_2.AgNO_3$. Gelbliche, rechtwinklige Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (T.).

* **Chloräthylanilin** $C_8H_{10}NCl$ (*S. 332*). c) ***Aethyl-m-Chloranilin*** $Cl.C_6H_4.NH.C_2H_5$. *B.* Beim Aethyliren von m-Chloranilin (S. 140) (STÖRMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2531). — Bräunliche Flüssigkeit. Kp_{760}: 243—244° (corr.). D^{19}: 1,12.

Nitrosoäthylanilin** $C_8H_{10}ON_2$ (*S. 332*). b) ****Aethyl-p-Nitrosoanilin $C_6H_4(NO).NH.C_2H_5$ (*S. 332*). *B.* {Bei einigem Stehen von Aethylphenylnitrosamin mit absolutem Alkohol, der in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt ist (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2993}; vgl. F., *A.* **286**, 156). — Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 53. Liefert ein Nitrosoderivat, das in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam in einen bei 171° schmelzenden Körper $C_{16}H_{18}O_3N_6$ umgewandelt wird (F.). — $3C_8H_{10}ON_2.AgNO_3$. Dunkelgrüne, metallglänzende Kryställchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 121° (unter Zersetzung) (F., *A.* **286**, 156). — Oxalat $C_8H_{10}ON_2.C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 124° (unter Bräunung). — Pikrat. Schmelzp.: 131°.

Nitrosochloräthylanilin, Aethyl-m-Chlorphenylnitrosamin $C_8H_9ON_2Cl = Cl.C_6H_4.N(NO).C_2H_5$. Oel. D^{20}: 1,227 (STÖRMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2532).

***Nitroso-p-Nitroäthylanilin** $C_8H_9O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.N(C_2H_5).NO$ (*S. 332, Z. 2 v. u.*). *B.* Durch 2-stdg. Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser suspendirtes oder in Alkohol gelöstes Aethylanilin (ST., H., *B.* **31**, 2531). Durch Zufügen von $NaNO_2$ zu in verdünnter Schwefelsäure gelöstem Aethylanilin (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 72). — Strohgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 119—120°. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht 2,4-Dinitroäthylanilin (s. u.).

***2,4-Dinitroäthylanilin** $C_8H_9O_4N_3 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_5)$ (*S. 333*). *B.* Durch Kochen von Nitroso-p-Nitroäthylanilin (s. o.) mit verdünnter Salpetersäure (ST., H., *B.* **31**, 2531).

Nitrosoderivat $C_8H_8O_5N_4 = (NO_2)_2C_6H_3.N(NO).C_2H_5$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzpunkt: 51,5—52,5° (ST., H., *B.* **31**, 2531).

3-Chlor-4(?)-Nitroäthylanilin $C_8H_9O_2N_2Cl = Cl.C_6H_3(NO_2)(NH.C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf sein Nitrosoderivat (s. u.) (ST., H., *B.* **31**, 2533). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 75,5—76,5°.

Nitrosoderivat $C_8H_8O_3N_3Cl = Cl.C_6H_3(NO_2)[N(NO).C_2H_5]$. *B.* Durch 8-stdg. Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte alkoholische Lösung des Aethyl-m-Chloranilins (s. o.) (St., H., *B.* **31**, 2533). — Mattgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 72,5° bis 73,5°.

***Diäthylanilin** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5N(C_2H_5)_2$ (*S. 333*). *B.* In geringer Menge — neben viel Aethylanilin — beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Essigester auf 225° (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 3072). — Schmelzp.: —38,8° (corr.) (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 157). Kp_{760}: 215,5°. D^{20}_4: 0,93507. Dispersion, Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 606, 646. D^4_4: 0,9471. D^{15}_{15}: 0,9389. D^{25}_{25}: 0,9331. Magnetisches Drehungsvermögen: 25,16 bei 15,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. — Liefert mit Bromcyan bei 100° Aethylphenylcyanamid, Aethylbromid und etwas Triäthylphenylammoniumbromid (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1554). — $C_{10}H_{16}NBr_3 = C_6H_5.N(C_2H_5)_2.HBr.Br_2$. *B.* Durch rasches Zufügen von Brom zu stark abgekühltem Diäthylanilin-Bromhydrat (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1145). Granatrothe Prismen aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in $CHCl_3$, sonst schwer löslich. Geht beim Liegen an der Luft, beim Behandeln mit SO_2 oder Alkalien in Diäthyl-p-Bromanilin-Bromhydrat (S. 154) über.

Verbindung $C_{20}H_{30}ON_2Cl_2S$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diäthylanilin und 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid in Benzol bei gelinder Wärme (MICHAELIS, SCHINDLER, *A.* **310**, 153). — Rothe Krystallmasse. Giebt beim Zersetzen mit Eiswasser Diäthylanilinsulfinsäure (Spl. zu Bd. II, S. 566) neben Diäthylanilin und Thiodiäthylanilin (Hptw. Bd. II, S. 804).

Diäthylanilinoxyd $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5.N(C_2H_5)_2O$. *B.* Durch Einwirkung von H_2O_2 auf Diäthylanilin, neben Ameisensäure, Ammoniak, Diäthylamin und anderen Producten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 352). — Pikrat $C_{10}H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Grünstichig dunkelgelbe, violett schimmernde Prismen, die treppenartig geschichtet sind, aus Alkohol. Schmelzp.: 156,5—157°.

*Diäthylchloranilin $C_{10}H_{14}NCl = C_6H_4Cl.N(C_2H_5)_2$ (*S. 333*). b) ***m-Derivat.*** Oel. Kp_{740}: 248—249° (GEIGY & Co., D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238).

*Diäthyl-p-Bromanilin $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_4Br.N(C_2H_5)_2$ (*S. 333*). Bromhydrat $C_{10}H_{14}NBr.HBr$. *B.* Aus Diäthylanilinbromhydrat-Perbromid (S. 153) beim Liegen an der Luft, sowie bei der Einwirkung von SO_2 oder Alkalien (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1145).

Diäthyl-p-Jodanilin $C_{10}H_{14}NJ = C_6H_4J.N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf salzsaures Diäthylanilin-Chlorjodid (S., *B.* **31**, 1144). — Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 32°.

*p-Nitrosodiäthylanilin $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_4(NO).N(C_2H_5)_2$ (*S. 333*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 53. Elektrolytische Reduction: BAYER & Co., D.R.P. 81625; *Frdl.* **IV**, 61.

Dimethyläthyl-m-Nitrophenyliumchlorid $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl = NO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2(C_2H_5)Cl$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (Höchster Farbw., D.R.P. 87997; *Frdl.* **IV**, 68).

*Methyldiäthylphenyliumjodid $C_{11}H_{18}NJ = C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)_2J$ (*S. 334*). — $[2C_6H_5.N(C_2H_5)_2.CH_3Cl] + 3HgCl_2$. Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 100,6° (PICCININI, *G.* **23** II, 538). — $[C_6H_5.N(C_2H_5)_2.CH_3Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen.

*2,4,6-Aethylpikrazid $C_8H_9O_6N_5 = C_6H_2(NO_2)_3N_2H_2(C_2H_5)$. (*S. 334*). *Die Verbindung ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 658.*

*Propylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5.NH.C_3H_7$ (*S. 334—335*). a) ****Normalpropylanilin*** (*S. 334*). *Darst.* Aus Phenylpropylcyanamid (Spl. zu Bd. II, S. 451) durch Verseifung (v. BRAUN, *B.* **33**, 1450). — Chlorhydrat: Schmelzp.: ca. 125°.

Aminopropylanilin $C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, *s. Trimethylenphenyldiamin, S. 159.*

*Methylpropylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5.N(CH_3)(C_3H_7)$ (*S. 335*). a) ****Methylnormalpropylanilin*** (*S. 335*). *Darst.* Aus Methylanilin (S. 145) und 1-Brompropan (Spl. Bd. I, S. 43) (STÖRMER, LEPEL, *B.* **29**, 2112).

p-Nitrosomethylpropylanilin $C_{10}H_{14}ON_2 = NO.C_6H_4.N(CH_3)(C_3H_7)$. *Darst.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung der conc. Lösung von 31 g $NaNO_2$ in die Lösung von 60 g Methylpropylanilin in 77,5 g Salzsäure (von 38%) (ST., L., *B.* **29**, 2112). — Beim Destilliren mit Natronlauge entsteht Methylpropylamin (Spl. Bd. I, S. 605). — $C_{10}H_{14}ON_2.HCl$. Braungrüne Blättchen (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

b) ***Methylisopropylanilin.*** Oel. Kp: 212—213° (v. BRAUN, *B.* **33**, 2733). — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 196—197°.

*Aethylpropylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.N(C_2H_5).C_3H_7$ (*S. 335*). b) ***Aethylisopropylanilin.*** Flüssig. Kp: ca. 220° (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2293). Kp: 214—215° (v. BR., *B.* 33, 2732). D^{15}: 0,9343 (ST.). Liefert mit Bromcyan Isopropylphenylcyanamid (Spl. zu Bd. II, S. 451). — $C_{11}H_{17}N.HCl + 4HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 137—140° (ST.). — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 199° (v. BR.), 186° (ST.).

*Dipropylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5.N(C_3H_7)_2$ (*S. 335*). a) ****Dinormalpropylanilin*** (*S. 335*). p-Nitroderivat $C_{12}H_{18}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.N(C_3H_7)_2$. *B.* Durch Erhitzen von p-Bromnitrobenzol (S. 52) mit Dipropylamin (Spl. Bd. I, S. 605) im Rohr auf 183° (NAGORNOW, *Ж.* **29**, 699; *C.* **1898** I, 886). — Hellgrüne Krystalle. Schmelzp.: 59°.

b) ****Diisopropylanilin*** (*S. 335*) $C_{12}H_{19}N.HBr$. Krystalle. Schmelzp.: 199° unter Zersetzung (v. BR., *B.* **33**, 2730).

c) ***Propylisopropylanilin.*** *B.* Aus Propylanilin und Isopropyljodid oder aus Isopropylanilin und Propyljodid (v. BR., *B.* **33**, 2731). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 216—217°. Liefert mit Bromcyan Isopropylphenylcyanamid (Spl. zu Bd. II, S. 451).

*Butylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5.NH.C_4H_9$ (*S. 335—336*). c) ***Tertiärbutylanilin.*** *B.* 30 g tertiäres Butyljodid (Spl. Bd. I, S. 54) und 45 g Anilin werden in der Kälte zusammengebracht (NEF, *A.* **309**, 164). — Oel. Kp: 208—210°.

***Diisoamylanilin** $C_{16}H_{27}N = C_6H_5.N(C_5H_{11})_2$ (*S. 336*). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218.

2,4-Dinitro-Hexylanilin $C_{12}H_{17}O_4N_3 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_6H_{13}$. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 38,3—39,3° (van Erp, *R.* **14**, 36). Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, sehr leicht in Aether.

2,4,6-Trinitro-Hexylanilin $C_{12}H_{16}O_6N_4 = C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_{13}$. Trikline (*R.* **14**, 38), gelbe Säulen (aus CS_2). Schmelzp.: 70—70,5° (v. E.). Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, Benzol und CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$.

***Allylanilin** $C_9H_{11}N = C_6H_5.NH.CH_2.CH:CH_2$ (*S. 337*). Liefert beim 1½-stdg. Erhitzen mit Benzylchlorid auf 100° neben Allylbenzylanilin (Spl. zu Bd. II, S. 518) viel Dibenzylanilin (Hptw. Bd. II, S. 521) (Wedekind, *B.* **32**, 521).

Bromallylanilin $C_9H_{10}NBr = C_6H_5.NH.CH_2.CH:CHBr$. *B.* Durch Kochen von β-Epidibromhydrin (Spl. Bd. I, S. 50) mit Anilin (Hptw. Bd. IV, S. 247) (Lespieau, *A. ch.* [7] **11**, 249). — Giebt beim Erhitzen Chinolin. — $C_9H_{10}NBr.HCl$. Schmelzp.: 160—163°.

Methylallylanilin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5.N(CH_3).C_3H_5$. *B.* Aus Allylbromid (Spl. Bd. I, S. 50) und Methylanilin (S. 145) (W., *B.* **32**, 524). — Flüssig. Kp_{755}: 213° (W.). Kp: 214—216° (v. Braun, *B.* **33**, 2733). Riecht charakteristisch. Liefert mit Bromcyan Methylphenylcyanamid (Spl. zu Bd. II, S. 451). — Pikrat $C_{10}H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Krystallisirt monoklin-hemiëdrisch. Schmelzp.: 91—92° (W., Fock, *B.* **32**, 1410).

***Aethylallylanilin** $C_{11}H_{15}N = C_6H_5.N(C_2H_5)(C_3H_5)$ (*S. 337*). Liefert mit Bromcyan Aethylphenylcyanamid (Spl. zu Bd. II, S. 451) (v. Br., *B.* **33**, 2733).

Methyläthylallylphenylammoniumjodid $C_{12}H_{18}NJ = (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_5)(C_6H_5)N.J$. *B.* Wird aus Methyläthylanilin (Hptw. Bd. II, S. 334) + Allyljodid (Spl. Bd. I, S. 56) in rhombischen Krystallen mit Anzeichen von sphenoïdischer Hemiëdrie, aus Methylallylanilin + Aethyljodid, sowie aus Aethylallylanilin + Methyljodid in öligen Modificationen erhalten, die leicht in die krystallinische übergehen (W., *B.* **32**, 526).

Isopropylallylanilin $C_{12}H_{17}N = C_6H_5.N(C_3H_7)(C_3H_5)$. Oel. Kp: 223—227° (v. Br., *B.* **33**, 2734). Liefert mit Bromcyan Isopropylphenylcyanamid (Spl. zu Bd. II, S. 451).

Anilinocyclopenten $C_{11}H_{13}N = C_6H_5.NH.C_5H_7$. *B.* Durch langsames Einfliessenlassen von 285 g Chlorcyclopenten (Spl. Bd. I, S. 40) in 777 g Anilin unter Kühlung (Nöldechen, *B.* **33**, 3349). — Oel. Kp_{25}: 152—153°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien und verdünnten Mineralsäuren. Riecht basisch. — $C_{11}H_{13}N.HCl$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 140—142° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Goldgelbe Blättchen aus salzsäurehaltigem Alkohol; zersetzt sich bei ca. 140°. — $(C_{11}H_{13}N)_2H_2SO_4$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 197° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. — Oxalat $(C_{11}H_{13}N)_2C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 122° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. Würfelförmige Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 154—155° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heissem Benzol.

Iso-Anilinocyclopenten $C_{11}H_{13}N = C_6H_5.NH.C_5H_7$. *B.* Durch Eintragen von 29 g Natrium in eine siedende Lösung von 10 g Anilinocyclopenten in 580 g Amylalkohol (N., *B.* **33**, 3352). — Oel. Kp (Vac.): 257—262°. Riecht eigenartig scharf. — $C_{11}H_{13}N.HCl$. Nadeln aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 168° unter Zersetzung. Unlöslich in conc. Salzsäure; in Wasser viel schwerer löslich als das salzsaure Anilinocyclopenten. — $(C_{11}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinisch rothgelber Niederschlag; zersetzt sich bei 135°.

***Diphenylamin** $C_{12}H_{11}N = C_6H_5.NH.C_6H_5$ (*S. 337*). *B.* Beim Erhitzen von Phospham mit Phenol auf 400° unter Druck (Vidal, *C.* **1897** II, 517, D.R.P. 64346; *Frdl.* **III**, 13). Beim Erhitzen von Diazoaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1560) mit Anilin auf 150°, neben o- und p-Aminobiphenyl (Hptw. Bd. II, S. 632—633) (Hirsch, D.R.P. 62309; *Frdl.* **III**, 36. Bei 8-stdg. Erhitzen auf 360—380° von Brombenzol (S. 30) mit Anilin und Natronkalk (Merz, Paschkowezky, *J. pr.* [2] **48**, 462). — Krystallisationsgeschwindigkeit: Friedländer, Tammann, *Ph. Ch.* **24**, 152. Erhöhung des Schmelzpunktes durch Druck: Heydweiller, *W.* **64**, 728). Mit blutrother Farbe in flüssiger SO_2 leicht löslich (Walden, *B.* **32**, 2864). Schmelzwärme: Stillmann, Swain, *Ph. Ch.* **29**, 705. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 542. Molekulare Verbrennungswärme (constanter Druck): 1542,6 cal. (Matignon, Deligny, *C. r.* **125**, 1103). Oberflächenspannung: Dutoit, Friderich, *C. r.* **130**, 328. Reagirt gegen Helianthin und Phenolphtaleïn neutral (Astruc, *C. r.* **129**, 1023). — Beim Behandeln der Natriumverbindung des Diphenylamins mit Jod entsteht Tetraphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 660). Durch Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte alkoholische Lösung entsteht nach 20 Minuten Nitroso-p-Nitrodiphenylamin (S. 157), nach 3 Stunden bildet sich eine orange krystallinische Masse, die in Alkohol schwer löslich ist, bei 156—170° schmilzt und wahrscheinlich mit dem von Meldola {*B.* **11**, 756} in Eisessiglösung erhaltenen Producte identisch ist. Das p-Nitro-

nitrosodiphenylamin bildet sich auch beim Zutropfen von N_2O_4 zur Lösung der Base in CS_2. Leitet man salpetrige Säure in die $CHCl_3$-Lösung des Diphenylamins, so erhält man im wesentlichen symm. 4,4'-Dinitrodiphenylamin (S. 157), neben der 2,4-Verbindung und einem Trinitroproduct (Störmer, Hoffmann, *B.* **31**, 2535). Conc. oder schwach rauchende Schwefelsäure erzeugt bei 70—120° ein schwefelfreies und ein schwefelhaltiges Derivat (Schmelzp.: 242° und 260°) (Dahl & Co., D.R.P. 106511; *C.* **1900** I, 742). Ueberführung in braune Baumwollfarbstoffe durch folgeweise Sulfurirung, Nitrirung und Verschmelzung mit Schwefelnatrium: D. & Co., D.R.P. 102821; *C.* **1899** II, 328. Umsetzung mit α-Bromfettsäure-Estern und -Bromiden: Bischoff, *B.* **31**, 2678. Condensation mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D.R.P. 58072, 67013; *Frdl.* **III**, 79, 114. Durch Erhitzen mit Bromcyan entsteht Diphenylcyanamid (Hptw. Bd. II, S. 451) (v. Braun, *B.* **33**, 1451). — Natriumverbindung $(C_6H_5)_2N.Na$. *B.* Durch Erhitzen von 10 g Diphenylamin mit 2 g Natramid in Leuchtgasstrom (Titherley, *Soc.* **71**, 465). Nadeln. Schmelzp.: 265°. — Kaliumverbindung. *Darst.* 30 Thle. Diphenylamin werden im siedenden Wasserbade erwärmt; unter Umschütteln trägt man allmählich ein Theil Kalium ein, evacuirt den Kolben und übergiesst, wenn nach 3—4-stdg. Erhitzen das Metall verschwunden, den Kolbeninhalt nach dem Erkalten mit absolutem Aether, in welchem Diphenylaminkalium unlöslich ist (Häussermann, *J. pr.* [2] **58**, 368). Gelbes, sandiges, unbeständiges Pulver. Unlöslich in Benzol und Toluol. Durch Einwirkung von trockenem CO_2 lässt es sich in das Kaliumsalz der Diphenylcarbamidsäure (S. 182) überführen. — Bromhydrat $C_{12}H_{11}N.HBr$. Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 230° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol (Bischoff, *B.* **31**, 2678).

*Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{24}H_{15}O_{12}N_7Cl_2 = (C_6H_5)_2NH.2C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (*S. 337*). Schmelzp.: 63—64° (Wedekind, *B.* **33**, 434).

***p-Chlordiphenylamin** $C_{12}H_{10}NCl = C_6H_4Cl.NH.C_6H_5$ (*S. 338*). *Darst.* Vgl.: Jacobson, Strübe, *A.* **303**, 313.

Tetrachlordiphenylamin $C_{12}H_7NCl_4 = Cl.C_6H_4.NH.C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus dem Diazonitrat des Tetrachlor-p-Aminodiphenylamins (Spl. zu Bd. IV, S. 584) durch Kochen mit Alkohol (J., *C.* **1898** II, 36). — Schmelzp.: 107—108°.

Dijod-Diphenylamin $C_{12}H_9NJ_2 = (C_6H_4J)_2NH$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 50 g Diphenylamin, 200 g HgO, 250 g Jod in 2 L. Alkohol und Vermischen der heiss filtrirten Lösung mit einer Lösung von 200 g KJ in 2 L. Wasser (Classen, D.R.P. 81928; *Frdl.* **IV**, 1095). — Durchsichtige Blättchen aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Nitrosodiphenylamin** $C_{12}H_{10}ON_2$ (*S. 338—339*). a) ****Diphenylnitrosamin $(C_6H_5)_2N.NO$ (*S. 338*). *Darst.* Vgl.: Lachmann, *B.* **33**, 1026) Mol. Verbrennungswärme (const. Druck): 1533 cal. (Matignon, Deligny, *C. r.* **125**, 1103). Wird von Salzsäuregas bei 0° unter Bildung von Diphenylamin und Nitrosylchlorid zerlegt (L., *B.* **33**, 1038). Durch Einwirkung von Hydroxylamin wird Diphenylamin regenerirt. Zinkäthyl (Spl. Bd. I, S. 853) wird zu einer amorphen, unlöslichen Verbindung $C_{12}H_{10}ON_2.C_4H_{10}Zn$ (s. u.) addirt (L., *Am.* **20**, 283).

Additionsproduct von Diphenylnitrosamin und Zinkäthyl $(C_6H_5)_2N.NO.Zn(C_2H_5)_2 = (C_6H_5)_2N.N(C_2H_5)_2<^{Zn}_{O}$ (?) *B.* 4 g Zinkäthyl werden mit 100 ccm Benzol gemischt und 6 g Diphenylnitrosamin hinzugefügt. Die Lösung wird in der Kälte verdunstet (L., *Am.* **21**, 441). — Gelbes Pulver. Unlöslich in den gebräuchlichen Solventien. Schrumpft bei 135—140° zusammen. Wird von Wasser ohne Gasentwickelung unter Bildung von $Zn(OH)_2$, Diphenylamin und einer flüchtigen Base, welche bei der Reduction Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) liefert, zersetzt.

b) ****p-Nitrosophenylanilin*** $C_6H_4(NO)NH.C_6H_5$ (*S. 339*). Schmelzp.: 144,6°. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **32**, 53. Mol. Verbrennungswärme (const. Druck): 1527,4 cal. (Matignon, Deligny, *C. r.* **125**, 1103). Durch Einwirkung von Sulfiten entsteht eine p-Aminodiphenylaminsulfosäure (Fränkel, Spiro, D.R.P. 77536; *Frdl.* **IV**, 87).

S. 339, Z. 21 v. o. statt: „Ikuta, B." lies: „Ikuta, A."

Dijoddiphenylnitrosamin $C_{12}H_8ON_2J_2 = (C_6H_4J)_2N.NO$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120° (Classen, D.R.P. 81928; *Frdl.* **IV**, 1095).

Nitrodiphenylamin** $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 339*). a) ****o-Derivat (*S. 339*). *B.* Beim Kochen von (rohem) o-Dinitrobenzol (S. 48) mit Anilin (Bettenhausen-Marquardt & Schulz, D.R.P. 72253; *Frdl.* **III**, 46).

b) ****p-Nitroderivat*** (*S. 339*). *B.* Bei der Selbstzersetzung von in indifferenten Lösungsmitteln gelöstem Nitrosophenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) (Bamberger, *B.* **31**, 580). — Schwefelgelbe Nadeln.

*Nitroso-p-Nitrodiphenylamin $C_{12}H_9O_3N_3 = C_6H_5.N(NO).C_6H_4.NO_2$ (*S. 339*). *B.* Bei der Selbstzersetzung von Nitrosophenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) in ätherischer Lösung (B., *B.* **31**, 581). — *Darst.* Man leitet 20 Minuten lang salpetrige Säure in die eisgekühlte Lösung von 5 g Diphenylamin in 20—25 ccm Alkohol ein, giesst dann in Wasser und neutralisirt mit Soda (Störmer, Hoffmann, *B.* **31**, 2535). — Schmelzp.: 130—130,5° (B.). Geht bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder von salpetriger Säure in 4,4'-Dinitrodiphenylamin (s. u.) über.

*Dinitrodiphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3$. a) ***2,4-(a)-Dinitroderivat*** $C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_6H_5$ (*S. 339*). Bei der Reduction mit $(NH_4)_2S$ (und Alkohol) entsteht 4-Nitro-2-Aminodiphenylamin (Hptw. Bd. IV, S. 556) (Nietzki, Almenräder, *B.* **28**, 2971).

b) ***s-Derivate*** $NH(C_6H_4.NO_2)_2$ (*S. 339*). *B.* Das 2,4'- und das 4,4'-Derivat entstehen neben anderen Körpern beim Stehen einer Lösung von Nitrosophenylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 453) in Benzol bei 0—5° (B., *B.* **31**, 575).

α) *2,4'-Dinitrodiphenylamin (*S. 339, Z. 6 v. u.*). Schmelzp.: 222—223° (B.) Die durch Zink entfärbte essigsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Nitrit erst grün, dann hellgelb; $FeCl_3$ liefert eine braunrothe, beim Erwärmen intensiv carmoisinrothe Lösung.

β) *4,4'-Dinitrodiphenylamin (*S. 339, Z. 4 v. u.*). Durch 2-stdg. Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung von Diphenylamin in $CHCl_3$ (Störmer, Hoffmann, *B.* **31**, 2535). Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder salpetriger Säure auf Nitroso-p-Nitrodiphenylamin (s. o.) (St., H.). — Gelbe Nadeln mit blauem Reflex aus Alkohol. Schmelzp.: 214—214,5° (St., H.), 216° (B.). Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol. Natronlauge erzeugt Violettfärbung, die beim Schütteln in Weinroth übergeht.

*Trinitrodiphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4$ (*S. 340*). a) ***Phenyl-2,4,6-Trinitrophenylamin, Pikrylanilin*** $(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_5$ (S. *340*). *B.* Aus Nitroso-Methylpikramid (S. 147) und Anilin in Alkohol (Bamberger, Müller, *B.* **33**, 108). — Schmelzp.: 178—179°.

c) ***2,4-Dinitrophenyl-p-Nitranilin*** (*S. 340*) $(NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus 2,4-Dinitrodiphenylamin (s. o.) durch Erwärmen mit 2 Thln. Wasser und 2 Thln. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 (Höchster Farbw., D.R.P. 105632; *C.* **1900** I, 381). — Giebt durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelkali schwarze Baumwollfarbstoffe.

*Tetranitrodiphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5$ (*S. 340*). a) ***Pikryl-m-Nitroanilin, 2,4,6,3'-Tetranitrodiphenylamin*** $(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 340*). Schmelzp.: 202—203° (Wedekind, *B.* **33**, 431). — Liefert mit Schwefel und Schwefelalkalien einen schwarzbraunen Farbstoff (Dahl & Co., D.R.P. 106039; *C.* **1900** I, 701).

b) ****Pikryl-p-Nitranilin, 2,4,6,4'-Tetranitrodiphenylamin*** $(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 340*). Schmelzp.: 214—215° (Wedekind, *B.* **33**, 432).

e) ***Pikryl-o-Nitranilin, 2,4,6,2'-Tetranitrodiphenylamin*** $(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Pikrylchlorid (S. 51) und o-Nitranilin (S. 142) in alkoholischer Lösung. Ausbeute gering (W., *B.* **33**, 431). — Schmutzig gelbe Nadeln. Schmelzp.: gegen 220°. Fast unlöslich in Alkohol.

*Hexanitrodiphenylamin $C_{12}H_5O_{12}N_7 = NH[C_6H_2(NO_2)_3]_2$ (*S. 340*). b) ****p-Dipikrylanilin*** (*S. 340*). *B.* Durch Behandeln von 2,4-Dinitrodiphenylamin (s. o.) mit Salpetersäure von 32° Bé. und Erwärmen des Products mit Salpetersäure von 46° Bé. (Chem. Fabr. Griesheim, D.R.P. 86295; *Frdl.* **IV**, 36). — Ueber die Verwendung der Verbindung als Sprengmittel vgl. auch: Häussermann, *Z. Ang.* **1891**, 509. Liefert mit Schwefel und Schwefelalkalien einen schwarzbraunen Farbstoff (Dahl & Co., D.R.P. 106039; *C.* **1900** I, 701).

5-Chlor-2,4-Dinitrodiphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Cl = C_6H_2Cl(NO_2)_2.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4,6-Dichlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 51) mit Anilin in alkoholischer Lösung (Nietzki, Schedler, *B.* **30**, 1667). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp. 120°.

Chlortrinitrodiphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4Cl$. a) ***Pikryl-o-Chloranilin, 2,4,6-Trinitro-2'-Chlordiphenylamin*** $(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus Pikrylchlorid (S. 51) und o-Chloranilin (S. 140) in Alkohol (Wedekind, *B.* **33**, 432). — Orangegelbe Kryställchen. Schmelzp.: 158—159°.

b) ***Pikryl-m-Chloranilin*** $(NO_2)_3^{2,4,6}C_6H_2.NH.C_6H_4Cl$. Orangegelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 137—139° (W., *B.* **33**, 432).

c) ***Pikryl-p-Chloranilin*** $(NO_2)_3^{2,4,6}C_6H_2.NH.C_6H_4Cl$. Orange Krystalle. Schmelzp.: 169—170° (W., *B.* **33**, 432).

5-Brom-2-Nitrodiphenylamin $C_{12}H_9O_2N_2Br = C_6H_3Br(NO_2).NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von 3 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. 4-Brom-1,2-Dinitrobenzol (Hptw. Bd. II, S. 86 Nr. 15b) (Jacobson, Grosse, *A.* **303**, 323). — Rothbraune Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

5-Jod-2-Nitrodiphenylamin $C_{12}H_9O_2N_2J = C_6H_3J(NO_2).NH.C_6H_5$. *B.* Durch 1—2-tägiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Jod-1,2-Dinitrobenzol (S. 53) mit 3 Mol.-Gew.

Anilin auf 50° (J., FERTSCH, HEUBACH, *A.* **303**, 339). — Carminrothe, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°.

* Methyldiphenylamin $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2N(CH_3)$ (*S. 341*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218. Kp: 296° (i. D.). D^4_4: 1,0603. D^{15}_{15}: 1,0522. D^{25}_{25}: 1,0465. Magn. Drehungsvermögen: 34,86 bei 17,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). Durch Einwirkung von salpetriger Säure in saurer Lösung lässt sich nur e i n e Nitrosogruppe einführen (CLOËZ, *C. r.* **124**, 898). Einwirkung von Formaldehyd: COHN, *Ch. Z.* **24**, 564.

S. 341, Z. 27 v. u. statt: „649" lies: „469".

Nitroso-Methyldiphenylamin $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_4(NO).N(C_6H_5)(CH_3)$. *Darst.* 40 g Methyldiphenylamin werden in 200 g Salzsäure (D: 1,165) aufgelöst, die Lösung auf —10° abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 15,2 g Natriumnitrit in 70 g H_2O versetzt (CL. *C. r.* **124**, 898.) — Grüne Blättchen. Schmelzp.: 44°. Lässt sich lange Zeit unverändert aufbewahren. Das Chlorhydrat zersetzt sich dagegen schon nach einigen Stunden. Seine Lösung giebt mit Dimethyl-m-Amidophenol (Spl. zu Bd. II, S. 714) einen blauen, mit Diäthyl-m-Aminophenol einen grünblauen Oxazinfarbstoff (Soc. St. Denis, D.R.P. 75127; *Frdl.* **III**, 394). Mit Gallussäure (Hptw. Bd. II, S. 1919) entsteht ein violettblauer Farbstoff.

* Methyl-2,4,6-Trinitrodiphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = C_6H_5.N(CH_3).C_6H_2(NO_2)_3$ (*S. 342, Z. 11 v. o.*). *B.* Aus Pikrylchlorid (S. 51) und Methylanilin (S. 145) in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 434).

Methyl-2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylamin $C_{13}H_9O_8N_5 = CH_3.N[C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Durch Zufügen von 3 Thln. Salpetersäure (D: 1,5) zu 2 Thln. 2,4-Dinitromethyldiphenylamin (Hptw. Bd. II, S. 342), welches in 12 Thln. Eisessig suspendirt ist (NIETZKI, RAILLARD, *B.* **31**, 1461). — Gelbe Blätter aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzpunkt: 210°.

Aethyl-2,4,6-Trinitrodiphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = C_6H_5.N(C_2H_5).C_6H_2(NO_2)_3$. Schmelzp.: 105—107° (WEDEKIND, *B.* **33**, 434).

***Triphenylamin** $C_{18}H_{15}N = (C_6H_5)_3N$ (*S. 342*). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Eisessiglösung entsteht im Wesentlichen Mononitrotriphenylamin (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **31**, 2987).

***Mononitrotriphenylamin** $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(NO_2)N(C_6H_5)_2$ (*S. 342*). *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig oder Alkohol gelöstes Triphenylamin, neben geringen Mengen höher schmelzender Producte (H., B., *B.* **31**, 2987).

Das ***Trinitrotriphenylamin** *von Turpin S. 342, Z. 12—11 v. u. ist zu streichen;* vgl. WEDEKIND, *B.* **33**, 428.

* **Aethylendiphenyldiamin** $C_{14}H_{16}N_2 = C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ (*S. 343*). Ueber Azofarbstoffe, welche aus Aethylendiphenyldiamin durch Combination mit Diazokörpern entstehen, vgl. Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 47762; *Frdl.* **II**, 460. — $C_{14}H_{16}N_2.2HNO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 164,5° (corr.) (MILLS, *Soc.* **77**, 1023). — $C_{14}H_{16}N_2.HgCl_2$. *B.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Diphenyläthylendiamin und $HgCl_2$ (M., *Soc.* **77**, 1023). Rhombische Platten. Schmelzp.: 129° (corr.).

* **Dinitrosoäthylendiphenyldiamin** $C_{14}H_{14}O_2N_4$ (*S. 343*).

S. 343, Z. 27 v. o. statt: „p-Dinitrosoäthylendiphenyldiamin" lies: „Dinitrosoäthylendiphenyldiamin".

a) * ***N-Dinitrosoderivat*** $C_6H_5.N(NO).CH_2.CH_2.N(NO).C_6H_5$ (*S. 343, Z. 27 v. o.*). Wird durch Eisessig-Salzsäure in p-Dinitrosodiphenyläthylendiamin (s. sub b) umgelagert (FRANCIS, *Soc.* **71**, 423).

b) ***p-Dinitrosoderivat*** $C_2H_4[NH.C_6H_4(NO)]_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen des isomeren N-Nitrosoderivats (s. sub a) mit 6 Thln. Eisessig und dem halben Volumen conc. Salzsäure (F., *Soc.* **71**, 423). — Sehr wenig lösliches, orangebraunes Pulver. — $C_{14}H_{14}O_2N_4.2HCl$. Gelblichbraunes Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol.

* Tetranitrodiphenyläthylendiamin $C_{14}H_{12}O_8N_6$ (*S. 343*). a) * ***2,4,2',4'-Tetranitroderivat*** $C_2H_4[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$ (*S. 343, Z. 17 v. u.*). *B.* Beim Nitriren von Diphenyläthylendiamin in Eisessig mit conc. Salpetersäure, neben einem bei 85° schmelzenden (s. sub b) Isomeren (MILLS, *Soc.* **77**, 1020). — Schmelzp.: 307—308° (corr.).

b) ***Tetranitrodiphenyläthylendiamin*** *B.* Bei der Nitrirung des Diphenyläthylendiamins, neben dem 2,4,2',4'-Derivat (s. o.) (M., *Soc.* **77**, 1020). — Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Essigäther. Geht beim Erhitzen in Acetonlösung in das 2,4,2',4'-Derivat über.

Dimethyläthylendiphenyldiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_2H_4[N(CH_3).C_6H_5]_2$. *B.* Aus Aethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 41) und Methylanilin (S. 145) (BISCHOFF, *B.* **31**, 3256). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 165°.

*Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin, Di-p-Nitrosophenylpiperazin $C_{16}H_{16}O_2N_4$ = $ON.C_6H_4.N<\substack{CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2}>N.C_6H_4.NO$ (*S. 344*). Spaltet sich bei der Einwirkung von SO_2 oder beim Erwärmen mit $NaHSO_3$-Lösung in Piperazin (Spl. Bd. I, S. 628) und eine Aminophenoldisulfosäure (BAYER & Co., D.R.P. 74628; *Frdl.* **III**, 957).

*Trimethylenphenyldiamin $C_9H_{14}N_2 = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5$ (*S. 344—345*). Pikrat $C_9H_{14}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Grünliche Krystalle. Zersetzt sich bei 195° (GOLDENBERG, *B.* **23**, 1169).

Harnstoffderivat, Anilinopropylharnstoff $C_{10}H_{15}ON_3 = NH_2.CO.NH.C_3H_6.NH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 377.*

*Trimethylendiphenyldiamin $C_{15}H_{18}N_2 = C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5$ (*S. 345*). *B.* Aus Trimethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 43) und Anilin, neben etwas N-Phenyltrimethylenimin (s. u.) und NN'-Diphenylbistrimethylendiimin(?) (SCHOLTZ, *B.* **32**, 2254). — Kp_{16}: 280—285°. — $C_{15}H_{18}N_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 145°. — $C_{15}H_{18}N_2.H_2PtCl_6$. Rosettenförmige Nadeln. Schmelzp.: 202°. — $C_{15}H_{18}N_2.H_2SO_4$. Schmelzp.: 156°.

N-Phenyltrimethylenimin $C_9H_{11}N = C_6H_5.N<\substack{CH_2\\CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Trimethylenbromid und Anilin, neben viel Trimethylendiphenyldiamin (s. o.) und etwas NN'-Diphenylbistrimethylendiimin(?) (SCH., *B.* **32**, 2254). — Oel. Kp_{16}: 130—132°. Kp_{760}: 242° bis 245°. — Pikrat $C_9H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

1,4-Bis-o-Nitranilinopentan $C_{17}H_{20}O_4N_4 = NO_2.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH.C_6H_4.NO_2).CH_3$. *B.* Aus 1,4-Dibrompentan (Spl. Bd. I, S. 45) und o-Nitranilin in Alkohol (SCHOLTZ, FRIEMELT, *B.* **32**, 852). — Orangerothe Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 172°.

Diisobutyläthylendiphenyldiamin $[(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH.C_6H_5)—]_2$, *s. Base $C_{22}H_{32}N_2$ Hptw. Bd. II, S. 444, Z. 3 v. u. und Spl. dazu.*

*Phenylamidine (*S. 345—347*). *Diphenylmethanamidin, Diphenylformamidin $C_{13}H_{12}N_2 = CH(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$ (*S. 345—346*). *B.* Bei 3/4-stdg. Kochen von 37 g Anilin mit 30 g Orthoameisensäureäther (Spl. I, S. 117) (CLAISEN, *A.* **287**, 366; vgl. {WICHELHAUS, *B.* **2**, 116}). 10 g Formanilid (S. 166) + 7,6 g Anilin werden, zusammen verrieben, in überschüssiges PCl_3 eingetragen (ZWINGENBERGER, WALTHER, *J. pr.* [2] **57**, 222). — *Darst.* Das Chlorhydrat entsteht bei kurzem Stehen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin, gelöst in 2 Thln. Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Orthoameisenäther (CL.). Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Orthoameisenäther mit 2 Mol.-Gew. Anilin 1/2 Stunde lang auf 100° und krystallisirt das Product um (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 473). — Schmelzpunkt: 138—139° (CL.). Löst sich bei 9° in ca. 250 Thln. Petroleumäther. Zerfällt beim Kochen mit wässerigem Alkohol rasch {in Anilin und Formanilid (TOBIAS, *B.* **15**, 2450)}. Salpetersäure liefert p-Nitranilin (S. 143). Mit Phenylhydrazin entsteht Methenyldiphenylhydrazidin (Hptw. Bd. IV, S. 1096), mit Hydroxylamin Methenylanilidoxim (Hptw. Bd. II, S. 448). Reagirt nicht mit Phenylisocyanat. Beim Kochen mit Orthoameisenäther entsteht Formanilid-O-Aethyläther (S. 168). Alkylirungs- und Acylirungsversuche: Z., W., *J. pr.* [2] **57**, 219). — $*(C_{13}H_{12}N_2HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 228°. — Pikrat $C_{13}H_{12}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Wasser, heissem Eisessig und Alkohol.

Phenyl-2,4-Dichlorphenylformamidin $C_{13}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_5N:CH.NH.C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus Formanilid-O-Aethyläther (S. 168) und 2,4-Dichloranilin (S. 140) (WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 388). — Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 159°.

Di-m-Bromdiphenylformamidin $C_{13}H_{10}N_2Br_2 = C_6H_4Br.N:CH.NH.C_6H_4Br$. *B.* Aus Orthoameisenäther (Spl. Bd. I, S. 117) und m-Bromanilin (S. 141) (WALTHER, *J. pr* [2] **52**, 430; **53**, 475). — Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 135°.

Bistribromphenylformamidin $C_{13}H_6N_2Br_6 = C_6H_2Br_3.N:CH.NH.C_6H_2Br_3$. Schmelzpunkt 78° (WALTHER).

*Dinitrodiphenylformamidin $C_{13}H_{10}O_4N_4 = C_6H_4(NO_2).N:CH.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 346*).

a) ****m*-Derivat** (*S. 346*). *B.* Aus Orthoameisenäther (Spl. Bd. I, S. 117) und m-Nitranilin (S. 143) (W., *J. pr.* [2] **53**, 474). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

b) ***o*-Derivat.** Schmelzp.: 124—125° (W.).

c) ***p*-Derivat.** Blättchen. Schmelzp.: 236—237° (W.).

*Methyldiphenylformamidin $C_{14}H_{14}N_2 = HC(:N.C_6H_5).N(CH_3).C_6H_5$ (*S. 346*). *B.* Aus Formanilid (S. 166), Methylanilin (S. 145) und PCl_3 (WHEELER, JOHNSON, *B.* **32**, 40; *Am.* **20**, 859). Aus Diphenylformamidin und CH_3J beim Erhitzen auf 135—140° in schlechter Ausbeute (W., J.). — Hellgelbes Oel. Leicht löslich in kaltem Petroleumäther.

Kp: 218,5—219°. — $C_{14}H_{14}N_2$.HCl. Durchsichtige, rhomboëdrische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 228°. — $C_{14}H_{14}N_2$.HCl.AuCl_3. Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 145°.

*Diphenyläthanamidin $C_{14}H_{14}N_2$ = C_6H_5.NH(C_6H_5.N:)C.CH_3 (*S. 346*). *B.* Beim Erwärmen von Vinylidenoxanilid (Spl. zu Bd. II, S. 411) mit alkoholischer Salzsäure (v. PECHMANN, *B.* **30**, 2792, 2879). Aus Aethylisoacetanilid (3 g) (S. 175) beim Erwärmen mit Anilin (2 g) auf dem Wasserbade (LANDER, *Soc.* **77**, 738). Aus Diphenylharnstoff (S. 186) und Acetylchlorid durch Erhitzen auf 150° (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 188). — Löslich in Benzol. — *$(C_{14}H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 210°. — Permanganat. Rothe Blättchen. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 169° (P.); 165° (D.).

Diphenylisonitrosoäthanamidin $C_{14}H_{13}ON_3$ = HO.N:CH.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5. *B.* In die auf 90—100° erhitzte Mischung von Hydroxylamin-Chlorhydrat, Wasser und Anilin trägt man unter Umrühren Chloralhydrat (Spl. Bd. I, S. 474) ein (GEIGY & Co., D.R.P. 113 848; *C.* **1900** II, 927). — Schwach gelbliches, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, verdünnten Säuren und Aetzalkalien. Beim Eintragen in 40—50° warme, conc. Schwefelsäure entsteht α-Isatinanilid (Spl. zu Bd. II, S. 1610) (G. & Co., D.R.P. 113 981; *C.* **1900** II, 929).

*Aethenyliminobenzanilid (*S. 347*) $C_{15}H_{12}ON_2$ = $CH_3.C{<}^{N.C_6H_4}_{N(C_6H_5)}{>}CO$? Constitution? *Vgl. Bd. IV, S. 901, Z. 6 v. u. und S. 902, Z. 1 v. o. Verbindungen, welchen die gleiche Constitution beigelegt wird.*

*Aethyldiphenyläthanamidin $C_{16}H_{18}N_2$ = CH_3.C(:N.C_6H_5).N(C_2H_5)(C_6H_5) (*S. 347*). *B.* Aus Acetanilid (S. 169) und Aethylanilin (S. 153) (AUBERT; vgl. *Z. Kr.* **29**, 283). Triklin: FOCK, *Z. Kr.* **29**, 283. — Schmelzp.: 42° (A.).

Diphenylpropanamidin $C_{15}H_{16}N_2$ = C_2H_5.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5. *B.* Durch Erwärmen des Methylvinylidenoxanilids (Spl. zu Bd. II, S. 410) mit alkoholischer Kalilauge, neben Kaliumoxalat (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 620). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 105°.

Diphenylbutanamidin $C_{16}H_{18}N_2$ = C_3H_7.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5. a) ***Diphenylnormalbutanamidin*** $CH_3.CH_2.CH_2$.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5. *B.* Aus Carbanilid (S. 186) und Butyrylchlorid (Spl. Bd. I, S. 164) durch Erhitzen auf 150° (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 189). — Nadeln. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{32}H_{38}N_4PtCl_6$. Roth.

b) ***Diphenylisobutanamidin*** $(CH_3)_2$CH.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5. *B.* Durch Erwärmen des Dimethylvinylidenoxanilids (Spl. zu Bd. II, S. 410) mit alkoholischer Kalilauge (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 621). Aus Isobutyranilid (S. 177) und Anilin mittels PCl_3 (v. P., A.). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 90—91°.

Diphenyläthanamidincarbonsaures Anilin $C_{21}H_{21}O_2N_3$ = $C_6H_5NH_2.CH_2(CO_2H)$. C(:NC_6H_5).NH.C_6H_5. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Malonamidamidin (Spl. Bd. I, S. 763) mit Anilin (+ Alkohol) (PINNER, *B.* **28**, 479). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 223°.

Diphenylbutanonamidincarbonsäureäthylester $C_{19}H_{20}O_3N_2$ = C_6H_5.NH.C(:N. C_6H_5).CH($COCH_3$).$CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Carbodiphenylimid (Hptw. Bd. II, S. 452) und Acetessigester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (TRAUBE, EYME, *B.* **32**, 3178). — Schmelzp.: 109°.

Diphenyläthanamidindicarbonsäurediäthylester $C_{20}H_{22}O_4N_2$ = C_6H_5.NH.C(:N. C_6H_5).CH$(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Carbodiphenylimid und Malonester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (T., E., *B.* **32**, 3178). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 167°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetodiphenyläthanamidin $C_{18}H_{18}O_2N_2$ = C_6H_5.NH.C(:N.C_6H_5).CH$(COCH_3)_2$. *B.* Aus Carbodiphenylimid und Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (TRAUBE, EYME, *B.* **32**, 3178). — Nadeln. Schmelzp.: 150°.

*Phenyltriamine (*S. 347—352*). *Acetylentriphenyltriamin $C_{20}H_{19}N_3$ = C_2H_2. $N_3H_2(C_6H_5)_3$ (*S. 348*). Vgl. ELBS, NEWMAN, *J. pr.* [2] **58**, 248.

Glykolphenylguanidin HN:C(NH.C_6H_5).NH.$CH_2.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 428.*

N-Oxydiphenylguanidin $C_{13}H_{13}ON_3$ = HO.N:C$(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Thiocarbanilid (Hptw. Bd. II, S. 394) mit PbO und alkoholischer Hydroxylaminlösung (STOLLÉ, *B.* **32**, 2238). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°.

*Triphenylguanidine $C_{19}H_{17}N_3$ = $CH_2(C_6H_5)_3N_3$ (*S 349—350*). a) *α-***Triphenylguanidin*** C_6H_5.N:C$(NH.C_6H_5)_2$ (*S. 349*). *B.* Aus Thiocarbanilid (Hptw. Bd. II, S. 394) und Mercurioanilin (S. 139) (MONTECCHI, *G.* **28** II, 435). Aus 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanidchlorid (S. 169) und 4 Mol.-Gew. Anilin, verdünnt mit Aether ({SELL, ZIEROLD, *B.* **7**, 1231; NEF, *A.* **270**, 282;} HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 982). — Schmelzp.: 144—144,5° (DIXON, *Soc.* **75**, 405). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke siehe: HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* **13**,

292. — *Chlorhydrat. Weisse Prismen. Schmelzp.: 238° (uncorr.) (D.). — *Pikrat. Schmelzp.: 180° (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 184).

S. 350, Z. 21 v. o. statt: „Phenylensenföl und Thiocarbanild" lies: „Phenylsenföl und Thiocarbanilid".

b) ***β-Triphenylguanidin** $HN:C[NH(C_6H_5)][N(C_6H_5)_2]$ (*S. 351*). *B.* Beim Erhitzen von Diphenylcyanamid (Hptw. Bd. II, S. 451) mit salzsaurem Anilin auf 160—170° (v. BRAUN, *B.* **33**, 2725).

***Tetraphenylguanidin** $C_{25}H_{21}N_3 = HN:C[N(C_6H_5)_2]_2$ (*S. 351—352*). *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Diphenylcyanamid (Hptw. Bd. II, S. 451) auf 170—180° (v. B., *B.* **33**, 2724).

*Phenyltetramine und -Pentamine (*S. 352—353*). **Aminodiphenylguanidin** $C_{13}H_{14}N_4 = NH_2.NH.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 10 g Thiocarbanilid (S. 197) mit 14 g 50%iger Hydrazinhydratlösung und 5 g Aetzkali, gelöst in 30 ccm Alkohol, auf 110—115°, neben dem Anilinadditionsproduct vom Schmelzp.: 105° (s. u.), etwas Diphenylharnstoff und kleinen Mengen einer bei 232° schmelzenden, schwefelfreien Base (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1062). — Derbe Krystalle aus Aether + Petroleumäther, die bei 98—99° schmelzen und sich bei 180° zersetzen. Nadeln aus Benzol, welche 1 Mol.-Gew. C_6H_6 enthalten und bei 72° erweichen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Petroleumäther, sonst ziemlich leicht löslich. Wird von Säureanhydriden in Triazole, von salpetriger Säure in 4-Phenyl-5-Phenyliminotetrazolon (Spl. zu Bd. IV, S. 1312) übergeführt. — Chlorhydrat. Nädelchen aus Alkohol + Aether. Zerfliesst an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{13}H_{14}N_4.HNO_3$. Quadratische Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 184—186° (unter Blasenwerfen). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{13}H_{14}N_4.H_2SO_4$. Nadeln aus Alkohol + Aether. Enthält Krystallalkohol. Schmilzt unscharf bei 95°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat $(C_{13}H_{14}N_4)_2C_2H_2O_4$. Blättchen aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 209—210° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{14}N_4.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen aus Alkohol oder Wasser. Schmelzp.: 135°. Aus Aether scheiden sich glänzende, gelbe Blättchen $(C_{13}H_{14}N_4.C_6H_3O_7N_3)_2 + (C_2H_5)_2O$ ab, die gegen 100° aufschäumen, dann wieder erstarren und bei 135° zum zweiten Male schmelzen.

Verbindung mit Anilin $C_{19}H_{21}N_5 = C_{13}H_{14}N_4 + C_6H_5.NH_2$. *B.* Aus Aminodiphenylguanidin und Anilin (B., B., *B.* **32**, 2816; **33**, 1064). — Wasserhelle Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich, ausser in Petroleumäther. — Oxalat $C_{19}H_{21}N_5.C_2H_2O_4$. Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 160°.

Verbindung mit p-Toluidin $C_{20}H_{23}N_5 = C_{13}H_{14}N_4 + CH_3.C_6H_4.NH_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 108° (B., B., *B.* **33**, 1064).

Amino-bis-p-Chlorphenyl-Guanidin $C_{13}H_{12}N_4Cl_2 = NH_2.NH.C(:N.C_6H_4Cl).NH.C_6H_4Cl$. *B.* Neben etwas Di-p-Chlorcarbanilid, durch Erhitzen von Di-p-Chlorthiocarbanilid (Hptw. Bd. II, S. 396) mit überschüssigem Hydrazinhydrat und alkoholischer Kalilauge auf 110° (BUSCH, *B.* **32**, 2817; vgl. *B.* **33**, 1058). — Schmelzp.: 135°.

***Phenylguanylguanidin** $C_8H_{11}N_5 = NH(C_6H_5).C(NH).NH.C\!\!<\!\!{NH \atop NH_2}$ (*S. 352*). *Der im Hptw. angegebene Schmelzp.: 237° (Emich, M.* **12**, *16) kommt nicht der Base, sondern dem Chlorhydrat zu.*

Pentaphenylbiguanid $C_{32}H_{27}N_5 = {C_6H_5.NH \atop C_6H_5.N}\!\!>\!\!C.N(C_6H_5).C\!\!<\!\!{NH.C_6H_5 \atop N-C_6H_5}$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von Carbodiphenylimid (Hptw. Bd. II, S. 452) mit überschüssigem Anilin in alkoholischer Lösung (MARCKWALD, *A.* **286**, 361). Beim Entschwefeln von Thiocarbanilid (S. 197) (SCHALL, *J. pr.* [2] **55**, 416). — Krystalle. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Eisessig, Essigester und heissem Benzol, kaum löslich in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Triphenylguanidin. — $C_{32}H_{27}N_5.HCl$. Niederschlag. Schmelzp.: 213°. — $(C_{32}H_{27}N_5.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol.

*Säurederivate des Anilins (Anilide) (*S. 354—425*) und anderer Arylamine. Beim Schütteln alkalischer Lösungen primärer Arylamine mit *Phosphoroxychlorid* entstehen Orthophosphorsäuretriarylamide, $OP(NH.R)_3$, und die Alkalisalze diamidirter Orthophosphorsäuren $OP(NH.R)_2.OMe$. Bei der Anwendung von Phosphorsulfochlorid bilden sich vorwiegend Orthosulfophosphorsäureamide $SP(NH.R)_3$, neben nur geringen Mengen diamidirter Orthosulfophosphorsäuren $SP(NH.R)_2.OH$ (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2099, 2112).

Formylderivate der Basen entstehen beim Behandeln von Formamid (Spl. Bd. I, S. 696) mit 1 Mol.-Gew. Base und 1 Mol.-Gew. Eisessig (HIRST, COHEN, *Soc.* **67**, 829): $CHO.NH_2 + C_6H_5.NH_2 + C_2H_4O_2 = CHO.NH.C_6H_5 + NH_4.C_2H_3O_2$.

Säureanilide mit zwei (einwerthigen) Säureradicalen erhält man durch Behandeln der Quecksilber- oder Silber-Salze der einfachen Säureanilide mit Säurechloriden, in Gegenwart von Benzol (oder Aether) (WHEELER, *Am.* **18**, 695). Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge wird das Säureradical von niederem Molekulargewicht eliminirt: $CHO.N(C_2H_3O).C_6H_5 + NaOH = CHO_2.Na + C_2H_3O.NH.C_6H_5$.

Die *Anilidbildung* aus einer Säure und Anilin verläuft bei Gegenwart von einem Ueberschuss der Base als Reaction zweiter Ordnung; sie lässt sich durch Anwesenheit einer stärkeren Säure beschleunigen und wird dann, eine genügende Concentration dieses Zusatzes vorausgesetzt, zu einer Reaction erster Ordnung (H. GOLDSCHMIDT, WACHS, *Ph. Ch.* **24**, 353). Versuche über die *Bildungsgeschwindigkeit* der Anilide bei der Einwirkung von Anilin und Methylanilin auf Säuren: BISCHOFF, *B.* **30**, 2321, 3177.

Die Säureanilide zeigen *kryoskopische Anomalie*, welche indess durch orthoständige Substituenten abgeschwächt oder aufgehoben wird (AUWERS, PELZER, *Ph. Ch.* **23**, 449).

Die Säureanilide bilden mit Säuren zwei Typen von *Salzen*, nämlich 2:1-Salze, z. B. $(C_6H_5.NH.CO.CH_3)_2HCl$ und 1:1-Salze, z. B. $C_6H_5.NH.CO.CH_3.HCl$ (dagegen bilden die Pseudoformen, die Imidoäther, 1:1-Salze und 1:2-Salze) (WHEELER, BARNES, PRATT, *Am.* **19**, 672). Gewisse Anilide (z. B. Homologe und Bromderivate des Acetanilids) vereinigen sich mit Alkalihydroxyden beim Verreiben in Aether zu ätherlöslichen Verbindungen vom Typus $R.NH.CO.CH_3.NaOH(= R.N[Na].C(OH]_2.CH_3?)$ (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 157). Zur Structur der Silbersalze von Säureaniliden vgl.: WH., WALDEN, *Am.* **19**, 129.

Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Säureanilide entstehen *Phenyl-Acyl-Stickstoffchloride* $C_6H_5.NCl(CO.R)$, welche mit Alkohol, starker Salzsäure, Cyanwasserstoff, Jodkalium oder Wasserstoffsuperoxyd die Anilide regeneriren. Beim Aufbewahren bezw. Erhitzen erleiden sie Umlagerung zu im Kern chlorirten Aniliden, indem das Chloratom vom Stickstoff in den Kern — und zwar in die para-Stellung bezw. bei besetzter p-Stellung in die o-Stellung — wandert (vgl. CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1046). Den Phenyl-Acyl-Stickstoffchloriden analog zusammengesetzte und analog reagirende *Bromverbindungen* entstehen aus den Aniliden durch Einwirkung von unterbromiger Säure (CH., O., *B.* **32**, 3573).

Ueber die Constitution *acylirter Nitrosamine* vgl.: BRÜHL, *B.* **30**, 816.

Aromatisch substituirte Harnstoffe entstehen leicht aus cyansaurem Kalium und aromatischen Aminen in Eisessiglösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 268). Die einfach substituirten Harnstoffe lassen sich mit Ausnahme der in o-Stellung zur Imidgruppe substituirten leicht nitrosiren. Die Nitrosoderivate sind jedoch leicht zersetzlich und können nicht zu Hydrazinderivaten reducirt werden (W., W., *J. pr.* [2] **59**, 281).

Isoarylharnstoffe, wie $C_6H_5.N:C(O.CH_3).NH.C_6H_5$, entstehen aus Carbodiimiden (wie $C_6H_5.N:C:N.C_6H_5$) durch Erhitzen mit Alkoholen auf höhere Temperatur oder durch Einwirkung von Natriumalkylat auf die alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, sowie durch Einwirkung von Natriumalkylat auf das Monohydrochlorid des Carbodiimids (vgl. DAINS, *Am. Soc.* **21**, 136). Wasser ist auf Isoarylharnstoffe ohne Einwirkung. Trockenes Salzsäuregas wird zu Hydrochloriden addirt; wässerige Salzsäure spaltet in Alkylchloride und Diarylharnstoffe. Eisessig bewirkt Bildung von Diarylharnstoff und Alkylacetat. Ammoniak und Anilin sind ohne Wirkung; erst bei 200° werden Spuren von Guanidinen gebildet. Aetzalkalien wirken beim Kochen noch nicht ein. Säurechloride bilden Acyldiarylharnstoffe und Alkylchloride. Einwirkung von Essigsäureanhydrid: DAINS, *Am. Soc.* **22**, 193. Beim Erhitzen der Isoarylharnstoffe für sich auf 295—300° erfolgt Rückbildung der Carbodiarylimide unter Abspaltung von Alkylen.

Aromatische Carbimide CO:N.R (*Arylisocyanate*) erhält man nach folgender Darstellungsmethode: Eine Lösung von 5 g der aromatischen Base in 100—150 ccm Benzol wird unter Rühren in 50 g einer 20%igen Lösung von $COCl_2$ (Spl. Bd. I, S. 219) in Toluol gegossen. Nach nochmaligem Zusatz von 50 g der $COCl_2$-Lösung wird bis zur Lösung des zuerst entstehenden Niederschlags (Chlorhydrat der Base) erhitzt. Erfolgt nach 20 Minuten noch keine völlige Auflösung, so werden nochmals 10 g der $COCl_2$-Lösung hinzugefügt. Nach vollständiger Auflösung werden Benzol und Toluol abdestillirt und das als Rückstand verbleibende Carbimid aus Ligroïn umkrystallisirt (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 586).

Beim Kochen der Amine mit CS_2 entstehen *Diarylthioharnstoffe* R.NH.CS.NH.R (HOFMANN, *A.* **57**, 266). Die Reaction wird durch die kleinen Mengen Schwefel eingeleitet, welche der Schwefelkohlenstoff stets gelöst enthält (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2245). Durch Zusatz von Schwefel wird sie sehr beschleunigt (HUG.). Diese Thioharnstoffe werden auch glatt beim Schütteln eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Amin und 1 Mol.-Gew. CS_2 mit ca. 1 Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd gebildet (v. BRAUN, *B.* **33**, 2726). Sie reagiren bei Gegenwart von alkoholischem Kali mit Hydrazin unter Bildung von Aminoguanidinen $R.N:C(NH.R).NH.NH_2$ (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1058). — Ueber Acylderivate der aromatischen Thioharnstoffe s. HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3649.

Senföle addiren sich an aromatische Kohlenwasserstoffe oder Phenoläther bei Gegenwart von frisch bereitetem Aluminiumchlorid zu Thioaniliden (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 572).

Arylnitramine $R.NH.NO_2$ = *Diazosäuren, s. Diazobenzolsäure Hptw. Bd. IV, S. 1528 und analoge Verbindungen in Hptw. Bd. IV, S. 1529 ff. und Spl. dazu.*

S. 355, Z. 5 v. o. statt: „B. 22, 706" lies: „B. 22, 906".

*Anilide der unorganischen Säuren (*S. 355—358*). ***Thionylanilin** $C_6H_5.N:SO$ (*S. 355*). *B.* {....(MICHAELIS, HERZ, ...)} D.R.P. 59062; *Frdl.* **III**, 990). — Liefert bei der Einwirkung auf in Benzol gelöste Arylhydroxylamine sulfaminsaure Salze und Azokörper (M., PETOU, *B.* **31**, 988).

S. 355, Z. 31 v. u. statt: „bei 15 mm" lies: „bei 15°".

S. 356, Z. 22 v. o. statt: „$B_2O_3.C_6H_5.NO_2$" lies: „$B_2O_3.C_6H_5.NH_2$".

Phosphazobenzolchlorid $C_6H_5.N:PCl$. *B.* Bei 40—48-stdg. Kochen von 70 g reinem, trockenem, salzsaurem Anilin mit 350 g PCl_3 (MICHAELIS, SCHRÖTER, *B.* **27**, 491). Die filtrirte Lösung wird im Vacuum bei 105° abdestillirt und der mit Ligroïn gewaschene Rückstand aus wenig heissem Benzol umkrystallisirt. — Prismen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 136—137° (im zugeschmolzenen Rohr). Destillirt auch im Vacuum nicht unzersetzt. Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$, mässig in kaltem Benzol. Zersetzt sich an feuchter Luft in phosphorige Säure und salzsaures Anilin. Analog wirken Alkohol und Phenol. Mit Phenolnatrium entsteht Phosphazobenzolphenylester (Hptw. Bd. II, S. 659). Piperidin erzeugt Phosphazobenzolpiperidid (Hptw. Bd. IV, S. 11). Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung in Benzol entstehen salzsaures Anilin und PCl_3.

Phosphazobenzolanilid $C_{12}H_{11}N_2P + H_2O = C_6H_5N:P.NH.C_6H_5 + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Phosphazobenzolchlorid (s. o.) mit Anilin (M., SCH., *B.* **27**, 495). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152—153°.

Anilidophosphorsäurediäthylester, Anilin-N-Phosphinsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_3NP = C_6H_5.NH.PO(O.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Anilin-N-Oxychlorphosphin (s. u.) mit absolutem Alkohol (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2572). — Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser.

Anilidophosphorsäuredichlorid, Anilin-N-Oxychlorphosphin $C_6H_6ONCl_2P = C_6H_5.NH.POCl_2$. Molekulargewichtsbestimmungen: ODDO, *G.* **29** II, 337. *B.* Beim Erwärmen von trockenem, salzsaurem Anilin mit $POCl_3$ und etwas Benzol (M., SCHU., *B.* **26**, 2939). Man fällt durch Ligroïn. — Nadeln oder Würfel (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 84°. Destillirt nicht unzersetzt. Entwickelt beim Erhitzen auf 90° Salzsäure.

Diphenylamin-N-Phosphinsäure $C_{12}H_{12}O_3NP = (C_6H_5)_2N.PO(OH)_2$. *B.* Beim Auflösen von Diphenylamin-N-Oxychlorphosphin (s. u.) in heisser Ammoniaklösung (OTTO, *B.* **28**, 614). — Krystallinisch. Aeusserst zersetzlich.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_3NP = C_{12}H_{10}NPO_3(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von $(C_6H_5)_2N.POCl_2$ (s. u.) mit absolutem Alkohol (O.). — Blättchen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$.

Diphenylamin-N-Oxychlorphosphin $C_{12}H_{10}ONCl_2P = (C_6H_5)_2N.POCl_2$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen auf 160° von 1 Mol.-Gew. Diphenylamin (S. 155) mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ (O., *B.* **28**, 613). Man kocht das Product mit Ligroïn aus und giesst den Auszug in Eiswasser. — Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht Diphenylamin-N-Phosphinsäure (s. o.).

Trichlorphosphanil $PCl_3:N.C_6H_5$. *B.* Wird durch Erhitzen von PCl_5 mit salzsaurem Anilin auf 170° als weisses Sublimat erhalten (GILPIN, *Am.* **19**, 354). — Aeusserst leicht durch Wasser und andere Flüssigkeiten zersetzlich. Liefert mit warmer conc. Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffentwickelung Sulfanilsäure (Hptw. Bd. II, S. 568).

***Dianilido-o-Phosphorsäure** $C_{12}H_{13}O_2N_2P = OH.PO(NH.C_6H_5)_2$ (*S. 356*). *B.* Neben o-Phosphorsäureanilid (S. 164), beim Schütteln von Anilin mit $POCl_3$ in Sodalösung (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2104). — Blätter. Schmelzp.: 213° (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2574); 214—216° (A., R.). Die bei 100° getrocknete Säure ist nur wenig löslich; wird von siedendem Wasser in Phosphorsäure und Anilin zerlegt. — $Cu(C_{12}H_{12}O_2N_2P)_2$.

Dianilidophosphorsäurechlorid, Dianilin-N-Oxychlorphosphin $C_{12}H_{12}ON_2ClP = (C_6H_5.NH)_2POCl$. Molekulargewichtsbestimmungen: ODDO, *G.* **29** II, 339. *B.* Bei 48 Stunden langem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. $C_6H_5.NH_2.HCl$ mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (M., SCHU., *B.* **27**, 2574). Durch Verreiben des Natriumsalzes der Säure mit PCl_5 (A., R., *B.* **33**, 2105). — *Darst.* Bei 40-stdg. Erhitzen auf 100° und dann auf 150°, bis zum Schmelzen, von 2 Mol.-Gew. gepulvertem, salzsaurem Anilin und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ und 1 Vol. Xylol (M., SILBERSTEIN, *B.* **29**, 720). Man kocht das Product mit Wasser aus. — Nadeln. Schmelzp.: 174° (M., SCHU.); 159° (A., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether

und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in Salzsäure und Oxyphosphazobenzolanilid (s. u.).

Oxyphosphazobenzolanilid $C_{24}H_{22}O_2N_4P_2 = \frac{C_6H_5.N}{C_6H_5.NH}{>}P{<}\frac{O}{O}{>}P{<}\frac{N.C_6H_5}{NH.C_6H_5}$ (?) (O., *G.* **29** II, 340). *B.* Man erhitzt 2 Mol.-Gew. gepulvertes, salzsaures Anilin mit 1 Mol.-Gew. reinem $POCl_3$ und Xylol erst 15 Stunden lang auf 120° und dann auf 150°, (M., S., *B.* **29**, 717). Man erhitzt das Product mehrere Stunden lang mit Wasser, wäscht es dann mit Wasser und kocht es mit Alkohol und hierauf mit Aether aus. — Beim Erhitzen von Dianilin-N-Oxychlorphosphin (S. 163) oder von o-Phosphorsäureanilid (s. u.) (M., S.). — Feines Pulver. Schmelzp.: 320—325° (O.). Unlöslich in Alkohol u. s. w. Sehr beständig. Zerfällt mit Vitriolöl in Anilin und Phosphorsäure. Bei längerem Erhitzen mit Eisessig entstehen o-Phosphorsäureanilid, Phosphorsäure und Anilin. Mit Natriumäthylat entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{28}O_3N_4P_2$ (s. u.). Mit Phenol entsteht bei 140° die Verbindung $C_{30}H_{28}O_3N_4P_2$, bei höherer Temperatur dagegen Dianilin-N-Phosphinsäurephenylester $C_{18}H_{17}O_2N_2P$ (Spl. zu Bd. II, S. 660). Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht Trianilin-N-Phosphinhydroxyd (s. u.).

Verbindung $C_{26}H_{28}O_3N_4P_2 = (C_6H_5.NH)_2.PO.N(C_6H_5).PO(O.C_2H_5).NH.C_6H_5$ (?) *B.* Bei allmählichem Eintragen von Oxyphosphazobenzolanilid (s. o.) in die conc. Lösung von Natrium in absolutem Alkohol (M., S., *B.* **29**, 718). — Glänzende Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser und Aether. Wird von Säuren und Alkalien nicht verändert.

*o-Phosphorsäureanilid $C_{18}H_{18}ON_3P = PO(NH.C_6H_5)_3$ (S. *357*). Molekulargewichtsbestimmungen: Oddo, *G.* **29** II, 341. *B.* Aus $C_6H_5.NH.POCl_2$ oder $(C_6H_5.NH)_2.POCl$ (S. 163) und Anilin (M., Schu., *B.* **27**, 2575). Durch Schütteln von Anilin in Sodalösung mit $POCl_3$, neben Dianilidophosphorsäure (A., R., *B.* **33**, 2103). Bei der Einwirkung von 6 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in wasserfreier Benzollösung (O., *G.* **29** II, 341). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 212—213° (O.), Schmelzp.: 212—215° (A., R.). Zerfällt beim Erhitzen in Anilin und Oxyphosphazobenzolanilid (s. o.).

Verbindung von o-Phosphorsäureanilid mit Anilin $(C_6H_5.NH)_3PO + C_6H_5.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Phosphorsäureanilid mit Anilin (M., S., *B.* **29**, 722). — Grosse Säulen. Schmelzp.: 180°. Zerfällt beim Krystallisiren aus Alkohol allmählich, mit Säuren sofort in Anilin und Phosphorsäureanilid.

Trianilin-N-Phosphinhydroxyd $C_{18}H_{20}O_2N_3P = (C_6H_5.NH)_3.P(OH)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf 150° von 10 g Oxyphosphazobenzolanilid oder o-Phosphorsäureanilid (s. o.) mit 2 Vol. Wasser (M., S., *B.* **29**, 721). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 217°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Wird von verdünnten Säuren und Alkalien nicht verändert. Zerfällt beim Erhitzen in Oxyphosphazobenzolanilid, Anilin und Wasser.

Diphenylamindianilin-N-Phosphinoxyd $C_{24}H_{22}ON_3P = (C_6H_5)_2N.PO(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. $(C_6H_5)_2N.POCl_2$ (S. 163) mit 4 Mol.-Gew. Anilin (Otto, *B.* **28**, 615). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 232°. Löslich in heissem Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w.

Chlorphostetranilid $C_{24}H_{24}N_4ClP = PCl(NH.C_6H_5)_4$. *B.* Durch Behandlung von Anilin mit Phosphorpentachlorid (Gilpin, *Am.* **19**, 357). — Monokline Prismen. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol. Aeusserst beständige, in den meisten Flüssigkeiten unlösliche Verbindung, die auch durch längeres Erhitzen mit dem Gebläse im Sauerstoffstrom nur zum Theil zersetzt wird. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf 180° zerfällt sie in Anilin und Phosphorsäure.

p-Chloranilidophosphorsäure, p-Chloranilin-N-Phosphinsäure $C_6H_7O_3NClP = C_6H_4Cl.NH.PO(OH)_2$. *B.* Beim Auflösen von p-Chloranilin-N-Oxychlorphosphin (s. u.) in Ammoniak (O., *B.* **28**, 617). Man fällt unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure. — Seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp: 155°. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether und kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in p-Chloranilin und H_3PO_4. Wird von Alkalien auch beim Erhitzen nicht verändert. — $Ag_2.C_6H_5O_3NClP$. Niederschlag. Glänzende Nadeln (aus Wasser).

Diäthylester $C_{10}H_{15}O_3NClP = C_6H_5O_3NClP(C_2H_5)_2$. Blättchen. Schmelzp : 76° (O.).

p-Chloranilidophosphorsäuredichlorid, p-Chloranilin-N-Oxychlorphosphin $C_6H_5ONCl_3P = C_6H_4Cl.NH.POCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem p-Chloranilin (S. 140) mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ (O., *B.* **28**, 616). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 107°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und heissem Benzol, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt mit Wasser in p-Chloranilin, Salzsäure und Phosphorsäure. Beim Auflösen in verdünnten Alkalien entsteht p-Chloranilin-N-Phosphinsäure (s. o.).

Bis-p-Chloranilidophosphorsäure, Bis-p-Chloranilin-N-Phosphinsäure $C_{12}H_{11}O_2N_2Cl_2P = (C_6H_4Cl.NH)_2.PO.OH$. *B.* Beim Auflösen von Bis-p-Chloranilin-N-Oxychlorphosphin (s. u.) in verdünnter Natronlauge (O., *B.* **28**, 618). Aus p-Chloranilin (S. 140) und $POCl_3$ in Alkali unter Eiskühlung (Autenrieth, Rudolph, *B.* **33**, 2108). — Blättchen. Schmelzp.: 126° (O.). Schmelzp.: ca. 218° (A., R.) unter Braunfärbung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch conc. Salzsäure erst bei 200° in p-Chloranilin und H_3PO_4 zerlegt. — $Cu(C_{12}H_{10}O_2N_2Cl_2P)_2$. Niederschlag. Blaugrüne Blättchen (aus heissem Wasser).

Chlorid, Bis-p-Chloranilin-N-Oxychlorphosphin $C_{12}H_{10}ON_2Cl_3P = (C_6H_4Cl.NH)_2.POCl$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 140° von 2 Mol.-Gew. salzsaurem p-Chloranilin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (O., *B.* **28**, 618). — Wachsartig. Beim Auflösen in verdünnter Natronlauge entsteht Bis-p-Chloranilin-N-Phosphinsäure. Beim Schmelzen entsteht Oxyphosphazo-p-Chlorbenzolchloranilid (s. u.).

Oxyphosphazo-m-Chlorbenzolchloranilid $C_{12}H_9ON_2Cl_2P = C_6H_4Cl.N:PO.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus m-Chloranilin (S. 140), $POCl_3$ und Xylol, wie Oxyphosphazobenzolanilid (S. 164) (Michaelis, Silberstein, *B.* **29**, 722). — Pulver. Schmelzp.: 341°. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Sehr beständig.

Oxyphosphazo-p-Chlorbenzolchloranilid $C_{12}H_9ON_2Cl_2P = C_6H_4Cl.N:PO.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-p-Chloranilin-N-Oxychlorphosphin (s. o.) bis zum Schmelzen (Otto, *B.* **28**, 619). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: oberhalb 300°. Löslich in heissem Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w. Aeusserst beständig.

Oxyphosphazodichlorbenzoldichloranilid $C_{12}H_7ON_2Cl_4P = C_6H_3Cl_2.N:PO.NH.C_6H_3Cl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem 2,4-Dichloranilin (S. 140) mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ und Xylol auf 140—145° (M., S., *B.* **29**, 724).

o-Phosphorsäure-p-Chloranilid, Tris-p-Chloranilin-N-Phosphinoxyd $C_{18}H_{15}ON_3Cl_3P = (C_6H_4Cl.NH)_3PO$. *B.* Aus p-Chloranilin (S. 140) und $POCl_3$ (O., *B.* **28**, 619; A., R., *B.* **33**, 2108). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 230° (O.), 248—250° (A., R.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Oxyphosphazo-m-Brombenzolbromanilid $C_{12}H_9ON_2Br_2P = C_6H_4Br.N:PO.NH.C_6H_4Br$. *B.* Analog Oxyphosphazo-m-Chlorbenzolchloranilid (s. o.) (M., S., *B.* **29**, 723). — Pulver. Schmelzp.: 329°. Durch Auflösen in Natriumäthylat und Zusetzen von Wasser fällt das Alkoholat $2C_{12}H_9ON_2Br_2P + C_2H_6O$ in Blättchen aus, die bei 203° schmelzen. Das Alkoholat ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Aether. Beständig gegen Säuren und Alkalien.

o-Phosphorsäuredi-m-Bromtrianilid $C_{18}H_{16}ON_3Br_2P = C_6H_5.NH.PO(NH.C_6H_4Br)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 5 g Oxyphosphazo-m-Brombenzolbromanilid (s. o.) mit 10 g Anilin (M., S., *B.* **29**, 723). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Zerfällt beim Erhitzen in Oxyphosphazo-m-Brombenzolbromanilid und Anilin.

S. 357, Z. 11 v. o. statt: „$C_{18}H_{12}Br_6PO$" lies: „$C_{18}H_{12}Br_6N_3PO$".

Tribrom-Tris-p-Chloranilin-N-Phosphinoxyd $C_{18}H_{12}ON_3Cl_3Br_3P = (C_6H_3ClBr.NH)_3.PO$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Tris-p-Chloranilinphosphinoxyd (s. o.), gelöst in Eisessig, mit 3 Mol.-Gew. Brom (Otto, *B.* **28**, 620). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 236°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Eisessig, sehr wenig in Aether.

Dinitro-Oxyphosphazo-p-Chlorbenzolchloranilid $C_{12}H_7O_5N_4Cl_2P = C_6H_3Cl(NO_2).N:PO.NH.C_6H_3Cl.NO_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von Oxyphosphazo-p-Chlorbenzolchloranilid (s. o.), gelöst in Eisessig, mit conc. Salpetersäure (O., *B.* **28**, 619). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: oberhalb 300°. Verpufft beim Erhitzen. Löslich in heissem Eisessig, unlöslich in Aether u. s. w.

Trinitro-Tris-p-Chloranilin-N-Phosphinoxyd $C_{18}H_{12}O_7N_6Cl_3P = [C_6H_3Cl(NO_2).NH]_3.PO$. *B.* Aus Tris-p-Chloranilinphosphinoxyd (s. o.), gelöst in Eisessig und conc. Salpetersäure (O., *B.* **28**, 620). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 249°.

Säure $C_{24}H_{25}O_{13}N_4S_4P = P(OH)(NH.C_6H_4.SO_3H)_4$. *B.* Beim Erwärmen von Chlorphostetranilid (S. 164) mit conc. Schwefelsäure unter Entwickelung von Salzsäure (Gilpin, *Am.* **19**, 361). — Farblose, wasserhaltige Oktaëder. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht verwitternd. Giebt sehr leicht lösliche Blei- und Baryum-Salze $(C_{24}H_{22}N_4S_4PO_{13})_2Ba_3$ und $(C_{24}H_{22}N_4S_4PO_{13})_2Pb_3$.

Phenylimid-Thionphosphorsäure $C_6H_6ONSP = C_6H_5.N:PS.OH$. **Aethylester, Thiophosphazobenzoläthyläther** $C_8H_{10}ONSP = C_6H_5.N:PS.OC_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Thiophosphazobenzolchlorid (s. u.) in Benzol (Michaelis, Kärsten, *B.* **28**, 1240). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Chlorid, Thiophosphazobenzolchlorid $C_6H_5N:PSCl$. *B.* Man erhitzt 30 g wasserfreies, salzsaures Anilin mit 80 g $PSCl_3$ 72 Stunden auf 130° und kocht dann 8 Tage unter Rückfluss (M., K., *B.* **28**, 1239). — Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol.-Gew. C_6H_6

in monoklinen Nadeln. Schmelzp.: 149° (benzolfrei). Kp_{80}: 280—290° (unter geringer Zersetzung). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Wird beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 150° in salzsaures Anilin, H_3PO_4 und H_2S. Mit Natriumäthylat entsteht Thiophosphazobenzoläthyläther (S. 165).

Anilid, Thiophosphazobenzolanilid $C_{12}H_{11}N_2SP = C_6H_5.N:PS.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 2—3-tägigem Erhitzen auf 135° von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin und 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$ (M., K., *B.* **28**, 1241). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226—227°. Ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, schwer in Alkohol.

Thiophosphorsäureanilid $C_{18}H_{18}N_3SP = SP(NH.C_6H_5)_3$. (*Identisch mit dem *Körper $C_{18}H_{18}N_3PS$ von Knop, S. 357, Z. 19 v. o.*). *B.* Durch Schütteln von Anilin mit $PSCl_3$ in alkalischer Lösung (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2113). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 153—154°.

*Das *Thiophosphorsäureanilid von Chevrier (S. 357, Z. 16 v. o.) dürfte zu streichen sein*, vgl.: A., R., *B.* **33**, 2113.

p-Chlorphenylimidthionphosphorsäure $C_6H_5ONClSP = C_6H_4Cl.N:PS.OH$. **Aethylester, Thiophosphazo-p-Chlorbenzoläthyläther** $C_8H_9ONClSP = C_6H_4Cl.N:PS.OC_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, und 1 Mol.-Gew. Thiophosphazo-p-Chlorbenzolchlorid (s. u.) (MICHAELIS, KÄRSTEN, *B.* **28**, 1242). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in heissem Benzol, schwer in Ligroïn.

Chlorid, Thiophosphazo-p-Chlorbenzolchlorid $C_6H_4NCl_2SP = C_6H_4Cl.N:PS.Cl$. *B.* Bei 4-tägigem Kochen von 25 g salzsaurem p-Chloranilin (S. 140) mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$ (M., K., *B.* **28**, 1241). — Monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 188°. Kp_{16}: 230° (fast unzersetzt). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien.

***Dichlorsilicodiphenyldiamid** $C_{12}H_{12}N_2Cl_2Si = SiCl_2(NH.C_6H_5)_2$ (*S. 357*). Vgl. auch: HAROLD, *Am. Soc.* **20**, 21.

***Silicotetraphenylamid** $C_{24}H_{24}N_4Si = Si(NH.C_6H_5)_4$ (*S. 357*). Vgl. auch: H., *Am. Soc.* **20**, 21.

Silicodiphenyldiimid $C_{12}H_{10}N_2Si = Si(N.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Silicotetraphenylamid im Wasserstoffstrom (neben anderen Producten) (REYNOLDS, *Soc.* **77**, 836). — Weisses, amorphes Pulver. Unlöslich in Benzol, Petroleumäther, Aether oder Alkohol.

Silicotriphenylguanidin $C_{18}H_{17}N_3Si = C_6H_5.N:Si(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Silicotetraphenylamid im Wasserstoffstrom (neben anderen Producten) (R., *Soc.* **77**, 837). — Prismen aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 230°. Leicht löslich in Benzol.

*Anilide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (*S. 358—370*). ***Formanilid** $C_7H_7ON = HCO.NH.C_6H_5$ (*S. 358*). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Orthoameisenäther (Spl. Bd. I, S. 117) in die mit 1 At.-Gew. Natriumäthylat versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in 2 Thln. Aether (CLAISEN, *A.* **287**, 370). — Monoklin (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 765). D^{15}_{15}: 1,1473. D^{25}_{25}: 1,1415. D^{50}_{50}: 1,1322. D^{80}_{80}: 1,1277. Molekulare Verbrennungswärme: 861,4 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 452. Elektrische Leitfähigkeit: EWAN, *Soc.* **69**, 96. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,21 bei 14,3 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1246). Kp_{120}: 216° (KLEINE, *H.* **22**, 327). Beim Erhitzen des Ag-Salzes mit überschüssigem C_2H_5J auf 100° entsteht N-Aethylformanilid (S. 168) (WHEELER, JOHNSON, *B.* **32**, 40), beim Kochen mit Orthoameisenäther (+ salzsaurem Anilin) Formanilid-O-Aethyläther (S. 168). Bei der Reaction von freiem Formanilid mit Chlorkohlensäureester entstehen Diphenylformamidinhydrochlorid (S. 159), Formylphenylurethan (S. 182), Phenylurethan (S. 179), CO_2, CO und Chloräthyl (W., METCALF, *Am.* **19**, 217). Formanilid ist in Formaldehydlösung leicht löslich; in Gegenwart von Mineralsäuren entsteht eine Lösung, aus der Natronlauge eine weisse amorphe Masse (Anhydro-p-Formaminobenzylalkohol $(C_8H_7ON)_2$?) fällt (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **24**, 97). Liefert, innerlich eingenommen, dieselben Producte wie Acetanilid (KLEINE). — $(C_6H_5.NH.CHO)_2HCl$. Farblos, hygroskopisch, zersetzlich (W., BARNES, PRATT, *Am.* **19**, 681). — $(C_6H_5.NH.CHO)_2HJ$. Nadeln. Zersetzt sich leicht (W., B., P.). — $(C_6H_5.NH.CHO)HJ$. Körnig, beständig (W., B., P.).

Verbindung mit Natriummethylat $CHO.NH.C_6H_5 + CH_3ONa$ (COHEN, ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 94). — $C_7H_7ON + C_2H_5ONa$ (C., A.).

***Formanilid-O-Methyläther** $C_8H_9ON = C_6H_5.N:CH.O.CH_3$ (*S. 358*). Liefert bei 8-stdg. Erhitzen auf 230—240° neben Diphenylformamidin (S. 159) etwa 40% der Theorie an Methylformanilid (S. 168) (WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, *B.* **33**, 1470).

Formanilid-O-Aethyläther *s. S. 168.*

Formylchloraminobenzol, Phenylformylstickstoffchlorid $C_7H_6ONCl = CHO.NCl.C_6H_5$. *B.* Analog dem Acetylchloraminobenzol (S. 170) (SLOSSON, *B.* **28**, 3268). — *Darst.*

Man versetzt eine gesättigte Lösung von Formanilid in überschüssiger Kaliumbicarbonatlösung mit Chlorkalklösung, extrahirt die feste Ausscheidung mit Chloroform und verjagt letzteres schnell durch einen Luftstrom (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1049). — Prismen aus Chloroform-Petroleumäther. Schmelzp.: 47° (CH., O.), 43–44° (SL.). Sehr leicht löslich in Chloroform, CS_2 und Benzol, schwer in Petroleumäther. Zersetzt sich oberhalb 100°. Wird von Ammoniak, Jodwasserstoffsäure oder heissem Alkohol zu Formanilid reducirt. Beim Aufbewahren oder beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Formo-p-Chloranilid [s. u.).

Formylbromaminobenzol $C_7H_6ONBr = CHO.NBr.C_6H_5$. *B.* Aus Formanilid durch Einwirkung von KBrO + Borsäure (SL., *B.* **28**, 3268) oder von HBrO in Gegenwart von $KHCO_3$ (CH., O., *B.* **32**, 3579). — Blassgelbe Prismen. Schmelzp.: 88–89° unter geringer Zersetzung (CH., O.), 55–57° (SL.). Schwer löslich in Ligroïn. Geht innerhalb 24 Stunden in Formo-p-Bromanilid (s. u.) über.

Chlorformanilid, Phenylcarbamidsäurechlorid $C_7H_6ONCl = C_6H_5.NH.CClO$. *B.* Beim Vermischen in der Kälte von 10 g Phenylurethan (S. 179) mit 12,5 g PCl_5 (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **16**, 76). Beim Einleiten von trockener Salzsäure in Phenylcarbonimid (S. 183) (HENTSCHEL, *B.* **18**, 1178). — *Darst.* Aus PCl_5 (12,5 g) und Phenylurethan (10 g) unter Zusatz von etwas Chloroform in einem Strome von Salzsäuregas (FOLIN, *Am.* **19**, 337). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 58–59°. Zerfällt bei 100° in $C_6H_5.N:CO$ und Salzsäure.

Bromformanilid, Phenylcarbamidsäurebromid $C_7H_6ONBr = C_6H_5.NH.CBrO$. *B.* Aus $C_6H_5.N:CO$ (S. 183) und trockener Bromwasserstoffsäure (L., ST., *Am.* **17**, 99). — Riecht stechend. Schmelzp.: 67° (rasch erhitzt).

Formylderivate substituirter Aniline. Formochloranilid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl.NH.HCO$. a) ***o-Derivat.*** Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 77° (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2396). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 456.

b) ***p-Derivat.*** *B.* Durch Erwärmen von Phenylformylstickstoffchlorid (s. o.) unter Wasser (CH., O., HARTLEY, *B.* **32**, 3636). — Platten aus Wasser. Schmelzp.: 102°. Kryoskopisches Verhalten: A., *Ph. Ch.* **23**, 457.

p-Chlorphenylformylstickstoffchlorid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_4Cl.NCl.CHO$. *B.* Analog dem Phenylformylstickstoffchlorid (s. o.) (CH., O., *Soc.* **75**, 1050). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 95–96°. Verwandelt sich beim Aufbewahren in Formo-2,4-Dichloranilid (s. u.).

Formo-2,4-Dichloranilid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2.NH.CHO$. *B.* Analog Acet-2,4-Dichloranilid (S. 171) (WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 385). Durch 1-stdg. Erwärmen von 2 Thln. 2,4-Dichloranilin (S. 140) mit 1 Tl. 90%iger Ameisensäure (CH., O., H., *B.* **32**, 3636). Durch Erwärmen von p-Chlorphenylformylstickstoffchlorid (s. o.) unter Wasser (CH., O., H.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 154° (CH., O., H.). — $Ag.C_7H_4ONCl_2$. Amorpher Niederschlag.

2,4-Dichlorphenylformylstickstoffchlorid $C_7H_4ONCl_3 = C_6H_3Cl_2.NCl.CHO$. *B.* Man setzt eine Lösung von Formanilid (oder besser 2,4-Dichlorformanilid) in Essigsäure zu überschüssiger Chlorkalklösung und erwärmt auf dem Wasserbade (CH., O., *Soc.* **75**, 1050). — Dicke Platten aus Chloroform-Petroleumäther. Schmelzp.: 44°. Ziemlich beständig. Entwickelt bei ca. 200° Chlor und lässt hauptsächlich 2,4-Dichlorformanilid zurück.

Formo-2,4,6-Trichloranilid $C_7H_4ONCl_3 = C_6H_2Cl_3.NH.CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 2,4,6-Trichloranilin (S. 140) mit wasserfreier Ameisensäure (CH., O., H., *B.* **32**, 3636). — Nadeln aus Alkohol oder Chloroform. Schmelzp.: 180°.

2,4,6-Trichlorphenylformylstickstoffchlorid $C_7H_3ONCl_4 = C_6H_2Cl_3.NCl.CHO$. *B.* Aus Trichlorformanilid (s. o.) und Chlorkalklösung (CH., O. *Soc.* **77**, 136). — Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 78°.

*Formobromanilid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br.NH.CHO$ (*S. 358*). a) ****p-Derivat*** (*S. 358*). *B.* Aus Formylbromaminobenzol (s. o) beim Aufbewahren oder Erwärmen mit Wasser (CH., O., *B.* **32**, 3579). — Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 458.

p-Bromphenylformylstickstoffbromid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_4Br.NBr.CHO$. *B.* Durch Einwirkung von HBrO auf p-Bromformanilid (s. o.) in Gegenwart von $KHCO_3$ (CH., O., *B.* **32**, 3580). — Glänzendgelbe Platten. Schmelzp.: 113°.

b) ***o-Derivat.*** Schmelzp.: 87° (CH., O., *B.* **33**, 2397).

Formodibromanilid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2.NH.CHO$. a) ***2,4-Dibromderivat.*** *B.* Aus p-Bromphenylformylstickstoffbromid (s. o.) beim Aufbewahren oder Erwärmen mit Wasser (CH., O., *B.* **32**, 3580). Durch 20–30-stdg. Kochen von 2,4-Dibromanilin (S. 141) mit 90%iger Ameisensäure (CH., O., H., *B.* **32**, 3637). — Nadeln aus Alkohol oder Chloroform. Schmelzp.: 146°.

2,4-Dibromphenylformylstickstoffbromid $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_3Br_2.NBr.CHO$. *B.* Durch Einwirkung von HBrO auf 2,4-Dibromformanilid (s. o.) in Gegenwart von $KHCO_3$ (CH., O., *B.* **32**, 3580). — Hellgelbe Platten. Schmelzp.: 87°.

b) ***3,5-Dibromderivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 100° (CH., O., *B.* **33**, 2397).

Formo-2,4,6-Tribromanilid $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_2Br_3.NH.CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 2,4-Dibromphenylformylstickstoffbromid (S. 167) (CH., O., *B.* **32**, 3580). Durch 20- bis 30 stdg. Kochen von 2,4-6-Tribromanilin (S. 141) mit 90%-iger Ameisensäure (CH., O., H., *B.* **32**, 3637). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 221,5°.

2,4,6-Tribromphenylformylstickstoffbromid $C_7H_3ONBr_4 = C_6H_2Br_3.NBr.CHO$. *B.* Durch Einwirkung von HBrO auf Formo-2,4,6-Tribromanilid (s. o.) in Gegenwart von $KHCO_3$ (CH., O., *B.* **32**, 3580). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 90°. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von Formo-2,4,6-Tribromanilid und anderen Producten.

*Formonitranilid $C_7H_6O_3N_2 = HCO.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 359*). a) ****o-Derivat*** (*S. 359*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 459.

b) ****m-Derivat*** (*S. 359*). Kryoskopisches Verhalten: A., *Ph. Ch.* **23**, 459.

c) ****p-Derivat*** (*S. 359*). Kryoskopisches Verhalten: A., *Ph. Ch.* **23**, 460.

Chlorformonitranilid, Nitrophenylcarbaminsäurechlorid $C_7H_5O_3N_2Cl = ClCO.NH.C_6H_4.NO_2$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf o-Nitrocarbanilsäure-Methylester (S. 182) (SWARTZ, *Am.* **19**, 310). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 47°. Verliert sehr leicht Chlorwasserstoff.

b) ***m-Derivat.*** *B.* Aus PCl_5 und m-Nitrocarbanilsäure-Aethylester (S. 182) im Salzsäurestrome (FOLIN, *Am*, **19**, 337). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 102° unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung von m-Nitrophenylcarbonimid (S. 183).

c) ***p-Derivat.*** *B.* Aus PCl_5 und p-Nitrocarbanilsäure-Aethylester (S. 182) (Sw., *Am.* **19**, 318). — Weisse Krystalle, die von 44—75° Salzsäure abgeben und in p-Nitrophenylcarbonimid (S. 183) übergehen.

*Methylformanilid $C_8H_9ON = HCO.N(CH_3)(C_6H_5)$ (*S.* 359). *B.* Bei 6-stdg. Kochen von Formamid (Spl. Bd. I, S. 696) mit 1 Mol.-Gew. Methylanilin (S. 145) und 1 Mol.-Gew. Eisessig (HIRST, COHEN, *Soc.* **67**, 830). Durch Erhitzen von Formanilid-O-Methyläther (S. 166) auf 200—240° (WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, *B.* **33**, 1470). Aus Ameisenessiganhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) und Methylanilin (BÉHAL, D.R.P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). — Schmelzp.: 8°. Kp_{20}: 142°. D^0: 1,107 (B., *A. ch.* [7] **20**, 428). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Methylisoformanilid, Formanilid-O-Methyläther $HC(O.CH_3):N.C_6H_5$ *s. S. 166.*

*Chlorformomethylanilid $ClCO.N(CH_3)C_6H_5$) *s. Hptw. Bd. II, S. 373, Z. 4 v. u.*

Chlorformanilid-O-Methyläther, Chlorformophenyliminomethyläther $C_8H_8ONCl = C_6H_5.N:CCl.OCH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Natriummethylat in eine Lösung von Phenylisocyanidchlorid (S. 169) in einem Gemische aus absolutem Alkohol und trockenem Aether (SMITH, *Am.* **16**, 391). — Oel. Kp: 215°. Kp_{15}: 104°.

*N-Aethylformanilid $C_9H_{11}ON = HCO.N(C_2H_5)C_6H_5$ (*S. 359*). *B.* 25 g Formanilidsilber werden mit 22 g Jodäthyl 6 Stunden lang auf 100° erhitzt (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **21**, 188; *B.* **32**, 40).

*Isoformanilid-Aethyläther, Formophenyliminoäthyläther, Formanilid-O-Aethyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5N:CH.O.C_2H_5$ (*S. 359*). *B.* Bei 8—9-stdg. Kochen von Diphenylformamidin (S. 159) mit Orthoameisenäther (Spl. Bd. I, *S.* 117) (CLAISEN, *A.* **287**, 365). Bei 2—3tägigem Kochen von Formanilid (S. 166) mit Orthoameisenäther und salzsaurem Anilin (CL.). Entsteht neben Diphenylformamidin bei 8—9-stdg. Kochen von 45 g Anilin mit 75 g Orthoameisenäther (CL.). — Flüssigkeit. Kp: 212° (fast unzersetzt). Kp_{40}: 128°. D^{15}: 1,09. Liefert beim Stehen mit Wasser Diphenylformamidin. Lagert sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 230—240° zu etwa 65% in N-Aethylformanilid (s. o.) um (WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, *B.* **33**, 1471). Liefert bei der Einwirkung von Säurechloriden Diacylanilide, z. B. $C_6H_5.N:CH.O.C_2H_5 + CH_3.COCl = C_6H_5.N(CO.CH_3).CHCl.O.C_2H_5 = C_6H_5.N(CO.CH_3).CHO + Cl.C_2H_5$ (WHEELER, WALDEN, *Am.* **19**, 130).

Isochlorformanilidäthyläther, Chlorformophenyliminoäthyläther $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5.N:CCl.OC_2H_5$. *B.* Beim allmählichen Eintragen unter Eiskühlung von 2,3 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, in ein Gemisch aus 17,4 g Phenylisocyanidchlorid (S. 169), 15 ccm trockenem Aether und 15 ccm absolutem Alkohol (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **16**, 73; SMITH, *Am.* **16**, 388). Man giesst in Eiswasser und schüttelt mit Aether aus. Die mit Wasser gewaschene und über $CaCl_2$ entwässerte, ätherische Lösung wird im Vacuum verdunstet. — Flüssig. Kp_{12}: 105°. D^{12}: 1,144. Nur die völlig reine Substanz siedet unzersetzt im Vacuum. In Gegenwart von Beimengungen erfolgt aber Zersetzung in $C_6H_5:NCO$ (S. 183) und C_2H_5Cl. Beständig gegen Alkalien. Wird von Salzsäuregas bei —15° zerlegt in C_2H_5Cl und Phenylcarbamidsäurechlorid (S. 167). Conc. Salzsäure spaltet heftig in C_2H_5Cl, $C_6H_5.N:CO$ und Carbanilid (S. 186). Trockenes Bromwasser-

stoffgas bewirkt Zerlegung in Phenylcarbamidsäurechlorid und C_2H_5Br, sowie in Phenylcarbamidsäurebromid (S. 167) und C_2H_5Cl. Mit einer Lösung von Bromwasserstoffsäure in Aether erfolgt nur Spaltung in $C_6H_5NH.CClO$ und C_2H_5Br (L., St., *Am.* **17**, 104). Anilin spaltet in Carbanilid und Aethylanilin.

Isobromformanilidäthyläther, Bromformophenyliminoäthyläther $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5.N:CBr.OC_2H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanidbromid (s. u.) und Natriumäthylat (L., St., *Am.* **17**, 101). — Flüssig. Zerfällt in der Hitze in C_2H_5Br und $C_6H_5N:CO$. Salzsäuregas spaltet wesentlich in Phenylcarbamidsäurechlorid und C_2H_5Br; daneben entstehen nur wenig Phenylcarbamidsäurebromid und C_2H_5Cl.

***Chlorformophenylanilid** $CClO.N(C_6H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 381, Z. 20 v. o. und Spl. dazu.*

***Thioformanilid** $C_7H_7NS = CHS.NH.C_6H_5$ (*S. 359*). Elektrische Leitfähigkeit: Ewan, *Soc.* **69**, 97.

S. 359, Z. 6 v. u. statt: „A. 192, 85" lies: „A. 192, 35".

Chlorthioformomethylanilid $CClS.N(CH_3).C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 385, Z. 29 v. o.*

***Phenylisocyanid, Phenylcarbylamin** $C_7H_5N = C_6H_5.NC$ (*S. 360*). *B.* Bei der Einwirkung von $CHCl_3$, CCl_4, C_2Cl_6, $CHBr_3$, CHJ_3, Chloral u. s. w. auf Phenylhydrazin in der Kälte (Brunner, Eiermann, *B.* **31**, 1406). — *Darst.* Durch Einwirkung von Chloroform und trockenem, gepulvertem Aetzkali auf Anilin (Biddle, Goldberg, *A.* **310**, 7). — Liefert beim Erwärmen mit Thioessigsäure (Spl. Bd. I, S. 453) Acetanilid (s. u.) (Pawlewski, *B.* **32**, 1425).

***Chlorid** $C_6H_5.NCCl_2$ (*S. 360*). Mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht Isochlorformanilidäthyläther (s. o.) und mit 2 Mol.-Gew. $NaOC_2H_5$ Phenyliminokohlensäurediäthyläther (S. 179). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Phenolnatrium den Ester $C_6H_5N.CCl.OC_6H_5$ und mit 2 Mol.-Gew. Phenolnatrium den Ester $C_6H_5.NC(OC_6H_5)_2$ (Spl. zu Bd. II, S. 663).

Bromid $C_6H_5.NCBr_2$. Flüssig. Kp_{18}: 127° (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **17**, 101).

***Acetanilid (Antifebrin)** $C_8H_9ON = C_6H_5.NH.CO.CH_3$ (*S. 361—362*). *B.* Durch Schütteln der wässerigen Lösung von Anilin oder Anilinchlorhydrat mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (Pinnow, *B.* **33**, 419). Beim Kochen von Carbanilid (S. 186) oder Malonanilid (Hptw. Bd. II, S. 412) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (v. Pechmann, Schmitz, *B.* **31**, 337). Durch Mischen von Anilin mit Thioessigsäure (Spl. Bd. I, S. 453), sowie durch Erwärmen von Phenylcarbylamin (s. o.) oder Phenylsenföl (S. 193) mit Thioessigsäure (Pawlewski, *B.* **31**, 661; **32**, 1425). — *Darst.* Durch Erhitzen von Anilin mit wasserhaltiger Essigsäure im Druckgefäss (Matheson & Co., D.R.P. 98 070; *C.* **1898** II, 743). — Krystallisationsgeschwindigkeit: Boggawlenski, *Ph. Ch.* **27**, 594). Schmelzp.: 115—116° (P.). Löslichkeit in Wasser bei 20° 0,46%, bei 50° 0.84%, bei 80° 3,45% (P.). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: Holleman, Antusch, *R.* **13**, 293). Auflösungsgeschwindigkeit: Bruner, Tolloczko, *Ph. Ch.* **35**, 287. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 453. Molekulare Verbrennungswärme: 1010,8 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **52**, 60). Kp: 305° (i. D.). Magnetisches Drehungsvermögen: 15,70 bei 71,4° (Perkin, *Soc.* **69**, 1217). — Liefert bei elektrolytischer Reduction in schwefelsaurer Lösung geringe Mengen Aethylanilin (S. 153) (Baillie, Tafel, *B.* **32**, 72). Beim Erhitzen mit Quecksilberacetat auf 100—115° entsteht das Acetat des 2,4-Diquecksilberacetanilids (Spl. zu Bd. IV, S. 1708) (Pesci, *Ch. Z.* **23**, 58). Liefert mit Kaliumhypochlorit und Essigsäure p-Chloracetanilid und 2,4-Dichloracetanilid (S. 171) (Castoro, *G.* **28** II, 312). Bildet mit Bromfettsäurebromiden nicht Diacidylanilin, sondern das Anilid der entsprechenden Bromfettsäure (Bischoff, *B.* **31**, 2853). Beim Einleiten von NOCl in die eisessigsaure Lösung entsteht p-Chloracetanilid und dann Nitrosodichloracetanilid $C_2H_3O.N(NO).C_6H_3Cl_2$ (Tilden, Millar, *P. Ch. S.* Nr. **136**). Chlorstickstoff erzeugt p-Chloracetanilid (Hentschel, *B.* **30**, 2645). Bei Verfütterung von Acetanilid an Kaninchen tritt p-Aminophenol (Hptw. Bd. II, S. 715) im Harn auf. Reactionen und Nachweis des Acetanilids: Schär, *Fr.* **35**, 121; Platt, *Am. Soc.* **18**, 142. — *$(C_2H_3O.N.C_6H_5)_2.Hg$. Wird von KJ-Lösung in HgJ_2, 2 Mol.-Gew. Kali und Acetanilid zerlegt (Piccinini, *G.* **24** II, 455). — $(C_8H_9ON)_2HCl.CuCl$. *B.* Aus den Componenten in einer Lösung von 1 Vol. Eisessig, 1 Vol. starker Salzsäure und 2 Vol. Wasser. Scheidet sich beim Erkalten in schönen Prismen aus (Comstock, *Am.* **20**, 77). — $(C_8H_9ON.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (Topin, *A. ch.* [7] **5**, 129). — $(C_8H_9ON)_2.HBr$. Kleine Krystalle (T.). — $C_8H_9ON.HBr$ (Wheeler, Barnes, Pratt, *Am.* **19**, 677). — $(C_8H_9ON)_2.HBr.CuBr$. *B.* Aus den Componenten in alkoholischer Lösung (C.). Prismen. Schmelzp.: 170—195°. — $(C_8H_9ON)_2.HJ$ (Wh., Walden, *Am.* **18**, 89; W., B., P.). — $(C_8H_9ON)_2.HCl.J_2$. Durch Auflösung des Hydrochlorids und Jods in heissem Eisessig und Abkühlung. Dunkelblaue Nadeln (W., B., P.). — $(C_8H_9ON)_2.HBr.J_2$. Dunkelrothe Prismen. Triklin (W., B., P.). — $(C_8H_9ON)_2.HJ.J_2$. Rubinrothe, trikline Krystalle (W., W.; W., B., P.). — $(C_8H_9ON)_2.HJ.J_4$. Tief-

rothbraune Prismen (aus Eisessig) (W., W.). — Pikrat $C_8H_9ON.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Prismen (T., *A. ch.* [7] **5**, 130).

$C_8H_9ON.AlCl_3$. Krystallinische Masse, erhalten durch Zusammenbringen der Componenten in Gegenwart von CS_2 (Perrier, *Bl.* [3] **11**, 926). Wird durch Wasser zersetzt.

Verbindung mit Natriummethylat $C_6H_5.NH.C_2H_3O + CH_3ONa$. Krystallinisch (Cohen, Archdeacon, *Soc.* **69**, 91). Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100° entweicht CH_3OH, und es hinterbleibt Natriumacetanilid. — $C_8H_9ON + C_2H_5ONa$ (C., A.).

*Acetylchloraminobenzol, Phenylacetylstickstoffchlorid $C_8H_8ONCl = C_6H_5.NCl(C_2H_3O)$ (*S. 362*). *Darst.* Beim Eintragen einer NaClO-Lösung in eine gesättigte, wässerige Lösung von Acetanilid (Slosson, *B.* **28**, 3268). Acetanilid wird, in einer Lösung von Kaliumbicarbonat suspendirt, mit Chlorkalklösung behandelt (Chattaway, Orton, *Soc.* **75**, 1050). — Rechtwinklige Platten aus Chloroform-Petroleumäther. Zerfällt mit Natronlauge in NaClO und Acetanilid. Bei der Umlagerung durch Essigsäure entstehen ca. 4—5% Acet-o-Chloranilid und 95—96% Acet-p-Chloranilid (S. 171) (Ch., O., *Soc.* **77**, 797). Bei Ausschluss von Salzsäure findet die Umlagerung in Acetchloranilid nicht statt (Armstrong, *Soc.* **77**, 1047).

Acetylbromaminobenzol, Phenylacetylstickstoffbromid $C_8H_8ONBr = C_6H_5.NBr(C_2H_3O)$. *B.* Entsteht neben Acet-p-Bromanilid beim Schütteln von Acetanilid mit HBrO (dargestellt aus NaBrO und Borsäure) (Slosson, *B.* **28**, 3266). Man fällt durch CO_2. — Durch Einwirkung von HBrO auf eine auf 0° gekühlte Lösung von Acetanilid in Gegenwart von $KHCO_3$ (Ch., O., *B.* **32**, 3577). — Schwefelgelbe, durchsichtige Platten aus Petroleumäther. Schmelzp.: 88° (Ch., O.); 75—80° (Sl.). Leicht löslich in Chloroform. Geht beim Aufbewahren, Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Kochen seiner Lösung in p-Bromacetanilid über.

*Nitrosoacetanilid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5.N(NO)CO.CH_3$ (*S. 362*). Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 50,5—51° (Bamberger, *B.* **27**, 915). Durch Behandlung mit alkoholischer Natronlauge entsteht Bisdiazobenzolbenzolanilid (Hptw. Bd. IV, S. 1519). Verhält sich in vielen Fällen wie ein Diazoderivat (B., *B.* **30**, 368). So entsteht mit Benzol schon in der Kälte Biphenyl (S. 108): $C_6H_5N(NO).C_2H_3O + C_6H_6 = (C_6H_5)_2 + N_2 + C_2H_3O.OH$. Ebenso entsteht mit Toluol o- und p-Phenyltolyl. Natriummethylat erzeugt Diazobenzolmethyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1518) und dann Phenol, Toluidin und Alkohol Benzoldiazoamino-p-Toluol (Hptw. Bd. IV, S. 1569). Beim Verseifen liefert Nitrosoacetanilid neben hauptsächlich normalem Diazotat in manchen Fällen äusserst wenig Isodiazosalz (Hptw. Bd. IV, S. 1516—1518). Letzteres entsteht dabei wahrscheinlich aus dem normalen Diazotat durch Umlagerung (B., Müller, *A.* **313**, 126). Nitrosoacetanilid liefert bei der Reduction in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub bei 35° neben dem in überwiegender Menge gebildeten Acetanilid geringe Mengen Biphenyl (B., M.). Mit K_2SO_3 erhält man gelbes Diazosalz $C_6H_5N_2.SO_3K$ (Hptw. Bd. IV, S. 1518, Z. 7 v. u.) und dann Phenylhydrazindisulfonsaures Salz: $C_6H_5.N(SO_3K).NH.SO_3K$ (Hptw. Bd. IV, S. 735).

*Chloracetanilid $C_8H_8ONCl = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 363*). *B.* Durch Erhitzen von 12 Thln. Anilinchlorhydrat mit 93 Thln. Chloracetamid (Spl. Bd. I, S. 701) auf 120—130° (Bayer & Co., D.R.P. 84654; *Frdl.* **IV**, 1153). Bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Glykolsäureanilid (S. 202), versetzt mit $POCl_3$ bis zur Lösung, und 2 Mol.-Gew. gepulvertem PCl_5 (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 56). — Geht bei kurzem Erhitzen mit KHS in alkoholischer Lösung in Thiodiglykolsäureanilid (S. 204) über (Grothe, *Ar.* **238**, 600).

*Dichloracetanilid $C_8H_7ONCl_2 = CHCl_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 363*). *B.* Beim Erhitzen auf 100° von 15 g Chloracetanilid (s. o.) mit 40 g PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 56). Durch Erwärmen von Phenylcarbylamin (S. 169) oder Phenylsenföl (S. 193) mit Dichloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 168) (Pawlewski, *B.* **32**, 1426). Als Nebenproduct bei der Einwirkung von NaOH auf Carbaniltrichlormilchsäureester (S. 181) (Lambling, *C. r.* **127**, 189). — Schmelzpunkt: 116°. Sehr wenig löslich in Wasser (bei 100°: 0,49%).

Sulfoacetanilid $C_8H_9O_4NS = SO_3H.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Chloracetanilid $CH_2Cl.CO.NH.C_6H_5$ (s. o.) und wässeriger Natriumsulfitlösung (Bayer & Co., D.R.P. 79174; *Frdl.* **IV**, 1154). — Natriumsalz. Blättchen. Schmelzp.: 284°.

Glykokollanilid $C_8H_{10}ON_2 = NH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch 12—24-stdg. Erhitzen von Chloracetanilid (s. o.) mit überschüssigem, stärkstem, alkoholischem Ammoniak auf 50—60°, neben Diglykolamidsäureanilid (s. u.) (Majert, D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916). Durch 5—6-stdg. Erhitzen von Glykokoll-Estern (Spl. Bd. I, S. 655) oder -Amid (Hptw. Bd. I, S. 1242) mit Anilin auf 130—150° (M., D.R.P. 59874; *Frdl.* **III**, 918). — Nadeln aus Wasser mit 1½ Mol. H_2O vom Schmelzp.: 62°. Die vorher geschmolzene und wieder erstarrte Substanz schmilzt bei 55°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Ligroïn. Starke Base.

Dimethylglykokollanilid $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von Chloracetanilid (s. o.) mit Dimethylaminlösungen (Spl. Bd. I, S. 598)

auf 50—50° (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916). — Grosse, glänzende Blätter aus Ligroïn. Schmelzp.: 35°. Die Salze sind zerfliesslich.

* **Diglykolamidsäureanilid** $C_{16}H_{17}O_2N_3 = NH(CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$ (*S. 363, Z. 15—18 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung der berechneten Menge alkoholischen Ammoniaks auf Chloracetanilid (S. 170) bei 50—60°, neben Glykokollanilid (S. 170) (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916). — Die Salze werden durch Wasser zerlegt.

Rhodanacetanilid $C_9H_8ON_2S = CNS.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von KCNS auf Chloracetanilid (S. 170) (GROTHE, *Ar.* **238**, 610). — Nadeln. Schmelzp.: 86° bis 87°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Geht bei längerem Erhitzen seiner Lösung in Phenylthiohydantoïn (S. 203) über (FRERICHS, BERKURTS, *Ar.* **238**, 615).

* **Acetylderivate der Chloraniline** $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$ (*S. 363*). a) * ***Acet-o-Chloranilid*** (*S. 363*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 457). Liefert durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure bei 0° Acet-4-Nitro-2-Chloranilid (S. 144) (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3061).

N-Chlorderivat, o-Chlorphenylacetylstickstoffchlorid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl.NCl.CO.CH_3$. *B.* Aus Acet-o-Chloranilid und Kaliumhypochlorit (CH., O., *Soc.* **77**, 799). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 88°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig. Geht beim Erhitzen mit Wasser theilweise in Acet-2,4-Dichloranilid (s. u.) über.

b) * ***Acet-m-Chloranilid*** (*S. 363*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 457).

N-Chlorderivat $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl.NCl.CO.CH_3$. Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 93° (CH., O., HURTLEY, *Soc.* **77**, 801). Geht beim Stehen mit Eisessig in ein Gemisch von viel Acet-3,4- (mit etwa 20%) -2,5-Dichlor-Anilid (s. u.) über.

c) * ***Acet-p-Chloranilid*** (*S. 363*). *B.* Aus Acetanilid, Kaliumhypochlorit und Essigsäure (CASTORO, *G.* **28** II, 313). Bei der Einwirkung von in Benzol gelöstem Chlorstickstoff auf Acetanilid oder dessen Natriumsalz (HENTSCHEL, *B.* **30**, 2645). Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Methyl-p-Chlorphenylketoxim (Spl. zu Bd. III, S. 131) (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 69). — Aus Alkohol oder aus Aceton rhombische, hemimorphe, dünne Tafeln. Schmelzp.: 179—180°. D^{22}: 1,385 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 386). Schmelzp.: 173—175° (C.); 175° (H.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 457.

N-Chlorderivat $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl.NCl.COCH_3$. Platten aus Petroleumäther. Schmelzp.: 82°. Verwandelt sich bei 165° explosionsartig in Acet-2,4-Dichloranilid (s. u.) (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1051).

* **Acetylderivate der Dichloraniline** $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_3Cl_2.NH(C_2H_3O)$ (*S. 363 bis 364*). b) * ***2,4-Dichloranilid*** (*S. 364*). *B.* Durch Erhitzen des N-Chlorderivats vom Acet-p-Chloranilid (s. o.) auf 165° (CH., O., *Soc.* **75**, 1051). Aus Acetanilid, Kaliumhypochlorit und Essigsäure (CASTORO, *G.* **28** II, 314). — *Darst.* Man trägt mit Wasser angeriebenen Chlorkalk (in theoretischer Menge) in die auf 80° erwärmte Lösung von 1 Thl. Acetanilid in 15—20 Thln. Essigsäure (von etwa 30%) ein, lässt 1 Stunde stehen, giesst dann ab und erwärmt das ausgeschiedene Oel mit Alkohol (CH., EVANS, *Soc.* **69**, 850).

* **N-Chlorderivat, 2,4-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid** (*S. 364, Z. 8 v. o.*) $C_8H_6ONCl_3 = Cl_2C_6H_3.NCl.COCH_3$. *Darst.* Eine Lösung von Acet-2,4-Dichloranilid (oder Acetanilid) in Essigsäure wird in Chlorkalklösung gegossen (CH., O., *Soc.* **75**, 1052). — Krystalle aus Chloroform-Petroleumäther. Ziemlich beständig. Liefert beim Erhitzen im Rohre auf 145° (4 Stunden) mit Essigsäure Acet-2,4,6-Trichloranilid (s. u.), allein bei 200° 2,4-Dichloracetanilid.

c) * ***2,5-Dichloranilid*** (*S. 364*). **N-Chlorderivat** $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_3Cl_2.NCl.COCH_3$. Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 73° (CH., O., HURTLEY, *Soc.* **77**, 802). Giebt beim Stehen in Eisessiglösung Acet-2,4,5- und hauptsächlich -2,3,6-Trichlor-Anilid (s. u.).

e) * ***3,4-Dichloranilid*** (*S. 364*). **N-Chlorderivat** $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_3Cl_2.NCl.COCH_3$. Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 92° (CH., O., H., *Soc.* **77**, 802). Geht beim Stehen in Eisessiglösung in ein Gemisch von Acet-2,4,5- und -2,3,4-Trichloranilid (s. u.) über.

* **Acetylderivate der Trichloraniline** $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_2Cl_3.NH(C_2H_3O)$ (*S. 364*). a) * ***2,3,4-Trichloranilid*** (*S. 364*). **N-Chlorderivat, 2,3,4-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid** $C_8H_5ONCl_4 = C_6H_2Cl_3.NCl.COCH_3$. Prismen. Schmelzp.: 113—114° (CH., O., H., *Soc.* **77**, 803).

b) * ***2,4,5-Trichloranilid*** (*S. 364*). Schmelzp.: 190° (CH., O., H., *Soc.* **77**, 802).

N-Chlorderivat $C_8H_5ONCl_4 = C_6H_2Cl_3.NCl.COCH_3$. Rosetten von Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 96°. Geht beim Erhitzen in Eisessig auf 150° theilweise in 2,3,4,6-Tetrachloracetanilid (S. 172) über.

c) * ***2,4,6-Trichloranilid*** (*S. 364*). *B.* Aus dem isomeren 2,4-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid (s. o.) durch Erhitzen mit Essigsäure auf 145° (CH., O., *Soc.* **75**, 1052). Durch Behandeln von in heisser Essigsäure gelöstem Acetanilid mit der berechneten

Menge Hypochloritlösung bei 60° und 2-stdg. Erhitzen des so gewonnenen Stickstoffchlorids mit etwas Eisessig im Rohre auf 130° (Ch., O., H., *B.* **32**, 3636).

N-Chlorderivat $C_8H_5ONCl_4 = C_6H_2Cl_3.NCl.COCH_3$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 74° (Ch., O., *Soc.* **77**, 136).

d) ***2,3,6-Trichloranilid.*** **N-Chlorderivat** $C_8H_5ONCl_4 = C_6H_2Cl_3.NCl.COCH_3$. Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 116° (Ch., O., H., *Soc.* **77**, 803).

* Tetrachloracetanilid $C_8H_5ONCl_4 = C_6HCl_4.NH.C_2H_3O$ (*S. 364*). a) * ***2,3,4,6-Derivat*** (*S. 364*). Schmelzp.: 181° (Ch., O., H., *Soc.* **77**, 803).

N-Chlorderivat, 2,3,4,6-Tetrachlorphenylacetylstickstoffchlorid $C_8H_4ONCl_5 = C_6HCl_4.NCl.CO.CH_3$. Prismen. Schmelzp.: 97° (Ch., O., H., *Soc.* **77**, 803).

* Acetbromanilid $C_8H_8ONBr = C_6H_4Br.NH(C_2H_3O)$ (*S. 364*). a) * ***Acet-o-Bromanilid*** (*S. 364*). **N-Bromderivat, 2-Bromphenylacetylstickstoffbromid** $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_4Br.NBr.CO.CH_3$. Hellgelbe, vierseitige Prismen aus Chloroform-Petroleumäther. Schmelzp.: 150—152° (Chattaway, Orton, *Soc.* **77**, 799).

b) * ***Acet-m-Bromanilid*** (*S. 364*). Schmelzp.: 74° (Körner, *G.* **25** I, 95). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 458.

c) * ***Acet-p-Bromanilid*** (*S. 364*). *B.* Aus Phenylacetylstickstoffbromid (S. 170) beim Aufbewahren, Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Kochen der Lösungen (Ch., O., *B.* **32**, 3577). Methyl-p-Bromphenylketoxim (Spl. zu Bd. III, S. 131) wird mit Schwefelsäure erhitzt (Collet, *Bl.* [3] **21**, 67). — Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 458. — $(C_8H_8ONBr)_2.HCl$ (Wheeler, Barnes, Pratt, *Am.* **19**, 679). — $(C_8H_8ONBr)_2.HBr$. Nadeln, erhalten durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in eine Lösung von Acet-p-Bromanilid in $CHCl_3$ (W., Walden, *Am.* **18**, 88). — $(C_8H_8ONBr)_2.HBr.Br_2$. Hellorangefarbene, flache Prismen (aus eisessighaltigem $CHCl_3$ (W., W.). — $(C_8H_8ONBr)_2.HBr.Br_4$. Tieforangefarbene Kryställchen (W., W.). — $(C_8H_8ONBr)_2.HBr.CuBr$. Farblose Prismen (Comstock, *Am.* **20**, 79). — $(C_8H_8ONBr)_2.HJ$ (W., B., P.). — $(C_8H_8ONBr)_2.HJ.J_2$. Dunkelrothe, trikline Pyramiden (W., B., P.). — $(C_8H_8ONBr)_2.HJ.J_4$. Tiefrothe, monokline Zwillinge (W., B., P.). — $(C_8H_8ONBr)_2.HCl.J_2$. Dunkelviolette Nadeln (W., B., P.). — $(C_8H_8ONBr)_2.HBr.J_2$. Rothe Prismen (W., B., P.).

Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_8H_8ONBr.NaOH$. *B.* Durch Zusatz des Acetbromanilids zu Aetznatron, das unter Aether fein zerrieben ist (Cohen, Brittain, *Soc.* **73**, 160). — Krystallinisch.

N-Bromderivat $C_8H_7ONBr_2 = Br.C_6H_4.NBr.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von HBrO oder einer Lösung von Brom in KOH- bezw. $KHCO_3$-Lösung auf Acet-p-Bromanilid (Ch., O., *B.* **32**, 3578). — Schwefelgelbe Platten. Schmelzp.: 108°. Geht beim Aufbewahren oder Kochen mit Wasser in 2,4-Dibromacetanilid (s. u.) über.

* Acetylderivate der Dibromaniline $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_3Br_2.NH(C_2H_3O)$ (*S. 364*). a) * ***2,4-Dibromanilid*** (*S. 364*). *B.* Aus dem N-Bromderivat des Acet-p-Bromanilids (s. o.) beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen mit Wasser (Ch., O., *B.* **32**, 3578). — *Darst.* Durch Zufügen der berechneten Menge in $KHCO_3$-Lösung gelösten Broms zu in $KHCO_3$-Lösung suspendirtem Acetanilid und 1-stdg. Erhitzen des so gewonnenen N-Bromids mit etwas Wasser auf 100° (Ch., O., Hurtley, *B.* **32**, 3637). — Prismen aus Alkohol.

N-Bromderivat $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_3Br_2.NBr.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von HBrO oder einer Lösung von Brom in KOH- bezw. $KHCO_3$-Lösung auf Acet-2,4-Dibromanilid (Ch., O., *B.* **32**, 3578). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 110°. Geht durch Erhitzen mit Wasser auf 100° in Acet-2,4,6-Tribromanilid (s. u.) über.

b) ***2,5-Dibromanilid.*** *B.* Durch Acetylirung von 2,5-Dibromanilin (S. 141) (Wheeler, Valentine, *Am.* **22**, 277). — Schmelzp.: 171—172°.

c) ***3,4-Dibromanilid.*** Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 128° (Körner, *G.* **25** I, 96). Leicht löslich in Alkohol.

d) ***3,5-Dibromanilid.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 231° (Chattaway, Orton, *B.* **33**, 2397).

* Acetylderivate der Tribromaniline $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_2Br_3.NH(C_2H_3O)$ (*S. 364*). a) * ***2,4,6-Tribromanilid*** (*S. 364*). *B.* Durch Erhitzen des N-Bromderivats vom Acet-2,4-Dibromanilid (s. o.) mit Wasser im Rohr auf 100°. Bei starkem Erhitzen von 2,4,6-Tribromphenylacetylstickstoffbromid (s. u.) neben anderen Producten (Ch., O., *B.* **32**, 3578). Durch Zufügen der berechneten Menge in $KHCO_3$-Lösung gelösten Broms zu in $KHCO_3$-Lösung suspendirtem Acet-2,4-Dibromanilid und mehrstündiges Erhitzen des so gewonnenen N-Bromids mit Wasser auf 100° (Ch., O., Hurtley, *B.* **32**, 3638). — Einwirkung von Salpetersäure: Bentley, *Am.* **20**, 475. — $[C_2H_3O.N(C_6H_2Br_3)]_2.Hg$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (Wheeler, Macfarland, *Am.* **18**, 547).

N-Bromderivat, 2,4,6-Tribromphenylacetylstickstoffbromid $C_8H_5ONBr_4 = C_6H_2Br_3.NBr.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von HBrO auf Acet-2,4,6-Tribromanilid (Ch., O., *B.* **32**, 3579). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 123°. Wird durch Erwärmen mit Wasser,

verdünnten Säuren oder Alkalien leicht hydrolysirt; zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Bildung von Acet-2,4,6-Tribromanilid und anderen Producten. Zerfällt in $CHCl_3$ oder Petroleumäther-Lösung langsam unter Abspaltung von Acetylbromid.

* Diacettribromanilid $C_{10}H_8O_2NBr_3 = C_6H_2Br_3N(C_2H_3O)_2$ (*S. 364*). Schmelzp.: 127° bis 128° (ULFFERS, JANSON, *B.* **27**, 100).

b) ***2,4,5-Tribromanilid.*** *B.* Durch Acetylirung von 2,4,5-Tribromanilin (S. 141) (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 276). Durch Bromiren von Acet-2,5-Dibromanilid (S. 172) (W., V.). — Mikroskopische Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188° (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **18**, 249). Unlöslich in kaltem Ligroïn.

c) ***3,4,5-Tribromanilid.*** Weisse, dünne Nadeln. Schmelzp.: 253–254°. Löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Alkohol (J., G., *Am.* **20**, 182).

Acetchlorbromanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_3ClBr.NH(C_2H_3O)$. a) ***2-Chlor-4-Bromanilid.*** Schmelzp.: 151° (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2398).

b) ***3-Chlor-4-Bromanilid.*** *B.* Aus Acet-m-Chloranilid (S. 171) in Eisessig durch Brom (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 273). — Schmelzp.: 125°.

c) ***4-Chlor-2-Bromanilid.*** Würfelähnliche Rhomben aus wenig Alkohol. Schmelzpunkt: 137°. Leicht löslich (CH., O., *B.* **33**, 2398).

Acet-3-Jod-4-Bromanilid $C_8H_7ONBrJ = C_6H_3BrJ.NH(C_2H_3O)$. Schmelzp.: 138° bis 139° (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 278).

* Acetnitranilide $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (*S. 365*). a) * ***Acet-o-Nitranilid*** (*S. 365*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 459.

N-Chlorderivat, o-Nitrophenylacetylstickstoffchlorid $C_8H_7O_3N_2Cl = NO_2.C_6H_4.NCl.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Chlorkalk auf in Eisessig gelöstes Acet-o-Nitroanilid (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3058). — Hellgelbe, vierseitige Prismen aus Chloroform + Petroleumäther. Schmelzp.: 80°. Beim Lösen in verdünnter Essigsäure entsteht Acet-o-Nitroanilid. Beim Erwärmen mit sehr verdünnten Säuren bilden sich 2-Nitro-4-Chloranilin (S. 144) und o-Nitranilin (S. 142).

N-Bromderivat $C_8H_7O_3N_2Br = NO_2.C_6H_4.NBr.CO.CH_3$. *B.* Durch Schütteln von in Chloroform gelöstem Acet-o-Nitroanilid mit einer $KHCO_3$-haltigen Lösung von unterbromiger Säure (CH., O., E., *B.* **33**, 3059). — Gelbe, vierseitige Prismen aus Chloroform —Petroleumäther. Schmelzp.: 141°.

b) * ***Acet-m-Nitranilid*** (*S. 365*). *Darst.* Man übergiesst m-Nitranilin (S. 143) mit Thioessigsäure (Spl. Bd. I, S. 453) (PAWLEWSKI, *B.* **31**, 661). — Weisse Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 154—156° (P.); 152—153° (TASSINARI, *G.* **24** I, 446). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 459. Nimmt direct 2 At.-Gew. Brom auf. — $(C_8H_8O_3N_2)_2.HCl$ (WHEELER, BARNES, PRATT, *Am.* **19**, 682). — Dibromid $C_8H_8O_3N_2.Br_2$. *B.* Man trägt überschüssiges Brom in eine Lösung von Acet-m-Nitranilid in $CHCl_3$ oder Nitrobenzol ein (W., *Am.* **17**, 612). Gelbe Prismen. Schmilzt bei 143°, dabei in Acet-Bromnitroanilid übergehend. Alkalien, SO_2, Ag_2O, Vitriolöl oder heisser Alkohol entziehen direct Brom. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Acet-4-Brom-3-Nitroanilid (S. 174). — $C_8H_8O_3N_2.HBr$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten beim Einleiten von Bromwasserstoffsäure in eine Lösung von Acet-m-Nitranilid in $CHCl_3$ (W., WALDEN, *Am.* **18**, 87). — $(C_8H_8O_3N_2)_2.HBr$. — $(C_8H_8O_3N_2)_2.HBr.Br_2$. Hellorangefarbene, flache Nadeln (aus Eisessig) (W., W.). — $(C_8H_8O_3N_2)_2.HBr.Br_4$. Tieforangefarbene Prismen (aus Eisessig) (W., W.). — $(C_8H_8O_3N_2)_2.HBr.Br_6$. Lange, ziegelrothe Nadeln (W., W.).

N-Chlorderivat $C_8H_7O_3N_2Cl = NO_2.C_6H_4.NCl.CO.CH_3$. Gelbliche Prismen. Schmelzpunkt: 102° (CH., O., E., *B.* **33**, 3059). Beim längeren Stehen der Eisessiglösung bilden sich Acet-m-Nitroanilid, 3-Nitro-4-Chloracetanilid und 3-Nitro-6-Chloracetanilid (s. u.).

N-Bromderivat $C_8H_7O_3N_2Br = NO_2.C_6H_4.NBr.CO.CH_3$. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt: 135—136° (CH., O., E., *B.* **33**, 3059). Lagert sich in Eisessig in ein Gemisch von 3-Nitro-4-Brom- und 3-Nitro-6-Bromacetanilid (S. 174) um.

c) * ***Acet-p-Nitranilid*** (*S. 365*). Molekulare Verbrennungswärme: 968,9 Cal. (MATIGNON, DELIGNY, *Bl.* [3] **13**, 1047). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 460. Durch elektrolytische Reduction entsteht p-Aminoacetanilid (Hptw. Bd. IV, S. 588) und Diacetyl-p-Diaminoazoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1338) (SONNEBORN, *Z. El. Ch.* **6**, 509).

N-Chlorderivat $C_8H_7O_3N_2Cl = NO_2.C_6H_4.NCl.CO.CH_3$. Gelbe Platten oder Prismen. Schmelzp.: 110—111° (CH., O., E., *B.* **33**, 3060). Wandelt sich bei längerer Einwirkung von Eisessig in ein Gemisch von Acet-4-Nitro-2-Chloranilid (S. 174) und Acet-p-Nitroanilid um; beim Kochen mit Sodalösung entsteht Acet-p-Nitroanilid neben kleinen Mengen 4,4′-Dinitroazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1351).

N-Bromderivat $C_8H_7O_3N_2Br = NO_2.C_6H_4.NBr.CO.CH_3$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 148°. In der Eisessiglösung entstehen innerhalb einiger Tage Acet-p-Nitroanilid und Acet-2-Brom-4-Nitroanilid (S. 174) (CH., O., E., *B.* **33**, 3061).

Trichloracet-p-Nitranilid $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = CCl_3.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. Glänzende Säulen. Schmelzp.: 142° (HANTZSCH, *B.* **27**, 1250).

* **Acetdinitranilide** $C_8H_7O_5N_3 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$ (*S. 365*). b) * ***2,4-Dinitroanilid*** (*S. 365*). *Darst.* 10 Thle. Acetanilid werden unter sehr guter Kühlung in ein Gemisch von 40 Thln. Schwefelsäuremonohydrat und 50 Thln. Salpetersäure (D: 1,52) eingetragen (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 900). — Giebt bei der Reduction mit $SnCl_2$ + HCl 1,2-Aethenyl-1,2,4-Triaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1149) (GALLINEK, *B.* **30**, 1910).

* **Acetylderivate der Chlornitraniline** $C_8H_7O_3N_2Cl = C_6H_3Cl(NO_2).NH.C_2H_3O$ (*S. 365*). b) * ***3-Nitro-4-Chloranilid*** (*S. 365*). *B.* Neben Acet m-Nitroanilid und Acet-3-Nitro-6-Chloranilid (s. u.) durch längere Einwirkung von Eisessig auf das N-Chlorderivat des Acet-m-Nitroanilids (S. 173) (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3059). Durch Acetyliren des 3-Nitro-4-Chloranilins (S. 144) (CH., O., E., *B.* **33**, 3062). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145°.

c) * ***3-Nitro-6-Chloranilid*** (*S. 365*). *B.* S. o. sub b Acet-3-Nitro-4-Chloranilid (CH., O., E., *B.* **33**, 3059).

d) * ***4-Nitro-2-Chloranilid*** (*S. 365*). *B.* Durch Behandlung von Acet-o-Chloranilid (S. 171) mit rauchender Salpetersäure bei 0° (CH., O., E., *B.* **33**, 3061). Bei längerer Einwirkung von Eisessig auf das N-Chlorderivat des Acet-p-Nitranilids (S. 173) (CH., O., E.). — Schmelzp.: 143°.

N-Chlorderivat $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = NO_2.C_6H_3Cl.NCl.CO.CH_3$. Hellgelbe, reguläre Prismen. Schmelzp.: 106° (CH., O., E., *B.* **33**, 3060).

f) ***2-Nitro-4-Chloranilid.*** *B.* Durch Lösen von Acet-p-Chloranilid (S. 171) in rauchender Salpetersäure (CH., O., E., *B.* **33**, 3062). Neben 4-Chlor-2-Nitrodiazobenzolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1530) bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf das Nitrat des 4-Chlor-2-Nitranilins (S. 144) (HOFF, *A.* **311**, 115). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 100—101° (H.); 104° (CH., O., E.).

* **Acetylderivate der Dichlornitraniline** $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(NO_2).NH.C_2H_3O$ (*S. 366*). c) * ***4-Nitro-2,6-Dichloranilid*** (*S. 366*). **N-Chlorderivat** $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = NO_2.C_6H_2Cl_2.NCl.CO.CH_3$. Hellgelbe, vierseitige Prismen aus Chloroform-Petroleumäther. Schmelzp.: 103° (CH., O., E., *B.* **33**, 3061).

* **Acetbromnitroanilid** $C_8H_7O_3N_2Br = C_6H_3Br(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (*S. 366*). d) ***4-Brom-3-Nitranilid.*** *B.* Beim Erhitzen von Acet-m-Nitranilid-Dibromid (S. 173) mit Wasser (WHEELER, *Am.* **17**, 615). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 143. Beim Einleiten von Bromwasserstoffsäure in eine eisessigsaure Lösung des Anilids scheiden sich Krystalle $(C_8H_7O_3N_2Br)_2.HBr$ aus und beim Einleiten in eine Lösung des Anilids in Eisessig + Aethylacetat: Nadeln $C_8H_7O_3N_2Br.HBr$. Diese Salze verlieren Bromwasserstoffsäure schon an der Luft.

e) ***6-Brom-3-Nitroanilid.*** Nadeln. Schmelzp.: 180° (W., *Am.* **17**, 701).

f) ***2-Brom-4-Nitroanilid.*** *B.* Durch Einwirkung von Eisessig auf das N-Bromderivat des Acet-p-Nitranilids (S. 173) (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3061). Durch Erhitzen von in Eisessig gelöstem 2-Brom-4-Nitroanilin (Hptw. Bd. II, S. 321) mit Acetylchlorid auf 130° (CH., O., *B.* **33**, 2398). — Gelbe, vierseitige Prismen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 129°.

N-Bromderivat $C_8H_6O_3N_2Br_2 = NO_2.C_6H_3Br.NBr.CO.CH_3$. Hellgelbe, verzwillingte Prismen. Schmelzp.: 151° unter Zersetzung (CH., O., E., *B.* **33**, 3061).

Acetdibromnitranilid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = C_6H_2Br_2(NO_2).NH.C_2H_3O$ (*S. 366*). c) ***2,6-Dibrom-4-Nitroanilid*** (*die im Hauptwerk S. 366, Z. 24—22 v. u. beschriebene Verbindung ist das Diacetylderivat, s. S. 176*) (CH., O., *B.* **33**, 2398). — Gelbliche, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 234°.

N-Bromderivat $C_8H_5O_3N_2Br_3 = NO_2.C_6H_2Br_2.NBr.CO.CH_3$. Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 156° unter Zersetzung (CH., O., E., *B.* **33**, 3061).

* **Acettribromnitranilid** $C_8H_5O_3N_2Br_3 = C_6HBr_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (*S. 366*). a) *Das im Hauptwerk aufgeführte* * ***Acet-2,4,6-Tribrom-3-Nitranilid*** (*S. 366*) *von Remmers konnte nicht erhalten werden* (BENTLEY, *Am.* **20**, 472).

b) ***2,4,5-Tribrom-6(?)-Nitranilid.*** *B.* Aus dem Acet-2,4,5-Tribromanilid (S. 173) durch Salpetersäure (D: 1,50) (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **20**, 186). — Kleine, gelbweisse Nadeln. Schmelzp.: 228°. Leicht löslich in Aether.

c) ***3,4,5-Tribrom-2-Nitranilid.*** *B.* Aus dem Acet-3,4,5-Tribromanilid (S. 173) durch Salpetersäure (D: 1,5) (J., G., *Am.* **20**, 184). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 229°. Löslich in Alkohol.

Acet-3-Chlor-4-Brom-6-Nitroanilid $C_8H_6O_3N_2ClBr = C_6H_2ClBr(NO_2).NH(C_2H_3O)$. Farblose Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 129—130° (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 273).

* **Methylacetanilid** $C_9H_{11}ON = C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_3$ (*S. 366*). *Darst.* Durch Mischen von Methylanilin (S. 145) mit Thioessigsäure (Spl. Bd. I, S. 453) (PAWLEWSKI, *B.* **31**, 662).

— Prismatische, sehr lange Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 102—104°. Verbindet sich bei 150° nicht mit Methyljodid (WEDEKIND, *B.* **32**, 514).

Chloracetmethylanilid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 70° (GROTHE, *Ar.* **238**, 591).

Isorhodanacetmethylanilid $C_{10}H_{10}ON_2S = C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_2.N:CS$. Monokline Säulen. Schmelzp.: 69° (G., *Ar.* **238**, 613; vgl. FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **238**, 615).

***Methylacetnitranilid** $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_4(NO_2).N(CH_3).C_2H_3O$ (*S. 367*). a) ***m-Nitroderivat** (*S. 367*). — $C_9H_{10}O_3N_2.HBr$: WHEELER, BARNES, PRATT, *Am.* **19**, 679. — $(C_9H_{10}O_3N_2)_2.HBr.Br_2$. Dunkelgelbe, gut ausgebildete Prismen. Verliert allmählich Brom. — $(C_9H_{10}O_3N_2)_2.HBr.J_4$. Schwarze, mikroskopischen Nadeln.

b) ***p-Derivat** (*S. 367*). *B.* Durch 14-stdg. Erhitzen von p-Nitromethylanilin (S. 147) mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid auf 175° (STÖRMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2529). — Wird von salpetriger Säure in p-Nitronitrosomethylanilin (S. 147) übergeführt.

Aethylisoacetanilid, Acetanilid-O-Aethyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.N:C(OC_2H_5).CH_3$. *B.* Aus Acetanilid (13,5 g) und Aethyljodid (47 g) beim Zufügen von trockenem Silberoxyd (35 g) zum heissem Gemisch (LANDER, *Soc.* **77**, 737). — Flüssig. Kp: 207—208°. Wird durch Mineralsäuren in Anilin, Essigsäure und Alkohol gespalten. Giebt mit Anilin Diphenyläthanamidin (S. 160).

Acetylanilinocyclopenten $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5.N(CO.CH_3).C_5H_7$. Nadeln aus viel Wasser. Schmelzp.: 128°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr wenig in Wasser und Ligroïn (NÖLDECHEN, *B.* **33**, 3350).

S. 367, Z. 3 v. u. hinter „Verbindung $C_{28}H_{28}N_2O_3$" schalte ein: „vom Schmelzp.: 85°".

Aminoacetdiphenylamid, Glykokolldiphenylamin $C_{14}H_{14}ON_2 = NH_2.CH_2.CO.N(C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 38—40°. Sehr leicht löslich in Wasser und Ligroïn. Das Chlorhydrat ist in Salzlösungen sehr wenig löslich. (MAJERT, D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916).

Diglykolamidsäurebisdiphenylamid $C_{28}H_{25}O_2N_3 = NH[CH_2.CO.N(C_6H_5)_2]_2$. Schmilzt oberhalb 240° unter Bräunung. Sehr wenig löslich in Wasser (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916).

Dijoddiphenylacetamid $C_{14}H_{11}ONJ_2 = C_2H_3O.N(C_6H_4.J)_2$. Blätter aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich (CLASSEN, D.R.P. 81928; *Frdl.* **IV**, 1096).

Di-p-Dinitrodiphenylacetamid $C_{14}H_{11}O_5N_3 = C_2H_3O.N[C_6H_4(NO_2)]_2$. *B.* Durch Nitrirung von Diphenylacetamid (Hptw. Bd. II, S. 367) in conc. Schwefelsäure (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **1899**, 1052). — Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser.

***Diacetanilid** $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5.N(C_2H_3O)_2$ (*S. 368*). *B.* Aus Natriumacetanilid (Hptw. Bd. II, S. 361), suspendirt in Xylol, und Essigsäureanhydrid (BLACHER, *B.* **28**, 2356). Aus Quecksilberacetanilid (S. 169), vertheilt in Benzol, und Acetylchlorid (WHEELER, *Am.* **18**, 698). — *Darst.* Durch ½-stdg. Kochen von Acetanilid mit der 2—3 fachen Menge Essigsäureanhydrid (YOUNG, *P. Ch. S.* Nr. 182). — Schmelzp.: 38°. Verliert bei der Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Salzsäure, Alkohol und sogar Essigsäure leicht eine Acetylgruppe (TASSINARI, *G.* **24 I**, 445). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 260° entsteht 3,6-Dimethyldihydrotetrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1238) (SILBERRAD, *Soc.* **77**, 1185).

Diacet-p-Chloranilid $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl.N(C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 66—67° (TASSINARI, *G.* **24 I**, 446). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diacet-p-Bromanilid $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen auf 205—210° von 20 g Monoacet-p-Bromanilid (S. 172) mit 40 g Essigsäureanhydrid (ULFFERS, JANSON, *B.* **27**, 97). Man lässt den Rohrinhalt 18 Stunden lang stehen. — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74—74,5°. Ziemlich leicht löslich in Ligroïn, sehr leicht in Benzol.

Diacet-2,4-Dibromanilid $C_{10}H_9O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2.N(C_2H_3O)_2$. Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54—55° (U., J., *B.* **27**, 98).

Diacet-3,4-Dibromanilid $C_{10}H_9O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2.N(C_2H_3O)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 208° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol (KÖRNER, *G.* **25 I**, 96).

Diacettribromanilid $C_{10}H_8O_2NBr_3 = C_6H_2Br_3.N(C_2H_3O)_2$ s. *Hptw. Bd. II, S. 364 u. Spl. dazu.*

Diacetnitranilid $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).N(C_2H_3O)_2$. a) ***m-Nitroderivat.*** Grosse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 76—77° (TASSINARI, *G.* **24 I**, 447).

b) ***p-Nitroderivat.*** Grosse Tafeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 128,5—129° (U., J., *B.* **27**, 101).

Diacet-2,4-Dinitranilid $C_{10}H_9O_6N_3 = C_6H_3(NO_2)_2.N(C_2H_3O)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 112—113° (U., J., *B.* **27**, 101).

Diacet-2,6-Dichlor-4-Nitranilid $C_{10}H_8O_4N_2Cl_2 = NO_2.C_6H_2Cl_2.N(CO.CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 2,6-Dichlor-4-Nitroanilin (Hptw. Bd. II, S. 321) mit

Acetanhydrid (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2399). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich, ausser in kaltem Alkohol.

Diacet-2,6-Dibrom-4-Nitranilid $C_{10}H_8O_4N_2Br_2 = NO_2.C_6H_2Br_2.N(CO.CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 2,6-Dibrom-4-Nitroanilin (S. 144) mit Acetanhydrid (CH., O., *B.* **33**, 2399; vgl. NÖLTING, GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 3337). — Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 135°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

Diacettribromnitranilid *s. Hptw. Bd. II, S. 366.*

Formylacetanilid $C_9H_9O_2N$ — $CHO.N(C_6H_5).C_2H_3O$. *B.* Aus dem Quecksilbersalz des Formanilids (S. 166), vertheilt in Benzol, und Acetylchlorid (WHEELER, *Am.* **18**, 698). Entsteht auch aus Phenylformimidoäthyläther (dargestellt aus dem Silbersalze des Formanilids und C_2H_5J), vertheilt in Aether + Ligroïn, und Acetylchlorid (W., WALDEN, *Am.* **19**, 134). — Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 56°. Kp_{23}: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in Acetanilid und Ameisensäure.

***Thioacetanilid** $C_8H_9NS = CH_3.CS.NH.C_6H_5 = CH_3.C(SH):N.C_6H_5$ (*S. 368—369*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 533.

S. 368, Z. 1 v. u. statt: „Jacobsen" lies: „Jacobson".

Verbindung $C_8H_9NS + NaOH$. *B.* Aus Thioacetanilid in Benzol und Natronlauge (WH., *Am.* **23**, 470).

***Propionanilid** $C_9H_{11}ON = C_6H_5.NH.C_3H_5O$ (*S. 369*). *B.* Entsteht neben 2-Aethyl-4-Oxychinazolin (Hptw. Bd. IV, S. 933) beim Erhitzen von Anthranilsäure (Hptw. Bd. II, S. 1245) mit Propionamid (Spl. Bd. I, S. 702) (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **51**, 568). — Schmelzp.: 103—104° (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 34). Molekulare Verbrennungswärme: 1168,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 453.

α-Chlorpropionanilid $C_9H_{10}ONCl = CH_3.CHCl.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Man trägt 25 g PCl_5 in 10 g Milchsäureanilid (S. 204), gelöst in 30 g Benzol, ein, kocht schliesslich und destillirt das Product im Vacuum (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 80). Aus α-Chlorpropionsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 169), gelöst in $CHCl_3$, und $NH_2.C_6H_5$ (B., W.). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92°. Kp_{49}: ca. 133°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

α-Brompropionnitranilid $C_9H_9O_3N_2Br = CH_3.CHBr.CO.NH.C_6H_4.NO_2$ (B., *B.* **31**, 3237).

a) ***Orthoderivat.*** Büschelförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 62°.

b) ***Metaderivat.*** Prismatische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137°.

c) ***Paraderivat.*** Rhombische Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 153°.

α-Chlorpropionylmethylanilid $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3.CHCl.CO.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus α-Chlorpropionylchlorid (Spl. Bd. I, S. 169) und Methylanilin (S. 145) (GOLDENBERG, GEROMONT & Co. C.R.P. 85212; *Frdl.* **IV**, 1158). — Rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 51—52°.

α-Brompropionmethylanilid $C_{10}H_{12}ONBr = CH_3.CHBr.CO.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Man mischt ätherische Lösungen von 21 g Methylanilin und 21 g Brompropionylbromid (Spl. Bd. I, S. 174) unter Kühlung (B., *B.* **30**, 3177). — Grosse, trikline Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 46°. Kp_{30}: 185—192°.

α-Brompropionäthylanilid $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3.CHBr.CO.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. Dickes Oel (B., *B.* **30**, 3180).

α-Brompropiondiphenylamid $C_{15}H_{14}ONBr = (C_6H_5)_2N.CO.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Diphenylamin (33,8 g) (S. 155) und Brompropionylbromid (21 g) in Benzol (B., *B.* **31**, 2682). — Grosse farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems. Schmelzp.: 109°. Schwer löslich in kaltem Wasser, verdünntem Alkohol und Ligroïn, leicht in heissem Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Formylpropionanilid $C_{10}H_{11}O_2N = CHO.N(C_3H_5O).C_6H_5$. *B.* Aus dem Quecksilbersalz des Formanilids (S. 166), vertheilt in Benzol, und Propionylchlorid (Spl. Bd. I, S. 164) (WHEELER, *Am.* **18**, 698). — Oel. Zerfällt bei der Destillation in CO und Propionanilid (s. o.). Auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Propionanilid.

Acetylpropionanilid $C_{11}H_{13}O_2N = C_2H_3O.N(C_3H_5O).C_6H_5$. Flüssig. Kp_{18}: 159° bis 160° (WH., *Am.* **18**, 700). Leicht löslich in Aether und Benzol.

***Butyranilid** $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.NH.C_4H_7O$ (*S. 370*). Molekulare Verbrennungswärme: 1324,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 453. — $C_{10}H_{13}ON.AlCl_3$. Körner (PERRIER, *Bl.* [3] **11**, 926).

α-Brombutyrnitranilid $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = C_6H_4(NO_2).NH.CO.CHBr.CH_2.CH_3$ (BISCHOFF, *B.* **31**, 3238).

a) ***Orthoderivat.*** Büschelförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 47°.

b) ***Metaderivat.*** Schmelzp.: 99° (B.).
c) ***Paraderivat.*** Kurze Nadeln. Schmelzp.: 140° (B.).

α-Brombutyrmethylanilid $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5.N(CH_3).CO.CHBr.C_2H_5$. *B.* Man mischt ätherische Lösungen von 21 g Methylanilin (S. 145) und 23 g Brombutyrylbromid (Hptw. Bd. I, S. 483) unter Kühlung (B., *B.* **30**, 3177). — Oel. Kp_{10}: 170—180°.

α-Brombutyräthylanilid $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_5.N(C_2H_5).CO.CHBr.C_2H_5$. Dickes Oel (B., *B.* **30**, 3180).

α-Brombutyrdiphenylamid $C_{16}H_{16}ONBr = (C_6H_5)_2N.CO.CHBr.C_2H_5$. *B.* Aus Brombutyrylbromid und Diphenylamin (S. 155) (B., *B.* **31**, 2682). — Krystalle. Schmelzpunkt: 85°.

Diisonitrosobutyranilid $C_{10}H_{11}O_3N_3 = CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2 g Isonitrosoacetessiganilid (Hptw. Bd. II, S. 406), gelöst in wenig Alkohol, mit einer Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser (Knorr, Reuter, *B.* **27**, 1170). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

Formylbutyranilid $C_{11}H_{13}O_2N = CHO.N(C_4H_7O).C_6H_5$. Oel. Nicht destillirbar. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in Ameisensäure und Butyranilid (s. o.) (Wheeler, *Am.* **18**, 699).

Acetylbutyranilid $C_{12}H_{15}O_2N = C_2H_3O.N(C_4H_7O).C_6H_5$. Flüssig. Kp_{18}: 163° (Wh., *Am.* **18**, 700).

***Isobutyranilid** $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.NH.CO.CH(CH_3)_2$ (*S. 370*). Schmelzp.: 105° (Crossley, Perkin, *Soc.* **73**, 34). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 453.

α-Chlorisobutyranilid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5.NH.CO.CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Oxyisobuttersäureanilid (S. 204) und PCl_5 (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 114). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

α-Bromisobutyrnitranilid $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = NO_2.C_6H_4.NH.CO.CBr(CH_3)_2$ (Bischoff, *B.* **31**, 3238).
a) ***o-Derivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 68°.
b) ***m-Derivat.*** Prismen von rhombischem Habitus. Schmelzp.: 99°.
c) ***p-Derivat.*** Lange Nadeln. Schmelzp.: 123°.

α-Bromisobutyrmethylanilid $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5.N(CH_3).CO.CBr(CH_3)_2$. *B.* Man mischt ätherische Lösungen von 43 g Methylanilin (S. 145) und 46 g Bromisobutyrylbromid (Hptw. Bd. I, S. 484) unter Kühlung (B., *B.* **30**, 3177). — Krystalle. Schmelzpunkt: 44°.

α-Bromisobutyräthylanilid $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_5.N(C_2H_5).CO.CBr(CH_3)_2$. Grosse, glänzende Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 80—80,5° (B., *B.* **30**, 3180).

α-Bromisobutyrdiphenylamid $C_{16}H_{16}ONBr = (C_6H_5)_2N.CO.CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Bromisobutyrylbromid und Diphenylamin (S. 155) (B., *B.* **31**, 2682). — Tafelförmige Krystalle aus Alkohol oder Chloroform. Schmelzp.: 82°.

***Isovaleranilid** $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 370*). Schmelzp.: 109° bis 111° (Crossley, Perkin, *Soc.* **73**, 16). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 454.

α-Bromisovaleranilid $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5.NH.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Zu Blättchen vereinigte Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 116° (Bischoff, *B.* **30**, 2318). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht kein Piperazinderivat, sondern α-Oxyisovaleranilid (S. 205).

α-Bromisovalernitranilid $C_{11}H_{13}O_3N_2Br = NO_2.C_6H_4.NH.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$ (B., *B.* **31**, 3238).
a) ***o-Derivat.*** Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 52,5°.
b) ***m-Derivat.*** Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 107°.
c) ***p-Derivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 183°.

α-Bromisovalermethylanilid $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_5.N(CH_3).CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Dickes Oel. Kp: 160—163° (B., *B.* **31**, 3240).

α-Bromisovaleräthylanilid $C_{13}H_{18}ONBr = C_6H_5.N(C_2H_5).CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Dickes Oel. Kp_4: 148—165° (B., *B.* **30**, 3180).

α-Bromisovalerdiphenylamid $C_{17}H_{18}ONBr = (C_6H_5)_2N.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Farblose, vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 110,5°. Leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Aether, Benzol und CS_2 (B., *B.* **31**, 2682).

Di-α-Bromdiisovaleryldiphenyläthylendiamin $C_{24}H_{30}O_2N_2Br_2 = C_2H_4[N(C_6H_5).CO.CHBr.CH(CH_3)_2]_2$. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147° (B., *B.* **31**, 3246).

Acetylisovaleranilid $C_{13}H_{17}O_2N = C_2H_3O.N(C_6H_5).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp_{18}: 164—165° (Wheeler, *Am.* **18**, 700).

γ-Chlor-α-Methylbutyranilid $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5.NH.CO.CH(CH_3).CH_2.CH_2Cl$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 106° (Bentley, Haworth, Perkin, *Soc.* **69**, 175).

3-Methylpentansäureanilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88° (P., *Soc.* **67**, 268). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

2,3-Dimethylbutansäureanilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5.NH.CO.CH(CH_3).CH(CH_3)_2$. Schmelzp.: 75° (Crossley, Perkin, *Soc.* **73**, 17).

3-Cyan-2,3-Dimethylbutansäure-p-Bromanilid $C_{13}H_{15}ON_2Br = CN.C_2H(CH_3)_3.CO.NH.C_6H_4Br$. *B.* Man erhitzt das p-Bromphenylhydrazinderivat $C_{14}H_{17}O_4N_2Br$ (Hptw. Bd. IV, S. 715, Z. 22 v. o.) der Säure $C_8H_{12}O_5$ aus Camphersäure (Spl. Bd. I, S. 379) (Balbiano, *B.* **30**, 290) im Vacuum auf 150—160°: $C_{14}H_{17}O_4N_2Br = CO_2 + H_2O + C_{13}H_{15}ON_2Br$. Man destillirt schliesslich im Vacuum. — Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Wird von Salzsäure bei 110° zerlegt in Trimethylbernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 300), Ammoniak und p-Bromanilin. Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht Trimethylsuccin-p-Bromanilsäure $C_{13}H_{16}O_3NBr$ (S. 214).

2,4-Dimethylpentansäureanilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5.NH.CO.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$. Lange seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110—111° (Burrows, Bentley *Soc.* **67**, 512). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylisopropylessigsäureanilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5.NH.CO.CH(C_2H_5).CH(CH_3)_2$. Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 114—115° (Crossley, Le Sueur, *Soc.* **77**, 94).

Aethylisobutylessigsäureanilid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5.NH.CO.CH(C_2H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$. Breite Nadeln. Schmelzp.: 77—78° (Guye, Jeanprêtre, *Bl.* [3] **13**, 184).

Diisobutylessigsäureanilid $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5.NH.CO.CH(C_4H_9)_2$. *B.* Aus dem Diisobutylacetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 165) durch Anilin in Aether (Bentley, Perkin, *Soc.* **73**, 62). — Nadeln. Schmelzp.: 111°. Löslich in Benzol und Alkohol, schwer in kaltem Petroleumäther.

***Myristinanilid** $C_{20}H_{33}ON = C_6H_5.NH.CO.C_{13}H_{27}$ (*S. 370*). Molekul. Verbrennungswärme: 2891,4 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **52**, 60).

***Palmitinanilid** $C_{22}H_{37}ON = C_6H_5.NH.CO.C_{15}H_{31}$ (*S. 370*). Molekul. Verbrennungswärme: 3204,9 Cal. (St., *J. pr.* [2] **52**, 60). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 454.

Acetylpalmitinanilid $C_{24}H_{39}O_2N = C_6H_5.N(C_2H_3O).C_{16}H_{31}O$. Mikroskopische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 60—61° (Wheeler, *Am.* **18**, 701). Sehr leicht löslich in Aether.

***Stearinanilid** $C_{24}H_{41}ON = C_6H_5.NH.CO.C_{17}H_{35}$ (*S. 370*). *B.* Aus Phenylheptadekylketoxim (Spl. zu Bd. III, S. 157) und PCl_5 oder Schwefelsäure (Claus, Häfelin, *J. pr.* [2] **54**, 400). — Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 454.

Formylstearylanilid $C_{25}H_{41}O_2N = C_6H_5.N(CHO).C_{18}H_{35}O$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 61° (Wheeler, *Am.* **18**, 699). Aeusserst löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn.

Arachinsäureanilid $C_{26}H_{45}ON = C_6H_5.NH.CO.C_{19}H_{39}$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von Arachinsäure (Spl. Bd. I, S. 160) mit Anilin auf 200° (Baczewski, *M.* **17**, 546). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°.

*Anilide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 370—371*). ***Acrylsäureanilid** $C_9H_9ON = CH_2:CH.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 370*). *B.* {Beim Eintröpfeln von Anilin in eine Benzollösung von Acrylsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 188) (Moureu,} *A. ch.* [7] **2**, 180).

β-Chlorcrotonsäureanilid $C_{10}H_{10}ONCl = \begin{matrix} Cl.C.CH_3 \\ \ddot{} \\ H.C.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. Feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124° (A., *B.* **29**, 1668).

β-Chlorisocrotonsäureanilid $C_{10}H_{10}ONCl = \begin{matrix} CH_3.C.Cl \\ \ddot{} \\ H.C.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. Glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether (Autenrieth, *B.* **29**, 1668).

***β-Aminocrotonsäureanilid** $C_{10}H_{12}ON_2 = CH_3.C(NH_2):CH.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 371*). *B.* Durch Lösen von Acetessigsäureanilid in Ammoniak (Höchster Farbw. D.R.P. 66808; *Frdl.* **III**, 931). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147° (Lederer, *J. pr.* [2] **45**, 412). Sehr wenig löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Wird von verdünnten Säuren rasch in Acetessiganilid (Hptw. Bd. II, S. 405) umgewandelt. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid farblose Krystalle einer bei 98° schmelzenden, leicht löslichen Verbindung (Böhringer & Söhne, D.R.P. 73155; *Frdl.* **III**, 946).

***β-Methylaminocrotonsäureanilid** $C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3.C(NH.CH_3):CH.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 371*). Schmelzp.: 145° (L.).

Trimethylacrylsäureanilid $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2C:C(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure (Spl. Bd. I, S. 198), gelöst in Aether, und Anilin (PERKIN, *Soc.* **69**, 1480). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Cyclopentancarbonsäureanilid (vgl. Spl. Bd. I, S. 198) $C_{12}H_{15}ON = C_5H_9.CO.NH.C_6H_5$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159—160° (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 100). — Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

1-Methylcyclohexan-2-Carbonsäureanilid (vgl. Spl. Bd. I, S. 200) $C_{14}H_{19}ON = C_7H_{13}.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66—68° (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **67**, 127).

Campholsäureanilid (vgl. Spl. Bd. I, S. 203) $C_{16}H_{23}ON = C_9H_{17}.CO.NH.C_6H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 91° (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 323; HALLER, *C. r.* **120**, 1327).

*Anilide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ (*S. 371*). **Isolauronolsäureanilid** (vgl. Spl. Bd. I, S. 211) $C_{15}H_{19}ON = C_8H_{13}.CO.NH.C_6H_5$. Trikline Prismen. Schmelzp.: 104°. Sehr wenig löslich in Petroleumäther, löslich in Alkohol und Aether (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 232).

*Anilide der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ (*S. 371—405*). **Anilide der Kohlensäure* (*S. 371 bis 383*). ***Carbanilsäure, Phenylcarbamidsäure** $C_7H_7O_2N = C_6H_5.NH.CO_2H$ (*S. 371*). ***Methylester** $C_8H_9O_2N = C_7H_6NO_2.CH_3$ (*S. 371*). *B.* Aus Benzoylbromamid (Hptw. Bd. II, S. 1159) und Natriummethylat (FOLIN, *Am.* **19**, 324). Durch Einwirkung von Brom und Natriummethylat auf Benzamid (Hptw. Bd. II, S. 1158) (JEFFREYS, *Am.* **22**, 20). Aus acylbenzhydroxamsauren Salzen bei längerem Kochen mit Methylalkohol (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 193).

Phenyliminokohlensäuredimethyläther $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5N:C(OCH_3)_2$. *B.* Aus Phenylisocyanidchlorid (S. 169), gelöst in Alkohol-Aether und 2 Mol.-Gew. Natriummethylat bei 50° (SMITH, *Am.* **16**, 392). — Flüssig. Kp_{16}: 123,5°. Anilin erzeugt in der Kälte Carbanilid.

***Phenylcarbamidsäureäthylester, Phenylurethan** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5.NH.CO.O.C_2H_5$ (*S. 371—372*). *B.* Beim Kochen von Benzoylazimid (Hptw. Bd. II, S. 1309) mit absolutem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 214). Aus dibenzhydroxamsaurem (Hptw. Bd. II, S. 1206) oder acetylbenzhydroxamsaurem Kalium bei längerem Kochen mit Alkohol (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 193). — *Darst.* Aus Benzamid (Hptw. Bd. II, S. 1158) durch Einwirkung von Brom und Natriumäthylat (70% Ausbeute) (JEFFREYS, *Am.* **22**, 41). — Täfelchen (aus Alkohol von 90%). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1128,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 543. PCl_5 erzeugt Phenylcarbamidsäurechlorid (S. 167). Beim Erhitzen mit Aminen $NH_2.R$ entstehen die Harnstoffe $C_6H_5.NH.CO.NH.R$ bezw. $R.NH.CO.NH.R$ (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 136; DIXON, *P. Ch. S.* Nr. **229**). Einwirkung von Hydrazinhydrat: CURTIUS, BURCKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 209, 217).

Phenyliminokohlensäurediäthyläther $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5.N:C(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus $C_6H_5.NCCl_2$ (S. 169) und 2 Mol.-Gew. C_2H_5ONa (SMITH, *Am.* **16**, 390). — Flüssig. Kp_{12}: 122°. Kp: 245° (nicht unzersetzt). Beständig gegen Alkalien. Wird von verdünnter Salzsäure in Anilin und Diäthylcarbonat (Spl. Bd. I, S. 219) zerlegt.

Phenylcarbamidsäuretertiärbutylester (vgl. Spl. Bd. I, S. 74) $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5.NH.CO_2.C(CH_3)_3$. Nadeln. Schmelzp.: 134—135° (LAMBLING, *Bl.* [3] **19**, 777); 136° (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 148). — Schwer löslich in Petroleumäther, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2-Methylbutanol(1)-Ester (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5.NH.CO_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. $[\alpha]_D$: $+4,19°$ in Chloroform (p = 5,2478) (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 396).

2-Methylbutanol(2)-Ester (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5.NH.CO_2.C(CH_3)_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 42° (LAMBLING, *Bl.* [3] **19**, 777).

Normalnonylester $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5.NH.CO_2.C_9H_{19}$. *B.* Aus n-Nonylalkohol (Hptw. Bd. I, S. 239) und Phenylisocyanat (S. 183) (STEPHAN, *J. pr.* [2] **62**, 532). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 62—64°.

Ester des Diisoamylenhydrats $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5.NH.CO_2.C_{10}H_{21}$. *B.* Bei 20-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Diisoamylenhydrat (Spl. Bd. I, S. 77) mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (S. 183) (KONDAKOW, *Ж.* **28**, 803). — Kurze Prismen oder Nadeln (aus Alkohol + Essigäther). Sublimirt bei 214° ohne zu schmelzen.

Hendekylester $C_{18}H_{29}O_2N = C_6H_5.NH.CO_2.C_{11}H_{23}$. *B.* Aus dem Hendekylalkohol (Spl. Bd. I, S. 77) und Phenylisocyanat (JEFFREYS, *Am.* **22**, 38). — Nadeln. Schmelzp.: 62°.

Pentadekylester $C_{22}H_{37}O_2N = C_6H_5.NH.CO_2.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Pentadekanol(1) (Spl. Bd. I, S. 77) (J., *Am.* **22**, 29). — Blättchen. Schmelzp.: 72°.

Cyclopentanolester $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5.NH.CO_2.C_5H_9$. *B.* Aus Cyclopentanol (Spl. Bd. I, S. 83) und Phenylisocyanat (MEISER, *B.* **32**, 2049). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132,5°.

2-Chlorcyclopentanol(1)-Ester $C_{12}H_{14}O_2NCl = C_6H_5.NH.CO_2.C_5H_8Cl$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Chlorcyclopentanol(1) mit Phenylisocyanat (M., *B.* **32**, 2052). — Nadeln aus $CHCl_3$ + Petroleumäther. Schmelzp.: 107—108°. Sehr leicht löslich, ausser in Ligroïn.

1-Methylcyclohexanol(3)-Ester $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5.NH.CO_2.C_7H_{13}$. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 153).

1,3-Dimethylcyclohexanol(5)-Ester (vgl. Spl. Bd. I, S. 85) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5.NH.CO_2.C_8H_{15}$. Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol und warmem Ligroïn (K., *A.* **297**, 162).

Ester des Cyclopentandiols(1,2) $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_5H_8(O.CO.NH.C_6H_5)_2$. Mikroskopische Nadeln (aus viel Benzol). Schmelzp.: 211—212°. Schwer löslich (MEISER, *B.* **32**, 2051).

Ester des Menthenketols $C_{17}H_{23}O_3N = (CH_3)_2CH.C\!\begin{smallmatrix}<CO.CH_2>\\ <CH_2.CH_2>\\ \diagdown O.CO.NH.C_6H_5\end{smallmatrix}CH.CH_3$. *B.* Aus Menthenketol (Spl. Bd. I, S. 96) und Phenylisocyanat bei 70° (TOLOCZKO, *Ж.* **29**, 52; WAGNER, T., *B.* **27**, 1640). — Schmelzp.: 155—157°.

Ester des Camphenglykols (vgl. Spl. Bd. I, S. 96) $C_{17}H_{23}O_3N = C_6H_5.NH.CO_2.C_{10}H_{17}O$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 147—147,5° (WAGNER, *Ж.* **28**, 65).

Ester des m-Methyldihydroresorcins (vgl. Spl. Bd. I, S. 536) $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5.NH.CO.O.C\!\begin{smallmatrix}\diagup CH.CO\diagdown\\ \diagdown CH_2.CH(CH_3)\diagup\end{smallmatrix}\!CH_2$. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in warmem Ligroïn, ziemlich schwer in Aether (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 149).

Phenylcarbamidsäureester der Oxysäuren. **Carbanilglykolsäure, Phenylcarbamat der Glykolsäure** $C_9H_9O_4N = C_6H_5.NH.CO_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Aethylesters (s. u.) mit Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure (LAMBLING, *C. r.* **127**, 66). — Schmelzp.: 134—135°.

Aethylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5.NH.CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Glykolsäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 548) mit Phenylisocyanat (S. 183) (L., *C. r.* **127**, 66). — Prismen (aus Alkohol + Petroleumäther). Schmelzp.: 65°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Lactam, N-Phenyldiketotetrahydrooxazol $C_9H_7O_3N = C_6H_5.N\!\begin{smallmatrix}<CO.O\\ \;\;\vdots\\ <CO.CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Kochen der Carbanilglykolsäure mit Wasser (L., *C. r.* **127**, 190). — Schmelzp.: 121°. Unlöslich in kalter, conc. Sodalösung, löslich beim Erwärmen.

Nitril $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO_2.CH_2.CN$. Prismen (aus Aether + Petroleumäther). Schmelzp.: 74—75° (L., *C. r.* **127**, 66).

Carbanilmilchsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5.NH.CO.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge auf ihren Aethylester (s. u.) (L., *C. r.* **127**, 65). — Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 139—140°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Chloroform, leicht in Sodalösung, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Na.C_{10}H_{10}O_4N$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol).

Aethylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5.NH.CO.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylisocyanat mit Milchsäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 554) (L., *C. r.* **127**, 65). — Braunes, beim Destilliren im Vacuum sich zersetzendes Oel. Bei Einwirkung von 10%iger Natronlauge entsteht das Natriumsalz der Carbanilmilchsäure.

Lactam, N-Phenylmethyldiketotetrahydrooxazol $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5.N\!\begin{smallmatrix}<CO.O\\ \;\;\vdots\\ <CO.CH.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Kochen von Carbanilmilchsäure mit Wasser (L., *C. r.* **127**, 189). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und kochender Sodalösung, unlöslich in kalter Sodalösung.

Carbanildichlormilchsäurelactam, N-Phenyldichloromethyldiketotetrahydrooxazol $C_{10}H_7O_3NCl_2 = C_6H_5.N\!\begin{smallmatrix}<CO.O\\ \;\;\vdots\\ <CO.CH.CHCl_2\end{smallmatrix}$. *B.* Bei Einwirkung von 10%iger Natronlauge auf den Carbaniltrichlormilchsäureester (S. 181) (L., *C. r.* **127**, 189). Aus Carbanil-

trichlormilchsäurenitril (s. u.) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure oder durch Kochen mit Sodalösung. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 202°.

Carbanildichlormilchsäurenitril $C_{10}H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_5.NH.CO.O.CH(CHCl_2).CN$. *B.* Bei Einwirkung von wässeriger Natronlauge auf Carbaniltrichlormilchsäurenitril (s. u.) (L., *C. r.* **127**, 189). — Schmelzp.: 150°. Giebt bei Einwirkung von warmen Mineralsäuren das N-Phenyldichloromethyldiketotetrahydrooxazol (s. o.).

Carbaniltrichlormilchsäureäthylester $C_{12}H_{12}O_4NCl_3 = C_6H_5.NH.CO.O.CH(CCl_3).CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol + Petroleumäther). Schmelzp.: 57,5°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform (L., *C. r.* **127**, 65).

Carbaniltrichlormilchsäurenitril $C_{10}H_7O_2N_2Cl_3 = C_6H_5.NH.CO.O.CH(CCl_3).CN$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylisocyanat und Trichlormilchsäurenitril (Hptw. Bd. I, S. 1470) (L., *C. r.* **127**, 65). — Hexagonale Tafeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzpunkt: 115—116°.

Carbanil-β-Oxybuttersäureäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5.NH.CO.O.CH(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (L., *C. r.* **127**, 66).

Carbanil-α-Oxyisobuttersäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5.NH.CO.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 129°. Schwer löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Aether (L., *Bl.* [3] **19**, 778).

Aethylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5.NH.CO.O.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzpunkt: 77,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Chloroform. Beim kurzen Kochen mit der theoretischen Menge Natron entsteht eine Lösung, aus welcher beim Abkühlen α-Oxyisobuttersäureanilid (S. 204) auskrystallisirt (L., *C. r.* **127**, 67; *Bl.* [3] **19**, 777).

Lactam, N-Phenyldimethyldiketotetrahydrooxazol $C_{11}H_{11}O_3N =$ $C_6H_5.N\!<\!\begin{matrix}CO.O\\ \vdots\\ CO.C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Carbanil-α-Oxyisobuttersäure mit Wasser (L., *C. r.* **127**, 190). — Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 118—119°.

Phenylcarbamat der 1-Methylcyclohexanol(2)-Carbonsäure(4) (vgl. Spl. Bd. I, S. 247) $C_{15}H_{19}O_4N = CH_3.CH\!<\!\begin{matrix}CH(O.CO.NH.C_6H_5).CH_2\\ CH_2\qquad\qquad\qquad CH_2\end{matrix}\!>\!CH.CO_2H$. Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 193—194° (Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 2144).

Phenylcarbamat des Acetylangelicalactons (vgl. Spl. Bd. I, S. 319) $C_{14}H_{13}O_4N =$ $C_6H_5.NH.CO.O.C(CH_3){:}\underset{CO\text{——}O}{C.CH{:}C}.CH_3$. *B.* Molekulare Mengen des α-Lactons und Phenylisocyanat werden unter Luftabschluss zusammen 14 Tage lang stehen gelassen (Knorr, *A.* **303**, 141). — Weisses Krystallpulver (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 102°. Wird beim Schmelzen in α-Lacton und Phenylisocyanat gespalten.

Phenylcarbamidsäureester von Oximen $C_6H_5.NH.CO.O.N{:}CRR^I$ *s. Hptw. Bd. II, S. 446 bis 447 und Spl. dazu.*

Chlorcarbanilsäureäthylester $C_9H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl.NH.CO_2.C_2H_5$ (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 954).

a) ***o-Derivat.*** Kp_{42}: 170—172°.

b) ***m-Derivat.*** $Kp_{46,5}$: 200—201°.

c) ***p-Derivat.*** Gelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 68°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, löslich in siedendem Wasser.

m-Bromcarbanilsäure $C_7H_6O_2NBr = C_6H_4Br.NH.CO_2H$. **Methylester** $C_8H_8O_2NBr = C_6H_4Br.NH.CO.O.CH_3$. *B.* Aus m-Brombenzbromamid (Spl. zu Bd. II, S. 1222) und Natriummethylat (Folin, *Am.* **19**, 329). Aus m-Brombenzazid (Spl. zu Bd. II, S. 1309) und absolutem Methylalkohol (Curtius, Portner, *J. pr.* [2] **58**, 198). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 84,5—85,5° (F.). Unlöslich in Wasser. Kp_{75}: 165—167° (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 198).

Aethylester $C_9H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5 g m-Brombenzazid mit 100 g trockenem, absolutem Alkohol (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 198). — Oel. Kp_{17}: 193—194°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, mit Wasserdämpfen flüchtig.

***p-Bromcarbanilsäure** $C_7H_6O_2NBr = C_6H_4Br.NH.CO_2H$ (*S. 373*). ***Methylester** $C_8H_8O_2NBr = C_6H_4Br.NH.CO_2.CH_3$ (*S. 373*). *B.* Analog dem Aethylester (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 202). — Schmelzp.: 81°.

***Aethylester** $C_9H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br.NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 373*). *B.* Beim Erhitzen von p-Brombenzazid mit Alkohol am Rückflusskühler (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 201). — Nadeln. Schmelzp.: 81°.

2,4,5-Tribromcarbanilsäureäthylester $C_9H_8O_2NBr_3 = C_6H_2Br_3.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem 2,4,5-Tribromanilin (S. 141) durch Chlorkohlensäureester (Jackson, Gallivan,

Am. **20**, 186). — Lange, weisse Nadeln. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Giebt mit Anilin Diphenylharnstoff und Tribromanilin.

3,4,5-Tribromcarbanilsäureäthylester $C_9H_8O_2NBr_3 = C_6H_2Br_3.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 3,4,5-Tribromanilin (S. 141) und Chlorkohlensäureäther (J., G., *Am.* **20**, 181). — Dünne, weisse, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol.

p-Jodcarbanilsäureäthylester $C_9H_{10}O_2NJ = C_6H_4J.NH.CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 111° bis 112°. Leicht löslich in Aether, löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 956).

o-Nitrocarbanilsäure $C_7H_6O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2H$. **Methylester** $C_8H_8O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO.O.CH_3$. *B.* Aus o-Nitrobenzbromamid (Hptw. Bd. II, S. 1231) und Natriummethylat bei Wasserbadtemperatur (FOLIN, *Am.* **19**, 326). — Grüngelbe Krystalle. Schmelzp.: 53°.

*Aethylester $C_9H_{10}O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 373*). *B.* Durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf o-Nitrophenylcarbonimid (S. 183) (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 588). Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf o-Nitrobenzbromamid (SWARTZ, *Am.* **19**, 303). — Schmelzp.: 58° (S.); 56° (V.). Leicht löslich in Ligroïn, schwer in Aether.

Isopropylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2.C_3H_7$. Gelbe Würfel. Schmelzpunkt: 12° (S., *Am.* **19**, 313).

Isobutylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2.C_4H_9$. Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 13° (S., *Am.* **19**, 313).

Normal Amylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2.C_5H_{11}$. Schmelzp.: —5° (S., *Am.* **19**, 314).

Glykolhalbester $C_9H_{10}O_5N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2.C_2H_4.OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. o-Nitrophenylcarbonimid (S. 183) und 1 Mol.-Gew. Glykol (Spl. Bd. I, S. 88) (S., *Am.* **19**, 314). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 71°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Glykolester $C_{16}H_{14}O_8N_4 = (NO_2.C_6H_4.NH.CO_2)_2C_2H_4$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. o-Nitrophenylcarbonimid und 1 Mol.-Gew. Glykol (S., *Am.* **19**, 315). — Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 160°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

m-Nitrocarbanilsäure $C_7H_6O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2H$. **Methylester** $C_8H_8O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2.CH_3$. *B.* Aus m-Nitrobenzbromamid (Hptw. Bd. II, S. 1233) und Natriummethylat (FOLIN, *Am.* **19**, 325). Aus m-Nitranilin (S. 143) und Chlorkohlensäuremethylester (F.). — Gelbe Oktaëder. Schmelzp.: 147—149°.

Aethylester $C_9H_{10}O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2.C_2H_5$. *Darst.* Aus m-Nitrobenzamid (Hptw. Bd. II, S. 1233) durch Brom und Natriumäthylat (JEFFREYS, *Am.* **22**, 41). Aus m-Nitrobenzbromamid und Natriumäthylat (SWARTZ, *Am.* **19**, 304). Beim Kochen von m-Nitrobenzazid (Spl. zu Bd. II, S. 1309) mit viel absolutem Alkohol (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 230). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 56—57° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 589), 65° (S.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

p-Nitrocarbanilsäure $C_7H_6O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2H$. **Methylester** $C_8H_8O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 176° (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **16**, 371). Unlöslich in Ligroïn, schwer in Aether und Benzol.

*Aethylester $C_9H_{10}O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 373*). *B.* Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf p-Nitrobenzamidbromid (Hptw. Bd. II, S. 1236) (SWARTZ, *Am.* **19**, 301). Durch Kochen von p-Nitrobenzazid (Spl. zu Bd. II, S. 1309) mit viel absolutem Alkohol (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 233). — Schmelzp.: 124—125°. Fast unlöslich in siedendem Ligroïn (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 589).

Isopropylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2.C_3H_7$. *B.* Aus Isopropylalkohol und p-Nitrophenylcarbonimid (S. 183) (S., *Am.* **19**, 318). — Schmelzp.: 78°.

Isobutylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(NO_2).NH.CO_2.C_4H_9$. Schmelzp.: 62° (S., *Am.* **19**, 319).

S. 373, Z. 26 v. u. statt: „$C_9H_9N_3O_4 = C_7H_4N_3O_4.C_2H_5$" lies: „$C_9H_9O_6N_3 = C_7H_4N_3O_6.C_2H_5$.

Methylphenylcarbamidsäuremethylester $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5.N(CH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Thionester (s. S. 192) durch HgO (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 433). — Kp_{16}: 117—119°.

Diphenylcarbamidsäure $C_{13}H_{11}O_2N = (C_6H_5)_2N.CO_2H$. Kaliumsalz $K.C_{13}H_{10}O_2N$. *B.* Durch Einwirkung von trockener CO_2 auf Diphenylaminkalium (S. 156) (HÄUSSERMANN, *J. pr.* [2] **58**, 368). — Weisses, luftbeständiges Pulver. Durch Wasser, Säuren und Alkalien zerfällt es in CO_2 und Diphenylamin, in trockenem Zustande kann es unzersetzt auf über 100° erwärmt werden.

Formylphenylurethan, Formylphenylcarbamidsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5.N(CHO).CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben salzsaurem Diphenylmethanamidin (S. 159) beim Behandeln von Formanilid (S. 166) mit Chlorkohlensäureäthylester (WHEELER, METCALF, *Am.* **19**, 223). Wird leichter dargestellt durch Stehenlassen über CaO von Form-

anilid-O-Aethyläther $C_6H_5.N:CH.O.C_2H_5$ (S. 168) mit etwas über 1 Mol.-Gew. Chlorkohlensäureäthylester (WH., M.). — Flüssig. Kp_{15}: 149—151°. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien zunächst in Ameisensäure und Phenylurethan (S. 179). Phenylhydrazin erzeugt sofort Formylphenylhydrazin.

Acetylphenylurethan $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5.N(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Phenylurethan (S. 179) und Essigsäureanhydrid (WH., SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 378). — Oel. Kp: 142—143°. Giebt mit Phenylhydrazin Acetylphenylhydrazin.

***Phenylcarbonimid, Phenylisocyanat, Carbanil** $C_7H_5ON = C_6H_5.N:CO$ (*S. 374 bis 375*). *B.* {Beim Ueberleiten von $COCl_2$ .... Carbanilid oder .... salzsaures Anilin (HENTZSCHEL, *B.* **17**, 1284)}; vgl. D.R.P. 29929; *Frdl.* I, 578. — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216. Beim Einleiten von Salzsäure entsteht Chlorformanilid (s. S. 167) (H., *B.* **18**, 1178). Einwirkung von Hydrazinhydrat: CURTIUS, BURCKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 212, 220. Reagirt mit Acetessigester unter Bildung von Acetylmalonanilidsäureäthylester (DIECKMANN, *B.* **33**, 2002). Beim Erhitzen mit zweibasischen Säuren entsteht in der Regel das Dianilid der betreffenden Säure unter Entwickelung von CO_2 (BÉNECH, *C. r.* **130**, 920).

*Bromid $C_7H_5ON.Br_2$ (*S. 375*). *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Benzoylazimid (Hptw. Bd. II, S. 1309) mit 1 Mol.-Gew. Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 215).

*$C_7H_5ON.HCl$ (*S. 375*) *s. Chlorformanilid, Phenylcarbamidsäurechlorid, S. 167.*

***Triphenylcyanurat** $C_{21}H_{15}O_3N_3$ (*S. 375—376*). *B.* Beim Erhitzen von Iminodiphenylcarbonat (Spl. zu Bd. II, S. 663) (NEF, *A.* **287**, 321): $3NH:C(OC_6H_5)_2 = (CNOC_6H_5)_3 + 3C_6H_5.OH$.

Chlorphenylcarbonimid $C_7H_4ONCl = C_6H_4Cl.N:CO$ (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 955).

a) ***o-Derivat.*** Flüssig. Kp_{43}: 114—115°.

b) ***m-Derivat.*** Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{43}: 113—114°.

c) ***p-Derivat.*** Schmelzp.: 30—31°. Kp_{45}: 115—117°.

p-Jodphenylcarbonimid $C_7H_4ONJ = C_6H_4J.N:CO$. Leicht zersetzliche, angenehm riechende Krystalle. Schmelzp.: 45—46° (V., *Bl.* [3] **21**, 956).

Nitrophenylcarbonimid $C_7H_4O_3N_2 = C_6H_4(NO)_2.N:CO$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Durch Erhitzen des Chlorformo-o-Nitranilids (S. 168) im trocknen Luftstrom (SWARTZ, *Am.* **19**, 312). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 41° (S.), 37—38° (V., *Bl.* [3] **21**, 588).

b) ***m-Derivat.*** *B.* Durch Erhitzen von Chlorformo-m-Nitranilid (S. 168) im Luftstrome (FOLIN, *Am.* **19**, 339). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 49—50°. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Aether und siedendem Ligroïn (V., *Bl.* [3] **21**, 589).

c) ***p-Derivat.*** *B.* Durch Erhitzen des Chlorformo-p-Nitranilids (S. 168) im trocknen Luftstrome (SWARTZ). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 44° (S.), 56—57° (V.). Polymerisirt sich bei längerem Stehen.

***Phenylharnstoff** $C_7H_8ON_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 376*). *B.* Aus Phenylcarbamidsäurechlorid (S. 167) und Ammoniak (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **16**, 72). Aus Anilin und freier Cyansäure beim Stehen in ätherischer Lösung nach kurzer Zeit (WALKER, WOOD, *Soc.* **77**, 33). Aus acylbenzhydroxamsauren Salzen durch Kochen mit verdünntem Ammoniak (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 192). — Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 880,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). Giebt beim Erwärmen mit alkalischer Alkalihypochloritlösung Stickstoff (DE CONINCK, *C. r.* **126**, 907). — $Na.C_7H_7ON_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 At.-Gew. Natrium, gelöst in 20 Thln. absolutem Alkohol, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylharnstoff in heissem, absolutem Alkohol (BLACHER, *B.* **28**, 433). Man verdunstet den Alkohol im Vacuum und erhitzt den Rückstand einige Zeit im Vacuum auf 100°.

a-Phenyl-a-Nitrosoharnstoff $C_7H_7O_2N_3 = NH_2.CO.N(NO)C_6H_5$. *B.* Aus Phenylharnstoff und $NaNO_2$ in Eisessig; fällt beim Verdünnen mit Wasser in gelben Nadeln aus (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 282). — Hellgelbe Nadeln (aus Aether + Petroleumäther). Schmelzp.: 95° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Petroleumäther. Sehr zersetzlich. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Gasentwickelung und Phenolgeruch auf.

m-Bromphenylharnstoff $C_7H_7ON_2Br = NH_2.CO.NH.C_6H_4Br$. *B.* Man behandelt das aus m-Bromcarbanilsäureäthylester (S. 181) mit PCl_5 entstehende Chlorid $BrC_6H_4.NH.CO.Cl$ mit Ammoniak (FOLIN, *Am.* **19**, 340). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 164—165°. Löslich in Alkohol.

o-Nitrophenylharnstoff $C_7H_7O_3N_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus o-Nitrophenylcarbonimid (s. o.) und Ammoniak (SWARTZ, *Am.* **19**, 316). — Schmelzp.: 181°.

***m-Nitrophenylharnstoff** $C_7H_7O_3N_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 376*). *B.* Aus Chlorformo-m-Nitranilid (S. 168) oder aus m-Nitrophenylcarbonimid (s. o.) durch Einwirkung von Ammoniak (FOLIN, *Am.* **19**, 338). Aus m-Nitranilin (S. 143) und KNCO in

Eisessiglösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 280). — Gelbe Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 195° unter Zersetzung (F.), 187—194° (W., W.).

*Methylphenylharnstoff $C_8H_{10}ON_2$ (*S. 377*). a) *aa-***Methylphenylharnstoff** $NH_2.CO.N(CH_3).C_6H_5$ (*S. 377*). 100 ccm der Lösung in Wasser enthalten bei 45°: 74,0 g, in Aceton bei 23°: 29,4 g, in Aether bei 22,5°: 2,28 g, in Benzol bei 44,2°: 12,48 g (WALKER, WOOD, *Soc.* **73**, 626).

b) ***ab-Methylphenylharnstoff*** $CH_3.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Fällen der mit Anilin versetzten ätherischen Lösung von Methylcarbonimid (Spl. Bd. I, S. 719) mit Ligroïn (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 650). — Glänzende Blättchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 149—150° (D., v. P.), 150,5—151,5° (DIXON, *Soc.* **67**, 561). Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird auf Zusatz von gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ violett. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien; 8-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure spaltet nur zum Theil in CO_2, Methylamin und Anilin.

c) ***O-Methyl-N-Phenylpseudoharnstoff*** $C_6H_5.NH.C(:NH).OCH_3$ bezw. $C_6H_5.N:C(NH_2).O.CH_3$. *B.* Aus Phenylcyanamid (Hptw. Bd. II, S. 449) und methylalkoholischer Salzsäure (STIEGLITZ, MCKEE, *B.* **33**, 810 Anm.). — Krystalle. Schmelzp.: 46,5°.

a-Methyl-b-p-Bromphenylharnstoff $C_8H_9ON_2Br = CH_3.NH.CO.NH.C_6H_4Br$. *B.* Aus Methylcarbonimid (Spl. Bd. I, S. 719) und p-Bromanilin (S. 141) (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 650). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 212°.

aa-Dimethyl-b-o-Nitrophenylharnstoff $C_9H_{11}O_3N_3 = (CH_3)_2N.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) und o-Nitrophenylcarbonimid (S. 183) in ätherischer Lösung beim Erwärmen (SWARTZ, *Am.* **19**, 316). — Gelbes Oel.

*Aethylphenylharnstoff $C_9H_{12}ON_2$ (*S. 377*). b) ****a,b-Aethylphenylharnstoff*** $NH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$ (*S. 377*). *B.* Aus dibenzhydroxamsaurem Kalium (Hptw. Bd. II, S. 1206) und Aethylamin (Spl. Bd. I, S. 600) in heissem Alkohol (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 193).

c) ***O-Aethyl-N-Phenylpseudoharnstoff*** $C_6H_5.NH.C(:NH).OC_2H_5$ bezw. $C_6H_5.N:C(NH_2).O.C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäure in eine absolute alkoholische Lösung von Phenylcyanamid unter Eiskühlung (STIEGLITZ, MCKEE, *B.* **32**, 1495). — Oel von basischem Geruch. Kp_{19}: 138,5°. Leicht löslich in organischen Solventien; in viel Wasser mit stark alkalischer Reaction löslich. Wird von Salzsäuregas bei 78° in Phenylharnstoff und Chloräthyl zerlegt. — $(C_9H_{12}ON_2)_2.H_2PtCl_6$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

a-β-Chloräthyl-b-Phenylharnstoff $C_9H_{11}ON_2Cl = CH_2Cl.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben N-Phenyläthylenpseudoharnstoff(?) bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 0,8 g Vinylphenylharnstoff mit 8 ccm conc. Salzsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2937). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Essigäther, schwerer in kaltem Benzol. Beim Kochen mit Wasser entsteht N-Phenyläthylenpseudoharnstoff (S. 185), beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Aethylenphenylharnstoff (S. 185).

a-β-Bromäthyl-b-Phenylharnstoff $C_9H_{11}ON_2Br = BrCH_2.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus β-Bromäthylamin (Spl. Bd. I, S. 601) und Phenylcarbonimid in Benzol (MENNE, *B.* **33**, 658). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 106—107°.

aa-Diäthyl-b-o-Nitrophenylharnstoff $C_{11}H_{15}O_3N_3 = (C_2H_5)_2N.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) und o-Nitrophenylcarbonimid (S. 183) (SWARTZ, *Am.* **19**, 317). — Gelbes Oel.

Methyläthylphenylpseudoharnstoffe $C_{10}H_{14}ON_2$. a) ***O-Methyl-N-Aethylphenylpseudoharnstoff*** $(C_2H_5)(C_6H_5)N.C(:NH).O.CH_3$. *B.* Aus Aethylcyananilid (Hptw. Bd. II, S. 451) und Methylalkohol mittels Natriummethylat (STIEGLITZ, MCKEE, *B.* **33**, 809). — Oel. Kp_{15}: 126°.

b) ***O-Aethyl-N-Methylphenylpseudoharnstoff*** $(CH_3)(C_6H_5)N.C(:NH).O.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf die gekühlte alkoholische Lösung des Methylcyananilids (Spl. zu Bd. II, S. 451) (ST., MCK., *B.* **33**, 809). — Oel. Kp_{21}: 137°. Wird von trockner Salzsäure bei 54° in Chloräthyl und aa-Methylphenylharnstoff zerlegt. — $(C_{10}H_{14}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 160° unter Zersetzung.

a-β-Chlorpropyl-b-Phenylharnstoff $C_{10}H_{13}ON_2Cl = CH_3.CHCl.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Allylphenylharnstoff (S. 185) mit rauchender Salzsäure auf 100°, neben N-Phenylpropylenpseudoharnstoff (MENNE, *B.* **33**, 661). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 121°.

aa-Dipropyl-b-o-Nitrophenylharnstoff $C_{13}H_{19}O_3N_3 = (C_3H_7)_2N.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Dipropylamin (Spl. Bd. I, S. 605) und o-Nitrophenylcarbonimid (SWARTZ, *Am.* **19**, 317). — Gelbes Oel.

a-Methyl-a-Propyl-b-Phenylharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)(C_3H_7)N.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Methylpropylamin (Spl. Bd. I, S. 605) und Phenylcarbonimid (STÖRMER, LEPEL,

B. **29**, 2114). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 89°. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser.

a-Methyl-a-Isobutyl-b-Phenylharnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.N(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Methylisobutylamin (Spl. Bd. I, S. 608) und Phenylcarbonimid (St., L., *B.* **29**, 2117). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Unlöslich in Wasser.

ab-Secundärbutylphenylharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_2H_5.CH(CH_3).NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des entsprechenden Thioharnstoffs (Hptw. Bd. II, S. 392) mit $AgNO_3$ (Dixon, *Soc.* **67**, 562). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155,5—156,5°.

ab-Normalamylphenylharnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_5H_{11}.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylurethan mit n-Amylamin (Spl. Bd. I, S. 609) (Manuelli, Comanducci, *G.* **29** II, 145). — Prismen. Schmelzp.: 238°.

a-Methyl-a-Isoamyl-b-Phenylharnstoff $C_{13}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.N(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 100° (Störmer, Lepel, *B.* **29**, 2119).

ab-Pentadekylphenylharnstoff $C_{22}H_{38}ON_2 = C_{15}H_{31}.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Pentadekylcarbonimid (Spl. Bd. I, S. 719) und Anilin (Jeffreys, *Am.* **22**, 28). — Schmelzp.: 94°.

Vinylphenylharnstoff oder a-Dimethylen-b-Phenylharnstoff $C_9H_{10}ON_2 = C_2H_3.NH.CO.NH.C_6H_5$ oder $C_2H_4:N.CO.NH.C_6H_5$ (vgl. Spl. Bd. I, S. 617). *B.* Beim Eintragen einer gekühlten ätherischen Lösung von 2,4 g Phenylcarbonimid in die Lösung von 1 g „Vinylamin" (Spl. Bd. I, S. 617) in Aether (Gabriel, Stelzner, *B.* **28**, 2936). — Diamantglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 82—83°. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° entsteht β-Chloräthylphenylharnstoff (S. 184).

***ab-Allylphenylharnstoff** $C_{10}H_{12}ON_2 = C_3H_5.NH.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 378*). *B.* Aus Allylcarbonimid (Spl. Bd. I, S. 719) und Anilin (Menne, *B.* **33**, 661). Durch Entschweflung des Allylphenylthioharnstoffs (Hptw. Bd. II, S. 392) in alkoholischer Lösung (Dains, *Am. Soc.* **21**, 164; vgl. Bizio, *J.* **1861**, 497). Aus Allylamin (Spl. Bd. I, S. 617) und Phenylcarbonimid (D.). — Derbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 115,5° (M.), 113° (Dains), 114,5° bis 115,5° (Dixon, *Soc.* **67**, 564).

a-Allyl-b-Methyl-b-Phenylharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = C_3H_5.NH.CO.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Allylcarbonimid (Spl. Bd. I, S. 719) und Methylanilin (S. 145) (Menne, *B.* **33**, 662). — Oel; erstarrt bei —10°.

Verbindungen $C_9H_{10}ON_2$. a) ***Aethylenphenylharnstoff*** $\begin{matrix} CH_2.N(C_6H_5) \\ \vdots \\ CH_2 —— NH \end{matrix} > CO$ (*S. 378, Z. 18 v. o.*). *B.* Beim Kochen von β-Chloräthylphenylharnstoff (S. 184) mit alkoholischer Kalilauge (Gabriel, Stelzner, *B.* **28**, 2938). Beim ½-stdg. Kochen von Oxäthylcarbamidsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 712) mit Anilin (G., Eschenbach, *B.* **30**, 2495).

b) ***N-Phenyl-Aethylenpseudoharnstoff*** $\begin{matrix} CH_2.O \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix} \geqslant C.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Chloräthylphenylharnstoff (S. 184) mit 10 Thln. Wasser (G., Stelzner, *B.* **28**, 2937). Das Bromhydrat entsteht durch Kochen des β-Bromäthylphenylharnstoffes mit Wasser (Menne, *B.* **33**, 659). — Glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in siedendem Wasser. — Pikrat $C_9H_{10}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 175° unter Bräunung.

c) ***a-Dimethylen-b-Phenylharnstoff*** $\begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix} > N.CO.NH.C_6H_5$ *s. oben.*

Diäthylenbisphenylharnstoff, Piperazin-N-Dicarbonsäuredianilid $C_{18}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5.NH.CO.N\underbrace{.C_2H_4.}_{C_2H_4}N.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Piperazin (Spl. Bd. I, S. 628) und Phenylcarbonimid (S. 183) (Rosdalsky, *J. pr.* [2] **53**, 21). — Amorph. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

N-Phenyl-Propylenpseudoharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.O \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix} \geqslant C.NH.C_6H_5$. *B.* Neben β-Chlorpropylphenylharnstoff (S. 184), durch mehrstündiges Erhitzen von Allylphenylharnstoff (s. o.) mit rauchender Salzsäure auf 100° (M., *B.* **33**, 662). — Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich. — Pikrat $C_{10}H_{12}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 166—168°. — $C_{10}H_{12}ON_2.HAuCl_4$. Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 168°. — $(C_{10}H_{12}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Röthlich gelbes Pulver; zersetzt sich beim Erhitzen.

N-Methyl-N-Phenyl-Propylenpseudoharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.O \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix} \geqslant C.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Allylmethylphenylharnstoffes (s. o.) mit rauchender

der Salzsäure auf 100° (M., *B.* 33, 662). — Oel. — Pikrat $C_{11}H_{14}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzpunkt: 156—157°.

Hexamethylendicarbamidsäuredianilid $C_{20}H_{26}O_2N_4 = (CH_2)_6(NH.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Korksäureazid und Anilin in heissem Aether (CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] **62**, 201). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 220°.

Oktomethylendicarbamidsäuredianilid $C_{22}H_{30}O_2N_4 = (CH_2)_8(NH.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Sebacinsäureazid durch Anilin in siedendem Alkohol (STELLER, *J. pr.* [2] **62**, 221). — Nadeln aus Anilin. Schmelzp.: 206—207°. In den meisten Mitteln unlöslich.

S. 378, Z. 15 v. u. statt: „Imidoäther, 120“ lies: „Imidoäther 124“.

Isobutenyldiphenyldiureïd $C_{18}H_{20}O_2N_4 = (CH_3)_2CH.C(:N.CO.NH.C_6H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 161° (PINNER, Imidoäther, S. 127).

Heptenyldiphenyldiureïd $C_{21}H_{26}O_2N_4 = C_6H_{13}.C(:N.CO.NH.C_6H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Phenylcarbonimid (S. 183) in überschüssiges, salzsaures Heptenylamidin (Spl. Bd. I, S. 634) (+ 1 Mol.-Gew. Natronlauge) (P., *B.* **28**, 476). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Aether und Benzol. Beim Kochen mit Eisessig entsteht Heptanoylphenylharnstoff (S. 188).

9-Phenylpseudoharnsäure $C_{11}H_{10}O_4N_4 = \begin{matrix} HN.CO.CH.NH.CO.NH.C_6H_5 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ OC.NH.CO \end{matrix}$. *B.* Durch Schütteln einer kalt erhaltenen Lösung von Uramil (Spl. Bd. I, S. 765) in Normalkali mit Phenylcarbonimid (S. 183) und Zerlegen des sich ausscheidenden sauren Kaliumsalzes durch Mineralsäuren (E. FISCHER, *B.* **33**, 1703). — Aggregate mikroskopischer Spiesse aus 350 Thln. siedendem Wasser, die bei 120° noch $^1/_2 H_2O$ enthalten und bei höherer Temperatur verkohlen. Sehr wenig löslich. Reducirt ammoniakalische Ag-Lösung. Giebt die Murexidreaction. Geht durch Kochen mit Salzsäure in 9-Phenylharnsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1256) über. — Saures NH_4-Salz. Nädelchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Saures Natriumsalz. Prismenähnliche Täfelchen aus Wasser. — Saures Kaliumsalz. Nadeln oder Prismen aus Wasser.

*Diphenylharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2$ (*S. 378—379*). a) ***ab-Diphenylharnstoff, Carbanilid*** $CO(NH.C_6H_5)_2$ (*S. 378—379*). *B.* Eine Lösung von Kupferchlorür in Anilin wird mit CO unter Druck erhitzt (JOUVE, *C. r.* **128**, 115). Durch 3-stdg. Erhitzen von Anilin mit Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) auf 180° (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 126). Beim Erhitzen des Allophansäureäthylesters (Spl. Bd. I, S. 733) mit überschüssigem Anilin bis zum Siedepunkt des Anilins (FRERICHS, *Ar.* **237**, 316). Aus Phenylharnstoff (S. 183) beim Kochen mit Wasser (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 367). Beim Durchleiten von Succinanil (S. 210—211) durch ein schwach glühendes Rohr (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **28**, 1906). In geringer Menge beim Erhitzen von Phenylthioharnstoff (S. 194) mit Zimmtsäure (ANDREASCH, *M.* **18**, 77). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit organischen Säuren neben dem entsprechenden Anilid (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 183). Aus acylbenzhydroxamsauren Salzen durch Kochen mit Wasser, ferner aus dibenzhydroxamsaurem Kalium (Hptw. Bd. II, S. 1206) mit Anilin in alkoholischer Lösung (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 192). — Schmelzp.: 227° (J.); 238—239° (Y., CL.). Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1612,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht, unter Entwickelung von CO_2, Acetanilid (S. 169) (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 337).

*Chlordiphenylharnstoff $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4Cl$ (*S. 379*). b) ****p-Chlorderivat*** (*S. 379*). *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von 5 g Phenylurethan (S. 179) und 5 g p-Chloranilin (S. 140) auf 210—215° (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 139).

*Dichlordiphenylharnstoff $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 = CO(NH.C_6H_4Cl)_2$ (*S. 379*). a) ****Di-p-Chlorderivat*** (*S. 379*). *B.* Aus p-Chloranilin (S. 140) durch Erhitzen mit Kohlensäure-Diphenylester (Hptw. Bd. II, S. 663) auf 200° oder durch Einwirkung von $COCl_2$ (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 302). Beim 6-stdg. Erhitzen von 5 g Chloranilin mit 2 g Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) auf 200° (M., RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 129). — Schmelzp.: 275° (unter Zersetzung) (M., R.-R.); 306—307° (V.). Unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig.

b) ***Di-o-Chlorderivat.*** *B.* Analog der p-Verbindung (V.; M., R.-R.). — Nadeln. Schmelzp.: 235—236° (V.); 238° (M., R.-R.). Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

c) ***Di-m-Chlorderivat.*** *B.* Analog der p-Verbindung (V.; M., R.-R.). — Nadeln. Schmelzp.: 245° (V.); 243° (M., R.-R.). Schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

*Bromcarbanilid $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4Br$ (*S. 379*). a) ****p-Bromderivat*** (*S. 379*). Schmelzp.: 230—245° (unter Zersetzung) (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1405).

b) ***m-Bromderivat.*** *B.* Beim 7-stdg. Erhitzen von 7 g m-Bromanilin (S. 141) und 6 g Phenylurethan (S. 179) auf 220—230° (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 140). — Nadeln. Schmelzp.: 235—236°.

*Dibromcarbanilid $C_{13}H_{10}ON_2Br_2$ = $CO(NH.C_6H_4Br)_2$ (*S. 379*). a) * ***Di-p-Bromderivat*** (*S. 379*). *B.* 2 Mol.-Gew. p-Bromanilin (S. 141) werden mit 1 Mol.-Gew. Kohlensäure-Diphenylester (Hptw. Bd. II, S. 663) auf 200° erhitzt (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 303). Durch mehrstündiges Kochen von p-Brombenzazid (Spl. zu Bd. II, S. 1309) mit Wasser (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **58**, 202). — Perlmutterglänzende, farblose Nadeln. Löslich in heissem Alkohol, unzersetzt sublimirend. Schmelzp.: 274° (C., P.). Blättchen. Sublimirt ohne zu schmelzen bei 330° (V.). Schwer löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in Aether.

b) ***Di-o-Bromderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 219—220°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Aether und Chloroform, löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 304).

c) ***Di-m-Bromderivat.*** *B.* Analog der p-Verbindung (V.; C., P.). Beim 3-stdg. Erhitzen von 5 g p-Bromanilin (S. 141) mit 3 g Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) auf 220° (theoretische Ausbeute) (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 127). — Prismen. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Unzersetzt sublimirend. Schmelzp.: 262° (C., P.; M., R.-R.); 263° (V.).

Di-p-Jodcarbanilid $C_{13}H_{10}ON_2J_2$ = $CO(NH.C_6H_4J)_2$. *B.* 2 Mol.-Gew. p-Jodanilin (Hptw. Bd. II, S. 317) werden mit 1 Mol.-Gew. $COCl_2$ (in 20%iger Toluollösung) auf 130° bis 135° (im Rohr) erhitzt (V., *Bl.* [3] **21**, 305). — Nadeln. Sublimirt bei 300° ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in siedendem Eisessig (0,8 g in 1 L.). Bei Einwirkung von siedender Salpetersäure und von Königswasser wird Jod nicht frei.

*Nitrocarbanilid $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 379*). a) ****m-Nitroderivat*** (*S. 379*). *B.* Beim Erhitzen von Phenylurethan (S. 179) mit m-Nitranilin (S. 143) (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 142).

b) ****p-Nitroderivat*** (*S. 379*). *B.* Aus Anilin und p-Nitrophenylcarbonimid (S. 183) in ätherischer Lösung (SWARTZ, *Am.* **19**, 319). — Schmelzp.: 209°.

c) ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus o-Nitrophenylcarbonimid (S. 183) und Anilin in Aether (S., *Am.* **19**, 315). Bei 3-stdg. Erhitzen von 5 g Phenylurethan und 5 g o-Nitranilin (S. 142) auf 220—230° (Ausbeute 30% der Theorie) (M., C., *G.* **29** II, 141). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 231—233° (M., C.). Schmelzp.: 170° (S.). Fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol.

*Dinitrocarbanilid $C_{13}H_{10}O_5N_4$ = $CO(NH.C_6H_4.NO_2)_2$ (*S. 379*). a) ****Di-m-Nitroderivat*** (*S. 379*). *B.* Aus Carbanilid und conc. Salpetersäure unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 213). Bei 1-stdg. Kochen von m-Nitrobenzazid (Spl. zu Bd. II, S. 1309) mit viel Wasser (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 229). Beim 3-stdg. Erhitzen von m-Nitranilin (S. 143) mit Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) auf 220° (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 131). 1 Mol.-Gew. Kohlensäure-Diphenylester (Hptw. Bd. II, S. 663) wird mit 2 Mol.-Gew. m-Nitranilin auf 200° erhitzt (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 151). — Monoklin. Bildet drei Modificationen; aus alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur gelbe Lamellen (γ), bei ca. 50° weisse Nadeln (β), in höherer Temperatur gelbe Säulen (α). Bei 60° wird γ undurchsichtig, dann weiss; bei 180° wird β undurchsichtig, dann gelb; bei 242° schmelzen alle drei Modificationen (OFFRET, V., *Bl.* [3] **21**, 788). Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

b) ***Di-o-Nitroderivat.*** *B.* 2 Mol.-Gew. o-Nitranilin (S. 142) werden mit 1 Mol.-Gew. $COCl_2$ (in 4 Thln. Toluol gelöst) auf 130° (im Rohr) erhitzt (V., *Bl.* [3] **21**, 156). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 225°. Unlöslich in Wasser und Aether, ziemlich löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

c) ***Di-p-Nitroderivat.*** *B.* Analog dem Di-m-Nitroderivat (S., R., *J. pr.* [2] **52**, 233; M., R.-R., *G.* **29** II, 132; V., *Bl.* [3] **21**, 149). — Gelbe Nadeln. Sublimirt bei 310°, ohne zu schmelzen (V.). Schmelzp.: 312° (unter Zersetzung) (M., R.-R.). Ziemlich löslich in siedendem Nitrobenzol, löslich in 1000 Thln. siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser, Chloroform.

Tetranitrocarbanilid $C_{13}H_8O_9N_6$ (*isomer mit der im Hptw. Bd. II, S. 379 aufgeführten Verbindung*). *B.* Entsteht aus Di-m-Nitrocarbanilid $CO(NH.C_6H_4.NO_2)_2$ (s. o.) und warmer conc. Salpetersäure (ST., R., *J. pr.* [2] **52**, 230). — Gelbe Nädelchen.

*Aethylcarbanilid $C_{15}H_{16}ON_2$ (*S. 380*). a) ****N-Aethylcarbanilid*** $C_6H_5NH.CO.N(C_2H_5)(C_6H_5)$ (*S. 380*). *B.* Aus dibenzhydroxamsaurem Kalium (Hptw. Bd. II, S. 1206) und Aethylanilin (S. 153) in heissem Alkohol (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 193).

b) ***O-Aethyl-N,N-Diphenylpseudoharnstoff, O-Aethylisocarbanilid, Phenyliminophenylcarbamidsäureäthylester*** $C_6H_5.NH.C(OC_2H_5):N.C_6H_5$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 160—190° von 10 g frisch destillirtem Carbodiphenylimid (Hptw.

Bd. II, S. 452) mit 2,9 g absolutem Alkohol (Lengfeld, Stieglitz, *B.* **27**, 927). — Beim Eintragen während 15 Minuten bei —5° von 17,8 g Carbodiphenylimid, gelöst in 3 Vol. absolutem Alkohol, in die Lösung von 2,4 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol (St., *B.* **28**, 573). Man lässt 12 Stunden lang stehen, leitet feuchtes CO_2 ein, giesst in 1 L. Wasser, behandelt nochmals mit CO_2 und extrahirt 2 Mal mit Aether. Der ätherische Auszug wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdunstet. Der Rückstand wird im Vacuum destillirt. — Man versetzt eine eiskalte Lösung von Carbodiphenylimid in absolutem Alkohol mit einer ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Salzsäure und tropft das Gemisch in Natriumäthylat-Lösung ein (L., St., *Am.* **17**, 113). — Erstarrt nicht bei —15°. Kp_{25}: 205—207°. Kp_{20}: 200°. Kp_{18}: 182°. Leicht löslich in Ligroïn etc. Trockenes Salzsäuregas spaltet in C_2H_5Cl und Carbanilid. Verhalten: s. S. 162 (Isoarylharnstoffe). — $C_{30}H_{34}O_2N_4PtCl_6 + 4H_2O$. Schmelzp.: 113° (unter Zersetzung) (Dains, *Am. Soc.* **21**, 148).

O-Isoamylisocarbanilid $C_{18}H_{22}ON_2 = C_6H_5.NH.C(O.C_5H_{11}):N.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumamylat auf Carbodiphenylimid in amylalkoholischer Lösung (D., *Am. Soc.* **21**, 148). — Farbloses Oel. Kp_{15}: 210°. n_D: 1,594 bei Zimmertemperatur.

Cyclopentenyldiphenylharnstoff $C_{18}H_{18}ON_2 = C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).C_5H_7$. *B.* Aus Anilino-Cyclopenten (S. 155) und Phenylisocyanat (S. 183) in Aether (Noeldechen, *B.* **33**, 3351). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 112°.

b) ****aa-Diphenylharnstoff*** $NH_2.CO.N(C_6H_5)_2$ (*S. 381*). Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1614,2 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **55**, 264).

***Diphenylcarbamidsäurechlorid, Diphenylharnstoffchlorid** $C_{13}H_{10}ONCl = (C_6H_5)_2N.COCl$ (*S. 381, Z. 20 v. o.*). *Darst.* Aus Diphenylamin (S. 155) und Phosgen in Chloroformlösung, passend unter Zusatz von wasserfreiem Pyridin zur Bindung der abgespaltenen Salzsäure (Erdmann, Huth, *J. pr.* [2] **56**, 6).

***Tetraphenylharnstoff** $C_{25}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2N.CO.N(C_6H_5)_2$ (*S. 381*). Mol. Verbrennungswärme bei constantem Druck: 3075,0 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **55**, 264).

***ab-Acetylphenylharnstoff** $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.CO.CH_3$ (*S. 381—382*). *B.* Aus Phenylharnstoff (S. 183) und Acetylchlorid in Pyridinlösung bei 0° (Walther, Wlodkowski, *J. pr.* [2] **59**, 272). Durch Erhitzen von Acetylurethan (Spl. Bd. I, S. 714) mit Anilin auf 125—160° (Young, Clark, *Soc.* **73**, 365).

Chloracetylphenylharnstoff $C_9H_9O_2N_2Cl = C_6H_5.NH.CO.NH.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) und Phenylharnstoff (Frerichs, *Ar.* **237**, 326). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Liefert bei der Einwirkung von KCNS in wässeriger oder alkoholischer Lösung intermediär Isorhodanacetylphenylharnstoff und als Umlagerungs- und Spaltungsproducte desselben das Thiohydantoïncarbonsäureanilid (S. 189), Thiohydantoïn (Spl. Bd. I, S. 743) und Phenylcarbonimid (S. 183). Liefert beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge und darauffolgendem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure α-Phenylhydantoïn (S. 189) (Beckurts, *Ar.* **237**, 345).

***ab-Propionylphenylharnstoff** $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.CO.C_2H_5$ (*S. 382*). *B.* Aus dem entsprechenden Propionylphenylisothioharnstoff (S. 198) und $AgNO_3$ (Dixon, *Soc.* **69**, 857). — Nadeln.

ab-Isovalerylphenylharnstoff $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Isovalerylphenylisothioharnstoff (S. 198) mit $AgNO_3$ (D., *Soc.* **67**, 1042). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98—99°.

ab-Heptanoylphenylharnstoff $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.CO.C_6H_{13}$. *B.* Beim Kochen von Heptenyldiphenyldiureïd (S. 186) mit Eisessig (Pinner, *B.* **28**, 476). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 89°.

ab-Palmitylphenylharnstoff $C_{23}H_{38}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus dem Palmitylphenylisothioharnstoff (S. 198), gelöst in Alkohol und 2 Mol.-Gew. $AgNO_3$ (Dixon, *Soc.* **69**, 1596). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 90—91°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und CS_2.

***Phenylallophansäureäthylester** $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 382*). *B.* Aus Chlorformylurethan (Spl. Bd. I, S. 714) und Anilin, sowie aus Chlorformanilid (S. 167) und Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) (Folin, *Am.* **19**, 345). — Schmelzp.: 106° (nicht 120°).

Diphenylcarbamidsäureisorhodanid $C_{14}H_{10}ON_2S = N(C_6H_5)_2.CO.N:CS$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylcarbamidsäurechlorid (s. o.) mit $Hg(SCN)_2$ in Cumollösung (Dixon, *Soc.* **75**, 394). Nur in Lösung untersucht. Vereinigt sich mit Aminen zu trisubstituirten Biureten.

Derivate des Phenylthiobiurets $C_6H_5.NH.CO.NH.CS.NH_2$ *s. S. 198—199.*

ab-Bisphenylcarbaminyl-Guanidin $C_{15}H_{15}O_2N_5 = NH:C\lt\begin{matrix}NH.CO.NH.C_6H_5\\NH.CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Guanidinrhodanid (Spl. Bd. I, S. 637) und 1 Mol.-

Gew. Natriumäthylat in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (S. 183) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 42). — Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—175°.

Thiohydantoïncarbonsäureanilid $C_{10}H_9O_2N_3S = C_6H_5.NH.CO.N.CO.CH_2$ / $C(:NH).S$. *B.* Durch Einwirkung von KCNS in wässeriger oder alkoholischer Lösung auf Chloracetylphenylharnstoff (S. 188.) (FRERICHS, *Ar.* **237**, 326; F., BECKURTS, *Ar.* **238**, 319). — Weisses Pulver. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Phenylureïdoessigsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von aminoessigsaurem Natrium (Spl. Bd. I, S. 655) mit Phenylcarbonimid (S. 183) (PAAL, *B.* **27**, 975). Man fällt die filtrirte Lösung durch Schwefelsäure. — Spiesse (aus Wasser). Schmelzp.: 195° (P.); 208—210° (unter Zersetzung) (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **131**, 748). Löslich in ca. 70 Thln. siedendem Wasser, mässig löslich in heissem Essigäther und Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ag.C_9H_9O_3N_2$. Nädelchen (aus Wasser).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_9H_9N_2O_3.C_2H_5$. Lange Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 114° (unter Zersetzung) (PAAL). Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Phenylhydantoïn** $C_9H_8O_2N_2$ (*S. 383*). a) ****α-Derivat $CO<\begin{matrix}NH & CO \\ N(C_6H_5).CH_2\end{matrix}$ (*S. 383*). *B.* Durch längere Einwirkung von Anilin auf Chloracetylcarbamidsäure-Aethyl- oder Amyl-Ester (Spl. Bd. I, S. 714) bei Wasserbadtemperatur oder auf Chloracetylharnstoffe bei höherer Temperatur (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 337). Durch Erhitzen des Phenylglycylurethans (Spl. zu Bd. II, S. 428) auf dem Wasserbade oder der Phenylglycylharnstoffe (Spl. zu Bd. II, S. 428) auf etwa 200° (F., B.). Durch Erhitzen von Chloracetylphenylharnstoff (S. 188) mit alkoholischer Kalilauge und darauffolgendes Ansäuern mit verdünnter Salzsäure (F., B.). — Schmelzp.: 193—194°. Giebt mit Alkalien in Wasser leicht lösliche, in einem Ueberschuss der Lauge und in Alkohol sehr wenig lösliche, aus Alkohol gut krystallisirende Salze einer Phenylhydantoïnsäure $NH_2.CO.N(C_6H_5).CH_2.CO_2H$, die beim Zersetzen mit Säure das Phenylhydantoïn regeneriren.

b) ****γ-Derivat*** $CO<\begin{matrix}N(C_6H_5).CO \\ NH \quad CH_2\end{matrix}$ (*S. 383*). *B.* Durch Kochen von Phenylureïdoessigsäure (s. o.) mit 25%iger Salzsäure (MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2394). — Nadeln (aus 50 Thln. Wasser). Schmelzp.: 159—160° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, heissem Benzol und conc. Mineralsäuren, schwer in Aether.

ab-Phenylmethylureïdoessigsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Sarkosin (Spl. Bd. I, S. 656), gelöst in wenig Wasser + Natronlauge, und Phenylcarbonimid (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3233). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzpunkt: 102°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Essigäther und Alkohol, fast unlöslich in Aether und $CHCl_3$. — **Aethylester.** Schmelzp.: 75° (P., G.).

Diphenylhydantoïn $C_{15}H_{12}O_2N_2 = CO<\begin{matrix}N(C_6H_5).CH_2 \\ N(C_6H_5).CO\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 402 und Spl. Bd. II, S. 203.*

***C-Methylphenylhydantoïnsäure, α-Phenylureïdopropionsäure** $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht in quantitativer Ausbeute beim Schütteln einer wässerigen Lösung von α-aminopropionsaurem Natrium (Spl. Bd. I, S. 659) mit Phenylcarbonimid (PAAL, *B.* **27**, 976). — Schmelzp.: 168° (P.).

Anhydrid, C-Methyl-γ-Phenylhydantoïn $C_{10}H_{10}O_2N_2 = CO<\begin{matrix}N(C_6H_5).CO \\ NH \quad CH.CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von α-Phenylureïdopropionsäure (s. o.) mit 25%iger Salzsäure (MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2394). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 172—173° (corr.).

β-Phenylureïdopropionsäure $C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$ *und Derivate derselben s. Hptw. Bd. II, S. 433, Z. 16 v. o. bis Z. 8 v. u.*

α-Phenylureïdobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus α-Aminobuttersäure (Hptw. Bd. I, S. 1197) und Phenylcarbonimid in n-Natronlauge (M., *B.* **33**, 2395). — Nadeln (aus 50 Thln. heissem Wasser). Schmelzp.: 170° (corr.).

Anhydrid, C-Aethyl-γ-Phenylhydantoïn $C_{11}H_{12}O_2N_2 = CO<\begin{matrix}N(C_6H_5).CO \\ NH \quad CH.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von α-Phenylureïdobuttersäure (s. o.) mit 25%iger Salzsäure (M., *B.* **33**, 2395). — Schmelzp.: 126—127° (corr.) (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, schwer in heissem Wasser.

α-Phenylureïdoisobutylessigsäure $C_{13}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH.CO.NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer gekühlten Lösung von inactivem Leucin (vgl.

Spl. Bd. I, S. 661) in n-Kalilauge mit Phenylcarbonimid (E. Fischer, *B.* **33**, 2381). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Flache Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: gegen 165° (corr.). Löslich in 2 Thln. siedendem Alkohol oder ca. 300 Thln. siedendem Wasser.

Anhydrid, C-Isobutyl-γ-Phenylhydantoïn $C_{13}H_{16}O_2N_2$ = $CO<\substack{N(C_6H_5).CO \\ NH \quad CH.CH_2.CH(CH_3)_2}$. *B.* Durch Kochen von α-Phenylureïdoisobutylessigsäure (s. o.) mit 25%iger Salzsäure (M., *B.* **33**, 2395).

β-Phenylureïdocrotonsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aminocrotonester (Spl. Bd. I, S. 663) und Phenylcarbonimid, neben Iminoacetmalonsäureesteranilid (Spl. zu Bd. II, S. 420) (Behrend, Meyer, *B.* **33**, 622; B., M., Buchholz, *A.* **314**, 209). — Blätter und Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 98° bis 99°. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Giebt beim Erwärmen mit Kalilauge, wie auch beim Kochen mit Wasser oder Alkohol Methylphenyluracil (S. 205).

Phenylureïdodimethylacrylsäure $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C(CO_2H):C(CH_3)_2$. Schmelzp.: 195—196°. Schwer löslich in Aether (Bouveault, Wahl, *C. r.* **131**, 1213).

Aethylester $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_{12}H_{13}N_2O_3.C_2H_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 130° (B., W., *C. r.* **131**, 1213). — Wird beim Kochen mit wässerigen Alkalien zur Säure verseift und beim Kochen mit wässerigem Alkohol partiell in Isopropylidenphenylhydantoïn (s. u.) verwandelt.

Anhydrid, C-Isopropyliden-γ-Phenylhydantoïn $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $CO<\substack{N(C_6H_5).CO \\ NH \quad C:C(CH_3)_2}$. *B.* Beim Kochen des Aethylesters (s. o.) mit wässerigem Alkohol (B., W., *C. r.* **131**, 1213). — Schmelzp.: 225—226°.

9-Phenylpseudoharnsäure $\substack{HN.CO.CH.NH.CO.NH.C_6H_5 \\ CO.NH.CO}$ *s. S. 186.*

Phenyloxyharnstoff $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.OH$ *und Derivate desselben siehe Hptw. Bd. II, S. 402 u. 453 u. Spl. dazu.*

Phenylsemicarbazid, Phenylcarbaminsäurehydrazid $C_7H_9ON_3 = C_6H_5.NH.CO.NH.NH_2$. *B.* In glatter Ausbeute durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monophenylharnstoff (S. 183) minder gut auf Diphenylharnstoff (S. 186), Phenylurethan (S. 179) oder Phenylisocyanat (S. 183) (Curtius, Burkhardt, *J. pr.* [2] **58**, 208, 220). — Man giesst die Lösung von 1 Thl. Acetylphenylsemicarbazid (s. u.) in 15 Thln. reiner, conc. Schwefelsäure in 10 Thle. Wasser, fügt 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd hinzu und erwärmt 5—10 Minuten lang auf 95° (C., Hofman, *J. pr.* [2] **53**, 526). Je 40 g der erhaltenen Benzaldehydverbindung werden mit 500 g conc. reiner Salzsäure erhitzt, die roth gewordene Lösung wird viermal mit warmem Benzol ausgezogen. Das durch Eindampfen erhaltene salzsaure Salz zerlegt man bei 0° durch die berechnete Menge NaOH. — Aus dibenzhydroxamsaurem Kalium (Hptw. Bd. II, S. 1206) und Hydrazinhydrat in heissem Alkohol (Thiele, Pickard, *A.* **309**, 193). — Rhombische (Stolley) Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 122°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, verdünnten Säuren und Alkalien. Salpetrige Säure erzeugt Phenylcarbamidazid (S. 191). Geht beim Erhitzen auf 170° in Hydrazidicarbonanilid (S. 191) unter Diamid-Abspaltung über. — $C_7H_9ON_3.HCl$. Farblose, durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 215°. — $Na.C_7H_8ON_3$. Gelbliche Nädelchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylphenylsemicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5.NH.CO.NH.N(CH_3)_2$ *s. Dimethylaminophenylharnstoff, Hptw. Bd. II, S. 377.*

Aethylphenylsemicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5.NH.CO.NH.NH.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 377.*

Acetalylphenylsemicarbazid $C_{13}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5.NH.CO.N(NH_2).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 4 Thln. Phenylisocyanat (S. 183), gelöst in 4 Thln. Aether, in eine gekühlte Lösung von 5 Thln. Hydrazinoacetal (Spl. Bd. I, S. 691) in 5 Thln. Aether (E. Fischer, Hunsalz, *B.* **27**, 2206). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 65—66°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

Biphenylharnstoffderivat des Hydrazinoacetals $C_{20}H_{26}O_4N_4 = (C_6H_5.NH.CO)_2 N_2H.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 8 Thln. Phenylisocyanat, gelöst in Aether, in 5 Thle. Hydrazinoacetal, gelöst in Aether (E. F., H., *B.* **27**, 2207). Aus Acetalylphenylsemicarbazid (s. o.) und Phenylisocyanat (F., H.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Fast unlöslich in Aether.

Acetylphenylsemicarbazid $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.NH.CO.NH.NH.CO.CH_3$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von 125 g Benzoylazimid (Hptw. Bd. II, S. 1309) mit 100 g Acetonacetyl-

hydrazon (Spl. Bd. I, S. 821), beide gelöst in wasserfreiem, reinem Aceton (CURTIUS, HOFMANN, *J. pr.* [2] **53**, 525). Man verjagt das Aceton und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um. — Beim Auflösen von Phenylsemicarbazid in Essigsäureanhydrid (C., BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 223). — Blätter oder Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 169°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton und kochendem Wasser. Beim Eingiessen der Lösung in Vitriolöl in Wasser erfolgt Spaltung in Essigsäure und Phenylsemicarbazid.

Carbonylphenylsemicarbazid, Hydrazodicarbonphenylimid $C_8H_7O_2N_3 = C_6H_5.N<\begin{matrix}CO.NH\\ \cdot\\ CO.NH\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Diphenylharnstoff bei 4—5-stdg. Erhitzen eines innigen Gemenges von 17 g Hydrazodicarbonamid (Spl. Bd. I, S. 847) mit 13 g $C_6H_5.NH_2.HCl$ auf 220° (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 45). Man extrahirt mit Wasser. — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. Wird durch Oxydationsmittel tiefroth gefärbt.

N-Methylderivat $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5.N<\begin{matrix}CO.N.CH_3\\ \cdot\\ CO.NH\end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von $KMnO_4$-Lösung in die verdünnte, wässerige Lösung des Kaliumsalzes der Verbindung $C_9H_9N_3SO$ (Schmelzp.: 212°) (S. 202) (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2927). Man fällt die filtrirte Lösung durch Salzsäure. — Krystalle. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Starke Säure.

Thiocarbaminyl-Phenylsemicarbazid, Anilinoformylthiosemicarbazid $C_8H_{10}ON_4S = C_6H_5.NH.CO.NH.NH.CS.NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen der Lösung von 6 g Phenylisocyanat in 10 ccm absolutem Alkohol in 4,5 g Thiosemicarbazid (Spl. Bd. I, S. 832), gelöst in wenig heissem Wasser + einigen Tropfen Eisessig (FREUND, SCHANDER, *B.* **29**, 2510). Man wäscht das nach dem Erkalten abfiltrirte Product mit Aether. — Flocken aus Wasser. Schmelzp.: 217—218°. Sehr wenig löslich in Wasser. Beim Kochen mit conc. Salzsäure entstehen Diphenylharnstoff (S. 186), salzsaures Semicarbazid und Thiourazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1102).

Phenylcarbaminyl-Phenylsemicarbazid, Hydrazidicarbonanilid $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5.NH.CO.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylsemicarbazid auf höhere Temperatur, sowie auch bei der Einwirkung von Jod auf Phenylsemicarbazid (CURTIUS, BURCKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 210, 218, 223). — *Darst.* Durch Erhitzen von Carbanilsäure-Methylester (S. 179) mit Hydrazinhydrat auf 150° (C., B.). — Prismen. Löslich in heissem Eisessig. Schmelzp.: 245°. Schwache Base. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien.

Azodicarbonanilid $C_{14}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5.NH.CO.N:N.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim vorsichtigen Eintragen von Hydrazidicarbonanilid (s. o.) in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender und 2 Thln. gewöhnlicher conc. Salpetersäure (neben Nitroanilinen) (CURTIUS, BURCKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 227). — Aus Aceton tiefrothe, büschelförmig vereinigte Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmelzp.: 182—183°. Wird schon durch Kochen mit Salzsäure oder Sodalösung, schneller mittels Zinn und Salzsäure, zum Hydrazidicarbonanilid reducirt.

2,6,2',6'-Tetrabromhydrazidicarbonanilid $C_{14}H_{10}O_2N_4Br_4 = C_6H_3Br_2.NH.CO.NH.NH.CO.NH.C_6H_3Br_2$. *B.* Zu einer Lösung von Hydrazidicarbonanilid in Eisessig werden 2 Mol.-Gew. Brom gegeben (C., B., *J. pr.* [2] **58**, 226). — Nädelchen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Schmelzp.: 215—218°. Liefert bei der Spaltung 2,6-Dibromanilin.

Acetonphenylsemicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5.NH.CO.NH.N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem Phenylsemicarbazid (S. 190) mit Natriumacetat und Aceton (CURTIUS, HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 530). — Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol.

Phenylsemicarbazon des Acetessigäthylesters $C_{13}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5.NH.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aequimolekulare Mengen Phenylsemicarbazid und Acetessigester werden in wässeriger Lösung kräftig durchgeschüttelt (CURTIUS, BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 222). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 151°.

Phenylcarbamidazid $C_7H_6ON_4 = C_6H_5.NH.CO.N_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von salzsaurem Phenylsemicarbazid (S. 190) in Eiswasser mit $NaNO_2$ und dann mit Essigsäure oder Salzsäure (CURTIUS, HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 530; C., BURCKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 228). — Blätter. Schmelzp.: 103—104°, beim Schmelzpunkt ein rothes Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Wasser zerfällt es beim Kochen in CO_2, N_3H und Carbanilid (S. 186), durch Alkohol in N_3H und Phenylurethan (S. 179); mit Anilin entsteht Carbanilid.

p-Bromphenylcarbamidazid $C_7H_5ON_4Br = C_6H_4Br.NH.CO.N_3$. *B.* Aequimolekulare Mengen von Phenylcarbamidazid und trockenem Brom werden, in Tetrachlor-

kohlenstoff gelöst, am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt (C., B., *J. pr.* [2] **58**, 231). — Krystalle. Schmelzp.: 126°.

Derivate der Thiokohlensäure* (*S. 383—405*). **Thiocarbanilsäure $C_7H_7ONS = C_6H_5.NH.CS.OH$, bezw. $C_6H_5.NH.CO.SH$, bezw. $C_6H_5.N:C(OH)(SH)$. **O-Methylester** $C_8H_9ONS = C_6H_5.NH.CS.OCH_3$, bezw. $C_6H_5.N:C(SH).O.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylsenföl (S. 193) mit Methylalkohol (ORNDORFF, RICHMOND, *Am.* **22**, 462; WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 71). — Trikline (GIGNOUX) Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 97° (O., R.), 95—96° (W., B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Alkohol entsteht Carbanilid (S. 186). Das Ag-Salz giebt mit Acetylchlorid den Phenylacetylthioncarbamidsäuremethylester (s. u.) (WHEELER, DUSTIN, Am. **24**, 428).

O,S-Dimethylester, Phenyliminomonothiolkohlensäuredimethylester $C_9H_{11}ONS = C_6H_5.N:C(O.CH_3)(S.CH_3)$. *B.* Aus Thiocarbanilsäure-O-Methylester (s. o) mit Jodmethyl und Natriummethylat (WH., D., *Am.* **24**, 435). — Kp_{17}: 133°. Wird durch Salzsäuregas in Benzollösung zu Phenylcarbamidthiolsäuremethylester (s. u.) gespalten, durch Anilin bei 180—190° in Carbanilid (S. 186) verwandelt. Reagirt mit Benzoylchlorid erst bei höherer Temperatur, und zwar unter Bildung von Methylchlorid und Methyl-Benzoylthiolcarbanilat (Spl. zu Bd. II, S. 1181).

***O-Aethylester, Phenylthiourethan, Xanthogenanilid** $C_9H_{11}ONS = C_6H_5.NH.CS.OC_2H_5$ (*S. 383*). *B.* Bei gelindem Erwärmen von 1-Phenyl-2-Phenylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidin (S. 194) mit alkoholischer Kalilauge (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 201).

***O,S-Diäthylester, Phenyliminomonothiolkohlensäurediäthylester, Aethyläther des Phenylthiourethans** $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5.N:C(O.C_2H_5)(S.C_2H_5)$ (*S. 384, Z. 21 v. u.*). Kp_{21}: 157—160°. Wird von Salzsäuregas in Phenylcarbamidthiolsäureäthylester (s. u.) verwandelt (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 437).

O-Propylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5.NH.CS.OC_3H_7$. Trikline (GIGNOUX) Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 48°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol (ORNDORFF, RICHMOND, *Am.* **22**, 464).

O-Isopropylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5.NH.CS.O.CH(CH_3)_2$. Monokline (GIGNOUX) Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 85,5° (O., R., *Am.* **22**, 465).

***O-Isobutylester** $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5.NH.CS.O.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 384, Z. 5 v. u.*). Prismen. Schmelzp.: 80,5° (O., R., *Am.* **22**, 467), 77—78° (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 72). Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

O-Tertiärbutylester $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5.NH.CS.O.C(CH_3)_3$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen gleicher Moleküle Tertiärbutylalkohol (Spl. Bd. I, S. 74) und Phenylsenföl im Wasserbade (O., R., *Am.* **22**, 468). — Sehr niedrig schmelzende weisse Nadeln.

O-Isoamylester $C_{12}H_{17}ONS = C_6H_5.NH.CS.O.C_5H_{11}$. Weisse Krystalle. Löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: ca. 21° (O., R., *Am.* **22**, 469).

O-Aethyl-S-Isoamylester $C_{14}H_{21}ONS = C_6H_5.N:C(O.C_2H_5)(S.C_5H_{11})$. Oel. Wird von Salzsäuregas in Phenylcarbamidthiolsäureisoamylester verwandelt (Hptw. Bd. II, S. 386, Z. 4 v. o.) (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 437).

S-Monoalkylester s. Phenylcarbamidthiolsäureester, Hptw. Bd. II, S. 385 und 386 und Spl. dazu.

Methylphenylthioncarbamidsäuremethylester $C_9H_{11}ONS = C_6H_5.N(CH_3).CS(O.CH_3)$. *B.* Methylphenylthioncarbaminsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 385) wird mit Naitrummethylat in Methylalkohol ½ Stunde erhitzt (WH., D., *Am.* **24**, 433). — Farbloses Oel. Kp_{19}: 151—152°. Durch Erhitzen mit Jodmethyl entsteht Methylphenylcarbamidthiolsäuremethylester (S. 193).

Methylphenylthioncarbamidsäureäthylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5.N(CH_3).CS(O.C_2H_5)$. Oel. Kp_{18}: 145—150°. Wird von conc. siedender Salzsäure nicht verändert (WH., D., *Am.* **24**, 433).

Aethylphenylthioncarbamidsäuremethylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5.N(C_2H_5).CS(O.CH_3)$. Fünfseitige Blättchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 41—42°. Kp_{18}: 148—149° (WH., D., *Am.* **24**, 434).

***Phenylcarbamidthiolsäuremethylester** $C_8H_9ONS = C_6H_5.NH.CO(S.CH_3)$ (*S. 385, Z. 6 v. u.*). *B.* Beim Erwärmen des Thiocarbanilsäure-O-Methylesters (s. o.) mit CH_3J (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 71). Aus Phenyliminomonothiolkohlensäuredimethylester (s. o.) durch Salzsäure (WH., D., *Am.* **24**, 435).

***Aethylester** $C_9H_{11}ONS = C_6H_5.NH.CO(S.C_2H_5)$ (*S. 386*). *B.* Durch Erwärmen des Thiocarbanilsäure-O-Methylesters (s. o.) mit Jodäthyl (WH., B., *Am.* **24**, 72). Aus Phenyliminomonothiolcarbamidsäurediäthylester (s. o.) durch Salzsäuregas (WH., D., *Am.* **24**, 437).

Phenylacetylthioncarbamidsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5.N(CO.CH_3).CS(O.CH_3)$. *B.* Aus dem Silbersalz des Thiocarbanilsäure-O-Methylesters (s. o.) durch Acetyl-

chlorid (WH., D., *Am.* **24**, 437). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 47—49°. Wird durch HgO entschwefelt. Giebt beim Erwärmen mit Anilin Acetanilid und Thiocarbanilsäure-O-Methylester.

*Phenylsenfölglykolid $C_9H_7O_2NS = \begin{matrix} C_6H_5.N.CO.S \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ OC \quad\quad CH_2 \end{matrix}$ (*S. 386*). *B.* Aus Phenylthiourethanacetamid (s. u.) durch Essigsäureanhydrid (R., N., *G.* **28** I, 366).

Phenylthiourethanacetamid $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5.N:C(O.C_2H_5).S.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Phenylthiourethan (S. 192), Chloracetamid (Spl. Bd. I, S. 701) und Natronlauge (RIZZO, NICCOLO, *G.* **28** I, 365). — Weisse Nädelchen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 93—94°. Wandelt sich mit Essigsäureanhydrid in Phenylsenfölglykolid (s. o.) um.

Anhydrid der Carbanil-α-Thiomilchsäure, N-Phenyl-$\alpha\mu$-Diketo-β-Methyltetrahydrothiazol $C_{10}H_9O_2NS = \begin{matrix} C_6H_5.N.CO.S \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ OC \quad\quad CH.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) und Phenylthiourethan (S. 192) (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 75). — Nadeln. Schmelzp.: 103°.

Carbanil-α-Sulfhydrylisobuttersäureäthylester $C_{13}H_{17}O_3NS = C_6H_5.NH.CO.S.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylthiourethan (S. 192) mit α-Bromisobuttersäureester (Spl. Bd. I, S. 175) auf 130—135° (WH., B., *Am.* **24**, 75). — Schmelzp.: 79—81°.

*Methylphenylcarbamidthiolsäuremethylester $C_9H_{11}ONS = C_6H_5.N(CH_3).CO.S.CH_3$ (*S. 386*). *Darst.* Aus dem Methylphenylthioncarbamidsäuremethylester (S. 192) durch Jodmethyl bei 103—106° (WH., D.). — Schmelzp.: 46°. Kp_{16}: 140—142°. Wird von HgO nicht entschwefelt (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 434).

Methylphenylcarbamidthiolsäureäthylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5.N(CH_3).CO.S.C_2H_5$. Schmelzp.: 12—13°. Kp_{19}: 160—163° (WH., D., *Am.* **24**, 434).

Aethylphenylcarbamidthiolsäuremethylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5.N(C_2H_5).CO.S.CH_3$. Oel. Kp_{17}: 148—149° (WH., D., *Am.* **24**, 435).

*Phenyldithiocarbamidsäure, Dithiocarbanilsäure $C_7H_7NS_2 = C_6H_5.NH.CS.SH$ (*S. 386*). Salze: $*NH_4.C_7H_6NS_2$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 93 g Anilin mit 76 g CS_2 und 300 ccm wässerigen Ammoniak (D: 0,96) (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 199). Schmelzpunkt: 108° (unter Zersetzung). Mit Bromwasser entsteht ab-Diphenylthioharnstoff (S. 197). Mit Brom + Ligroïn entsteht 1-Phenyl-2-Phenylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidin $C_{14}H_{10}N_2S_3$ (S. 194). Liefert mit Chlorkohlensäureester COS, Phenylsenföl (s. u.), Carbanilid (S. 186) und Phenylthioharnstoff (S. 194) (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 443).

*Aethylester $C_9H_{11}NS_2 = C_6H_5.NH.CS.SC_2H_5$ (*S. 387*). *B.* Analog dem Methylester (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3025).

*Thioanhydrid (Phenylthiuramsulfid) $C_{14}H_{12}N_2S_3$ (*S. 388*) *ist hier zu streichen! Vgl. bei Phenylsenfölsulfid (S. 194) die zuerst angeführte Bildungsweise.*

*Thiocarbanil, Phenylsenföl $C_7H_5NS = C_6H_5.N:CS$ (*S. 388*). Schmelzp.: —21° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 234). Kp: 221° (i. D.). D^4_4: 1,1477. D^{15}_{15}: 1,1382. D^{25}_{25}: 1,1314. Magnetisches Drehungsvermögen: 21,52 bei 17,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). Molekulare Verbrennungswärme: + 1019,0 Cal. (const. Vol.) (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 445). Brom erzeugt in einer $CHCl_3$-Lösung des Phenylsenföls das Bromadditionsproduct des Thiodiphenylbiazsulfolidons $C_{14}H_{10}ON_2S_2$ (s. u.) (PROSKAUER, SELL, *B.* **9**, 1262; HELMERS, *B.* **20**, 788; FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 196). Reagirt mit Phenol nicht unter Bildung eines Thiocarbanilsäureesters, ebenso nicht mit aromatischen Alkoholen und mit mehrwerthigen Alkoholen, wohl aber allgemein mit gesättigten aliphatischen Alkoholen (ORNDORFF, RICHMOND, *Am.* **22**, 458). Geht beim kurzen Erwärmen mit Thioessigsäure in Acetanilid über (PAWLEWSKI, *B.* **32**, 1426). Beim Erhitzen mit Malonsäure entsteht Carbanilid und Acetanilid, mit Bernsteinsäure: Succinanil, mit Sebacinsäure: Sebacinsäuredianilid (BÉNECH, *C. r.* **130**, 922).

*Bromid $C_{14}H_{10}N_2Br_2S_3$, *Bromid $(C_7H_5NBrS)_2$ und *Oxyd $C_{14}H_{10}ON_2S_2$ (*S. 389*). *Vgl. über diese Verbindungen den nachstehenden Artikel: 3-Thiodiphenyl-2,4-Biazsulfolidon(5).*

3-Thiodiphenyl-2,4-Biazsulfolidon(5) $C_{14}H_{10}ON_2S_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N^{4} \quad {}^{3}CS \\ | \qquad\qquad | \\ OC^{5}—S^{1}—{}^{2}N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen des Bromadditionsproducts (s. u.) mit Alkohol (HELMERS, *B.* **20**, 787; FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 197). Man zersetzt das Hydrobromid durch anhaltendes Kochen mit Alkohol. — Nädelchen. Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Bei der Reduction mit alkoholischem

$(NH_4)_2S$, wie auch mit Zink + Salzsäure, entsteht ab-Diphenylthioharnstoff (S. 197). Beim Kochen mit Anilin entsteht Triphenylthiobiuret (S. 199). — $C_{14}H_{10}ON_2S_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 175°. — $C_{14}H_{10}ON_2S_2.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 203°.

Bromadditionsproduct. *B.* Beim Eintragen von 30 g Brom, gelöst in 30 g $CHCl_3$, in die mit 10 ccm Alkohol von 96% versetzte Lösung von 10 ccm Phenylsenföl in 10 ccm $CHCl_3$ (Freund, Bachrach, *A.* **285**, 196; vgl. Helmers, *B.* **20**, 789; Proskauer, Sell, *B.* **9**, 1262). Man wäscht die abfiltrirten Krystalle mit $CHCl_3$. — Tiefgelbe Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 192°. Leicht zersetzlich. Geht beim Erwärmen mit Alkohol in bromwasserstoffsaures 3-Thiodiphenyl-2,4-Biazsulfolidon(5) (s. o.) über.

* Phenylsenfölsulfid, 1-Phenyl-2-Phenylimino-5-Thio-3,4-Disulfazolidin

$C_{14}H_{10}N_2S_3 = \begin{array}{l} C_6H_5.N^1 \quad {}^2C{:}N.C_6H_5 \\ SC^5—S^4—S^3 \end{array}$ (*S. 389*). *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben Thiocarbanilid und Triphenylguanidin, beim Versetzen von phenyldithiocarbamidsaurem Ammonium (S. 193), vertheilt in Alkohol, mit überschüssigem Jod (Losanitsch, *B.* **24**, 3023). — Beim Eintragen von 15,5 g Brom, gelöst in 16 Thln. Ligroïn, in 10 g phenyldithiocarbamidsaures Ammoniak, suspendirt in 50 ccm Ligroïn (Freund, Bachrach, *A.* **285**, 200). Man kocht das gefällte Product mit Alkohol. — Aus Phenylsenföl und $AlCl_3$ (neben Thiobenzanilid) (Gattermann, *J. pr.* [2] **59**, 575). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 154° bis 156°. Wird von conc. Bromwasserstoffsäure nicht verändert. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Phenylthiourethan (S. 192). $(NH_4)_2S$ erzeugt ab-Diphenylthioharnstoff. (S. 197).

* Chlorphenylsenföl $C_7H_4NClS = ClC_6H_4.N{:}CS$ (*S. 390*). ***o-Chlorphenylsenföl.*** *B.* Aus Chloranilin (S. 140) (3 Mol.-Gew.) und Thiophosgen (1 Mol.-Gew.) in Benzol (Grosch, *B.* **32**, 1089). — Oel. Kp: 248°. — *Die im Hptw. als o-Chlorphenylsenföl aufgeführte Verbindung war das Paraderivat.*

* Bromphenylsenföl $C_7H_4NBrS = BrC_6H_4.NCS$ (*S. 390*). b) ***m-Bromphenylsenföl.*** *B.* Aus m-Bromanilin (S. 141) und Thiophosgen (Gattermann, *J. pr.* [2] **59**, 589). — Prismatische Krystalle, die bei Handwärme schmelzen. Kp: 256° (corr.).

* Phenylthioharnstoff $C_7H_8N_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_5$ (*S. 390*). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: Holleman, Antusch, *R.* **13**, 290. Ist gegen alkalische Hypochloritlösung beständiger als Phenylharnstoff; es entsteht wenig Stickstoff, SO_2 und ein gelber Farbstoff (de Coninck, *C. r.* **126**, 907). Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht Phenylcyanamid (S. 239).

* Methylphenylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S$ (*S. 391*). a) ****aa-Derivat*** $NH_2.CS.N(CH_3)(C_6H_5)$ (*S. 391*). *B.* Aus Cyanmethylanilin (S. 239) und H_2S in alkoholischem Ammoniak (Wallach, *B.* **32**, 1874).

Acetalylphenylthioharnstoff $C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 443 und Spl. dazu.*

β-Oxypropylphenylthioharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2S = CH_3.CH(OH).CH_2.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Aminoisopropylalkohol und Phenylsenföl (S. 193) (Strauss, *B.* **33**, 2826). — Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 106,5°.

β-Diäthylsulfonpropyl-Phenylthioharnstoff $C_{14}H_{22}O_4N_2S_3 = C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$. *B.* Aus Aminosulfonal (Spl. Bd. I, S. 693) und Phenylsenföl (Posner, Fahrenhorst, *B.* **32**, 2753). — Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 173—174°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Eisessig und heissem Alkohol.

β-Diamylsulfonpropyl-Phenylthioharnstoff $C_{20}H_{34}O_4N_2S_3 = C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.C(SO_2C_5H_{11})_2.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 154°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in den übrigen Solventien (P., F., *B.* **32**, 2761).

a-Aethyl-a-Isopropyl-b-Phenylthioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = (C_2H_5)(C_3H_7)N.CS.NH.C_6H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132° (Schuftan, *B.* **27**, 1011). Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether.

a-Methyl-a-Isobutyl-b-Phenylthioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = (CH_3)(C_4H_9)N.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Methylisobutylamin (Spl. Bd. I, S. 608) und Phenylsenföl (Störmer, Lepel, *B.* **29**, 2117). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-Aethoxybutyl-Phenylthioharnstoff $C_{13}H_{20}ON_2S = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus β-Aethoxybutylamin (Spl. Bd. I, S. 649) und Phenylsenföl (Bookman, *B.* **28**, 3113). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°.

γ-Aethoxybutyl-Phenylthioharnstoff $C_{13}H_{20}ON_2S = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CH_2.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus γ-Aethoxybutylamin (Spl. Bd. I, S. 650) und Phenylsenföl (Luch-

MANN, *B.* **29**, 1427). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 91—92° (B., *B.* **28**, 3120).

δ-Methoxybutylphenylthioharnstoff $C_{12}H_{18}ON_2S$ = $CH_3O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus δ-Methoxybutylamin (Spl. Bd. I, S. 650) und Phenylsenföl (SCHLINCK, *B.* **32**, 949). — Tafeln und Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 70,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

β-Oxysecundärbutyl-Phenylthioharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2S$ = $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 2-Aminobutanol(3) und Phenylsenföl (STRAUSS, *B.* **33**, 2827). — Nadeln. Schmelzp.: 76—78°.

a-Methyl-a-Isoamyl-b-Phenylthioharnstoff $C_{13}H_{20}N_2S$ = $(CH_3)(C_5H_{11})N.CS.NH.C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 43° (STÖRMER, LEPEL, *B.* **29**, 2119). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Oxysecundäramyl-Phenylthioharnstoff $C_{12}H_{18}ON_2S$ = $C_2H_5.CH(OH).CH(CH_3).NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Aminodiäthylcarbinol (Spl. Bd. I, S. 650) und Phenylsenföl (JÄNICKE, *B.* **32**, 1101). — Harte Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 96°. Sehr leicht löslich.

Oxyisohexylphenylthioharnstoff $C_{13}H_{20}ON_2S$ = $CH_3.CH(OH).CH_2.C(CH_3)_2.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Diacetonalkamin (Spl. Bd. I, S. 650) und Phenylsenföl (KAHAN, *B.* **30**, 1324). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 163—164°. Giebt beim Erhitzen mit Salzsäure N-Phenylhexylenpseudothioharnstoff (S. 196).

Diacetonphenylthioharnstoff $C_{13}H_{18}ON_2S$ = $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH.CS.NH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 446 und Spl. dazu.*

ab-Heptylphenylthioharnstoff $C_{14}H_{22}N_2S$ = $(CH_3.CH_2.CH_2)_2CH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 4-Aminoheptan (Spl. Bd. I, S. 612) und Phenylsenföl (KIJNER, *Ж.* **31**, 875; *C.* **1900 I**, 653). — Nadeln vom Schmelzp.: 75°.

ab-Pendadekylphenylthioharnstoff $C_{22}H_{38}N_2S$ = $C_{15}H_{31}.NH.CS.NH.C_6H_5$. Schmelzpunkt: 79° (JEFFREYS, *Am.* **22**, 25).

ab-Vinylphenylthioharnstoff bezw. a-Dimethylen-b-Phenylthioharnstoff $C_9H_{10}N_2S$ = $C_2H_4N.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus „Vinylamin" (Spl. Bd. I, S. 617) und Phenylsenföl, beide gelöst in Aether, unter Kühlung (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2935). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 80°. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° entsteht N-Phenyläthylenpseudothioharnstoff (s. u.).

N-Phenyl-Aethylenpseudothioharnstoff $C_9H_{10}N_2S$ = $\begin{matrix} CH_2.N \\ \cdot \\ CH_2.S \end{matrix}\!\!>C.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von „Vinylphenylthioharnstoff" (s. o.) mit Salzsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2936). Aus Bromäthylamin (Spl. Bd. I, S. 601) und Phenylsenföl (G., MENNE, *B.* **28**, 2936; *B.* **33**, 659). — Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol, heissem Benzol und in Säuren; in Wasser mit alkalischer Reaction schwer löslich. — Pikrat $C_9H_{10}N_2S.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 198—202°. — $C_9H_{10}N_2S.HAuCl_4$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 140—142°. — $(C_9H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 199—202°.

Verbindung mit Phenylsenföl, Aethylen-Diphenylisodithiobiuret $C_{16}H_{15}N_3S_2$ = $\begin{matrix} CH_2.S \\ \cdot \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>C.N(C_6H_5).CS.NH.C_6H_5$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des N-Phenyläthylenpseudothioharnstoffes (s. o). (M., *B.* **33**, 660). — Nadeln aus Amylalkohol. Schmelzp.: 113°. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird N-Phenyläthylenpseudothioharnstoff abgespalten.

N-Methylphenyl-Aethylenpseudothioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2S$ = $\begin{matrix} CH_2.N \\ \cdot \\ CH_2.S \end{matrix}\!\!>C.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Durch gelindes Erwärmen des Phenyläthylenpseudothioharnstoffes (s. o.) mit Jodmethyl (M., *B.* **33**, 660). — Oel. — $C_{10}H_{12}N_2S.HJ$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 165°.

*Thioharnstoffe $C_{10}H_{12}N_2S$ (*S. 392—393*). c) ****N-Phenyl-Propylenpseudothioharnstoff*** $\begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \cdot \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>C.NH.C_6H_5$ (*S. 393*). *B.* Aus Allylphenylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 392) und Acetylchlorid durch Erhitzen (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 193). — Schmelzpunkt: 115°. — *Pikrat. Schmelzp.: 153°.

N-Methyl-N-Phenyl-Brompropylenpseudothioharnstoff $C_{11}H_{13}N_2BrS$ = $\begin{matrix} CH_2Br.CH.S \\ \cdot \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>C.N(CH_3).C_6H_5$ (vgl.: GADAMER, *Ar.* **234**, 45). *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 2,3-Dibrompropylsenföl (Spl. Bd. I, S. 724) mit Methylanilin (S. 145) (DIXON, *Soc.* **69**, 29). — Bräunliches Oel. — $C_{11}H_{13}N_2BrS.HBr$. Prismen. Schmelzpunkt: 183—184° (corr.).

d) *aa-Trimethylen-b-Phenylthioharnstoff* $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>N.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Trimethylenimin (Spl. Bd. I, S. 618) und Phenylsenföl (HOWARD, MARCKWALD, *B.* 32, 2035). — Krystalle aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Isocrotyl(?)-Phenylthioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = CH_2:CH.CH_2.CH_2.NH.CS.NH.C_6H_5$(?). *B.* Aus Phenylsenföl und Isocrotylamin (Spl. Bd. I, S. 619) (LUCHMANN, *B.* 29, 1432). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: ca. 97°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-Phenyl-1,3-Butylenpseudothioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = CH_2<^{CH(CH_3).S}_{CH_2\quad N}>C.NH.C_6H_5 = CH_2<^{CH(CH_3).S}_{CH_2\quad NH}>C:N.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln der unter Kühlung mit 1,9 g Phenylsenföl versetzten benzolischen Lösung von 3-Chlorbutylamin (Spl. Bd. I, S. 607) (aus 2 g salzsaurem 3-Chlorbutylamin, 10 ccm starker Kalilauge und Benzol) (LUCHMANN, *B.* 29, 1430). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 106,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{14}N_2S.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 163—164°.

N-Phenyl-2,3-Butylenpseudothioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = {CH_3.CH.S \atop CH_3.CH.N}>C.NH.C_6H_5$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen des β-Oxysecundärbutyl-Phenylthioharnstoffes (S. 195) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (STRAUSS, *B.* 33, 2827). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 114°. — Pikrat $C_{11}H_{14}N_2S.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 186°.

N-Phenyl-Pentylenpseudothioharnstoff $C_{12}H_{16}N_2S = {C_2H_5.CH.S \atop CH_3.CH.N}>C.NH.C_6H_5$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Oxysecundäramyl-Phenylthioharnstoff (S. 195) mit conc. Salzsäure auf 100° (JÄNICKE, *B.* 32, 1101). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. — Pikrat $C_{12}H_{16}N_2S.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, krystallinische Masse aus Alkohol. Schmelzp.: 189°.

N-Phenylisohexylenpseudothioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2 \\ (CH_3)_2C\,.\,N \end{matrix}>C.NH.C_6H_5$. *B.* Beim $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von Oxyisohexylphenylthioharnstoff (S. 195) mit conc. Salzsäure im Rohr auf 100° (KAHAN, *B.* 30, 1324). — Kryställchen aus verdünntem Alkohol; sintert bei 141°; schmilzt bei 147—148°. Löslich in verdünnter Salzsäure, bläut rothes Lackmuspapier. — $(C_{13}H_{18}N_2S)_2.H_2PtCl_6$. Rothgelb. Zersetzung bei 202°. Schwer löslich in Wasser.

ab-Phenylcamphelylthioharnstoff $C_{16}H_{24}N_2S = C_9H_{17}.NH.CS.NH.C_6H_5$. Glänzende Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 105—106° (ERRERA, *G.* 23 II, 504).

ab-Phenylundekenylthioharnstoff $C_{18}H_{28}N_2S = CH_2:CH.(CH_2)_8.CH_2.NH.CS.NH.C_6H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 48° (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* 33, 3582).

ab-Phenyloktodekenylthioharnstoff $C_{25}H_{42}N_2S = C_{18}H_{35}.NH.CS.NH.C_6H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 65° (K., T., *B.* 33, 3584).

a-Diäthylaminoäthyl-b-Phenylthioharnstoff $C_{13}H_{21}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_2H_4.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. a-Aethylendiäthyldiamin (Spl. Bd. I, S. 627) und 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl (RISTENPART, *B.* 29, 2527). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°.

Diphenyltrimethylenäthylendithioharnstoff $C_{19}H_{22}N_4S_2 = C_6H_5.NH.CS.N<^{CH_2}_{CH_2}.CH_2.CH_2\,{}^{CH_2}_{CH_2}>N.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Trimethylenäthylendiamin (Spl. Bd. I, S. 630) und Phenylsenföl in Alkohol (ESCH, MARCKWALD, *B.* 33, 761). — Krystalle. Schmelzp.: 216—217° unter Bräunung. Schwer löslich.

Nonomethylendiphenyldithioharnstoff $C_{23}H_{32}N_4S_2 = C_9H_{18}(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Bei Einwirkung von $C_6H_5N.CS$ auf die ätherische Lösung von Nonomethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 632) (SOLONINA, *Ж.* 29, 413; *C.* 1897 II, 849). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 104,5°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kaltem, löslich in warmem Alkohol.

Phenylthioharnstoff des Aethenyläthylendiamins $C_{11}H_{13}N_3S = C_6H_5.NH.CS.N<^{C(CH_3)}_{CH_2.CH_2}>N$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Phenylsenföl und Aethenyläthylendiamin (Spl. Bd. I, S. 699) in absolutem Alkohol (DIXON, *Soc.* 69, 34).

Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174° (corr.). Schwer löslich in heissem Wasser oder Alkohol.

S. 394, Z. 1 v. o. statt: „Butanamidinphenylharnstoff" lies: „Butanamidinphenylthioharnstoff".

Heptenylamidinphenylthioharnstoff $C_{14}H_{21}N_3S = C_6H_{13}.C(:NH).NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Stehen von salzsaurem Heptenylamidin (Spl. Bd. I, S. 634) mit Phenylsenföl + 1 Mol.-Gew. Natronlauge (PINNER, *B.* **28**, 476). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 64°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, kaum löslich in Ligroïn.

*Verbindung $C_{11}H_{15}N_3S$ (*S. 394, Z. 7 v. o.*). *Die Verbindung ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 443, Z. 10 v. o. u. Spl. dazu.*

*Guanylphenylthioharnstoff $C_8H_{10}N_4S = C_6H_5.NH.CS.NH.C(:NH).NH_2$ oder $C_6H_5.NH.CS.N:C(NH_2)_2$ (*S. 394*). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Guanidinrhodanid und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 52).

*Thiocarbanilid $C_{13}H_{12}N_2S$ (*S. 394—395*). a) ***ab-Diphenylthioharnstoff*** $CS(NH.C_6H_5)_2$ (*S. 394*). *Darst.* Durch 1-stdg. Kochen von Anilin mit CS_2 in Alkohol unter Zusatz von 10% Schwefel (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2246). Ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. CS_2 wird mit 1 Mol.-Gew. H_2O_2 (in 3%iger Lösung) geschüttelt (v. BRAUN, *B.* **33**, 2726). — Durch Kochen mit alkoholischem Hydroxylamin in Gegenwart von PbO entsteht N-Oxydiphenylguanidin (S. 160) (STOLLÉ, *B.* **32**, 2238). Bei der Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat in Gegenwart von alkoholischer Kalilauge entsteht, neben kleinen Mengen Diphenylharnstoff und einer bei 232° schmelzenden schwefelfreien Base, Aminodiphenylguanidin (S. 161); bei Anwendung der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat bildet sich dagegen, neben nur wenig Aminodiphenylguanidin, das Kaliumsalz einer schwefelhaltigen Säure (vierseitige Säulen; Schmelzp.: 205°). Aus Thiocarbanilid und Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht in der Hauptsache 4-Phenylthiosemicarbazid (S. 201) (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1061). Reactionen mit organischen Säuren und Säurechloriden: DAINS, *Am. Soc.* **22**, 181. Bei gelindem Erwärmen mit Säureanhydriden entstehen Monacylderivate des Diphenylisothioharnstoffs (s. u.) (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3649). Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht Diphenylharnstoff. Beim Erhitzen mit Maleïnsäure auf 140—144° entsteht Diphenylthiohydantoïnessigsäure (S. 219). Einwirkung von Bernsteinsäure- und von Maleïnsäure-Anhydrid: DUNLAP, *Am.* **21**, 528. Durch Einwirkung von basischem Bleicyanid entsteht Hydrocyancarbodiphenylimid (Hptw. Bd. II, S. 452) (GEIGY & Co., D.R.P. 115169; *C.* **1900 II**, 1140).

a-Phenyl-b-o-Chlorphenylthioharnstoff $C_{13}H_{11}N_2ClS = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus o-Chlorphenylsenföl (S. 194) und Anilin (GROSCH, *B.* **32**, 1089). — Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

*Dichlordiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}N_2Cl_2S = CS(NH.C_6H_4Cl)_2$ (*S. 396*). a) ***o-Dichlordiphenylthioharnstoff*** (*S. 396*). *B.* Aus o-Chloranilin (4 Mol.-Gew.) und Thiophosgen (1 Mol.-Gew.) in Benzol (G., *B.* **32**, 1088). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 141°.

S. 396, Z. 24 v. o. statt: „Schmelzp.: 186°" lies: „Schmelzp.: 166°".

S. 396, Z. 8 v. u. statt: „$C_{20}H_{18}N_2$" lies: „$C_{20}H_{18}N_2S$".

Cyclopentenyldiphenylthioharnstoff $C_{18}H_{18}N_2S = C_6H_5.NH.CS.N(C_6H_5).C_5H_7$. *B.* Aus Anilinocyclopenten (S. 155) und Phenylsenföl in Aether (NÖLDECHEN, *B.* **33**, 3351). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 130°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether.

*Acetylphenylthioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S$ (*S. 397*). a) ***Stabile Form, Acetylphenylisothiocarbamid*** $C_6H_5.N:C(SH).NH.CO.CH_3$ oder $C_6H_5.N:C(SH).N:C(OH).CH_3$ (*S. 397, Z. 12 v. u.*). *B.* Aus Acetylphenylthiocarbamid (s. u.) beim Erhitzen auf 145° (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3659). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 171°. In 2 Mol.-Gew. verdünntem Alkali löslich; conc. Alkali spaltet zu Phenylthioharnstoff und Alkaliacetat. Löst HgO nicht.

b) ***Labile Form, Acetylphenylthiocarbamid*** $C_6H_5.NH.CS.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Phenylthioharnstoff (S. 194) und Acetanhydrid bei kurzem Erwärmen. Ausbeute heoretisch (H., *B.* **32**, 3658). — Krystalle aus Alkohol. Schmilzt bei 139° unter Uebergang in die Isoverbindung (s. o.). Löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Aether, fast unlöslich in Wasser. Spaltet sich durch starkes Alkali in Acetanilid und Rhodanwasserstoffsäure. Durch verdünntes Alkali entsteht eine Lösung, aus der Säuren die Isoverbindung fällen. HgO entschwefelt zu Acetylphenylharnstoff (S. 188).

Acetyldiphenylisothiocarbamid $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5.N:C(SH).N(C_6H_5).CO.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 8 g Acetylchlorid in die Lösung von 25 g Thiocarbanilid in 100 ccm Pyridin (DENINGER, *B.* **28**, 1322). Diphenylthioharnstoff und Acetanhydrid werden auf dem Wasserbad bis zu erfolgter Lösung erwärmt; Ausbeute 45% der

Theorie; der Rest des Diphenylthioharnstoffs zerfällt in Phenylsenföl und Acetanilid (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3655). — Krystalle. Schmelzp.: 96° (H.). In 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd löslich. Die Lösung spaltet sich beim Eindampfen in Acetanilid und Phenylsenföl. Auch in Ammoniak löslich. — $\left[{C_6H_5.N \atop (C_6H_5)(C_2H_3O)N} > C.S. \right]_2 Hg$. *B.* Durch HgO in siedendem Alkohol. Schweres Krystallpulver. — $HgCl_2.C_{15}H_{14}ON_2S$. *B.* Durch $HgCl_2$ in kaltem Alkohol.

Aethylderivat $C_{17}H_{18}ON_2S = C_6H_5.N:C(S.C_2H_5).N(C_6H_5).CO.CH_3$. *B.* Aus Aethyldiphenylisothioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 395, Z. 33 v. o.) und Acetylchlorid (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 197). — Oel.

Propionylphenylisothioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = C_6H_5.N:C(SH).NH.CO.C_2H_5$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Propionylrhodanid und Anilin in Benzol (DIXON, *Soc.* **69**, 856). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich in heissem Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Löslich in verdünnter Kalilauge, dabei in Propionsäure und Phenylthioharnstoff zerfallend.

a-Methyl-a-Phenyl-b-Propionylthioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S = C_6H_5.N(CH_3).CS.NH.CO.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 68—69° (D., *Soc.* **69**, 859). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Propionyldiphenylisothiocarbamid $C_{16}H_{16}ON_2S = C_6H_5N:C(SH).N(CO.C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Thiocarbanilid und Propionsäureanhydrid bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3657). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 93,5°.

Isobutyrylphenylisothioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S = C_6H_5.N:C(SH).NH.CO.CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128,5—129,5° (DIXON, *Soc.* **69**, 862). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Isovalerylphenylisothioharnstoff $C_{12}H_{16}ON_2S = C_6H_5.N:C(SH).NH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 98—99° (D., *Soc.* **67**, 1041). — Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Isovaleriansäure und Phenylthioharnstoff zerlegt.

Isovaleryldiphenylisothiocarbamid $C_{18}H_{20}ON_2S = C_6H_5.N:C(SH).N(CO.C_4H_9).C_6H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 83° (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3658).

Palmitylphenylisothioharnstoff $C_{23}H_{38}ON_2S = C_6H_5.N:C(SH).NH.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Palmitylrhodanid und Anilin in Benzol (DIXON, *Soc.* **69**, 1595). — Haarfeine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 62—63°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol.

a-Methyl-a-Phenyl-b-Palmitylthioharnstoff $C_{24}H_{40}ON_2S = C_6H_5.N(CH_3).CS.NH.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus $C_{15}H_{31}.CO.SCN$ und Methylanilin (D., *Soc.* **69**, 1597). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 59—60°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

***Phenylthioallophansäureäthylester und Isophenylthioallophansäureäthylester** (*S. 398*). *Die im Hptw. S. 398, Z. 18—21 v. o. als*

**Phenylthioallophansäureäthylester* $C_{10}H_{12}O_2N_2S$ *beschriebene, nicht analysirte Verbindung ist vielleicht* $C_6H_5.NH.CS.NH_2 + CClO_2.C_2H_5$(?)

*Der als *Isophenylthioallophansäureäthylester* $C_{10}H_{12}O_2N_2S$ (*S. 398, Z. 22—26 v. o.*) *aufgeführten Verbindung kommt die Constitution*: $C_6H_5.NH.CS.NH.CO_2.C_2H_5$ *zu.* *B.* Aus Carboxyäthylthiocarbimid $C_2H_5O.CO.N.CS$ (dargestellt aus Chlorameisensäureester und Rhodanblei, in Gegenwart von Toluol) und Anilin + Benzol (DORAN, *Soc.* **69**, 326). — Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Phenylmethylthioharnstoffcyanid $C_9H_9N_3S = C_6H_5.N(CH_3).CS.NH.CN$. *B.* Aus Methylphenyldithio-c-Methylalduret (S. 199), gelöst in alkoholischer Kalilauge, und Benzylchlorid (FROMM, *B.* **28**, 1307). Die filtrirte Lösung wird eingedampft und der Rückstand erst mit Dampf, dann mit Eiswasser behandelt. — Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 210°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien.

c-Methyl-c-Phenylthiobiuret $C_9H_{11}ON_3S = CH_3.N(C_6H_5).CO.NH.CS.NH_2$. Prismen. Schmelzp.: 166—167° (corr.) (DIXON, *Soc.* **75**, 403).

ac-Dimethyl-c-Phenylthiobiuret $C_{10}H_{13}ON_3S = (CH_3)(C_6H_5)N.CO.NH.CS.NH.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 90—91° (corr.) (D.).

c-Aethyl-c-Phenylthiobiuret $C_{10}H_{13}ON_3S = C_2H_5.N(C_6H_5).CO.NH.CS.NH_2$. Schmelzp.: 147—148° (corr.) (D.).

cc-Diphenylthiobiuret $C_{14}H_{13}ON_3S = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.NH_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurerhodanid (S. 188) und alkoholischem Ammoniak (D.). — Prismen. Schmelzpunkt: 183° (corr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, leicht in verdünntem Kali.

c-Methyl-ac-Diphenylthiobiuret $C_{15}H_{15}ON_3S = (CH_3)(C_6H_5).N.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Methylphenylcarbamidsäurerhodanid und Anilin in Benzol (D.). — Nadeln. Schmelzp.: 158—159° (corr.).

a-Methyl-cc-Diphenylthiobiuret $C_{15}H_{15}ON_3S = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.NH.CH_3$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurerhodanid und Methylamin (D.). — Nadeln. Schmelzp.: 170° bis 171° (corr.).

c-Aethyl-ac-Diphenylthiobiuret $C_{16}H_{17}ON_3S = (C_2H_5)(C_6H_5)N.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$. Prismen. Schmelzp.: 106—107° (corr.) (D.).

a-Aethyl-cc-Diphenylthiobiuret $C_{16}H_{17}ON_3S = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.NH.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 137—138° (corr.) (D.).

acc-Triphenylthiobiuret $C_{20}H_{17}ON_3S = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurerhodanid in Cumollösung mit Anilin (Dixon). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 163—163,5° (corr.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, schwer in CS_2, ziemlich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Benzol und Chloroform.

Triphenylthiobiuret $C_{20}H_{17}ON_3S$. *B.* Beim Kochen von Thiodimethylbiazsulfolidon, Thiodiäthylbiazsulfolidon (Spl. Bd. I, S. 723—724) oder Thiodiphenylbiazsulfolidon (S. 193) mit Anilin (Freund, Astrand, Bachrach, *A.* **285**, 172, 188). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234° (Fr., A.); 231—232° (Fr., B.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$.

N-Methylphenylcarbamylthiohydantoïn $C_{11}H_{11}O_2N_3S = CH_3.N(C_6H_5).CO.N:C<\begin{matrix}S-CH_2\\ NH.CO\end{matrix}$. *B.* Durch Schmelzen von c-Methyl-c-Phenylthiobiuret (S. 198) und Chloressigsäure (Dixon, *Soc.* **75**, 403). — Gelbliches, sandiges Pulver. Schmelzp.: 199—200° (corr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

N-Aethylphenylcarbamylthiohydantoïn $C_{12}H_{13}O_2N_3S = C_2H_5.N(C_6H_5).CO.N:C<\begin{matrix}S-CH_2\\ NH.CO\end{matrix}$. Schwach gelbes, sandiges Pulver. Schmelzp.: 184—185° (corr.) (D.).

N-Diphenylcarbamylthiohydantoïn $C_{16}H_{13}O_2N_3S = (C_6H_5)_2N.CO.N:C<\begin{matrix}S-CH_2\\ NH.CO\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von cc-Diphenylthiobiuret (S. 198) mit Chloressigsäure (Dixon). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 184—185° (corr.).

* **Phenyldithiobiuret** $C_8H_9N_3S_2 = C_6H_5.NH.CS.NH.CS.NH_2$ (*S. 399*). Mit Benzylchlorid + alkoholischer Natronlauge entstehen NaCl, Benzylsulfid und Phenyl-ψ-Benzylthioharnstoffcyanid $C_{15}H_{13}N_3S$ (Spl. zu Bd. II. S. 1054). Durch Einwirkung von Chloraceton entsteht Phenyl-Methyliminothiazolinthioharnstoff $C_{11}H_{11}N_3S_2$ (Spl. zu Bd. IV, S. 520) (Fromm, Philippe, *B.* **32**, 840).

Methylphenyldithiobiuret $C_9H_{11}N_3S_2 = C_6H_5.N(CH_3).CS.NH.CS.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen auf 110° von 2 Thln. Methylanilin mit 1 Thl. Persulfocyansäure (Spl. Bd. I, S. 725) (Fromm, Junius, *B.* **28**, 1099). Man wäscht die abgesogenen Krystalle mit verdünnter Salzsäure, dann mit kochendem Alkohol, löst sie in verdünnter Natronlauge und fällt die abfiltrirte Lösung durch Salzsäure. — Federförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Alkalien. Bei der Oxydation entsteht Methylphenylthiuret (S. 200). Mit Salzsäuregas und Aceton entsteht α-Methylphenyldithiodi-C-Methylketuret (s. u.), und analog mit Salzsäuregas und Acetaldehyd α-Phenylmethyldithio-C-Methylalduret (s. u.). Mit Benzylmercaptan + Salzsäuregas entsteht Trithioallophansäurebenzylester (Spl. zu Bd. II, S. 1054).

Acetylphenyldithiobiuret $C_{10}H_{11}ON_3S_2$. *B.* Aus Phenyldithiobiuret (s. o.) und Essigsäureanhydrid neben der Diacetylverbindung (s. u.); man krystallisirt aus Alkohol um, worin die Monoacetylverbindung schwerer löslich ist (Fr., Philippe, *B.* **32**, 847). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°.

Diacetylphenyldithiobiuret $C_{12}H_{13}O_2N_3S_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 193° (Fr., Ph., *B.* **32**, 848).

α-Methylphenyldithio-C-Methylalduret, α-Methylphenyl-bc-1,1-Aethandithiobiurimin $C_{11}H_{13}N_3S_2 = C_6H_5.N(CH_3).CS.N.C(SH):N.$ (└ $CH(CH_3)$ ┘) *B.* Beim Einleiten unter Kühlung von Salzsäuregas in das Gemisch aus 1 Thl. Methylphenyldithiobiuret (s. o.) und 2 Thln. Acetaldehyd (Fr., Junius, *B.* **28**, 1108). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, sehr wenig löslich in heissem Alkohol. Mit Benzylchlorid + alkoholischer Kalilauge entsteht Methylphenylthioharnstoffcyanid $C_9H_9N_3S$ (S. 198).

α-Methylphenyldithiodi-C-Methylketuret, α-Methylphenyl-bc-2,2-Propandithiobiurimin $C_{12}H_{15}N_3S_2 = C_6H_5.N(CH_3).CS.N.C(SH):N.$ (└ $C(CH_3)_2$ ┘) *B.* Bei $^3/_4$-stdg. Einleiten

von Salzsäuregas in das Gemisch aus 1 Thl. Methylphenyldithiobiuret und (über 2 Mol.-Gew.) Aceton (Fr., J., *B.* **28**, 1107). Man übersättigt das Product mit Soda. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren, leicht löslich in heissem Alkohol.

α-Phenyldithiodi-C-Methylketuretcarbonsäure $C_{12}H_{13}O_2N_3S_2$ = C_6H_5.N:C(SH).N.C(SH):N über HO.CO.CH_2.C.CH_3. *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) mit Kalilauge (Fr., Ph., *B.* **32**, 845). — Feine, weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214—216°. Schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{14}H_{17}O_2N_3S_2$ = C_6H_5.N:C(SH).N.C(SH):N über C_2H_5.O.CO.CH_2.C.CH_3. *B.* 10 g Phenyldithiobiuret (S. 199) und 20 g Acetessigester werden mit Chlorwasserstoffgas behandelt, worauf man die Masse mit Wasser und Sodalösung schüttelt (Fr., Ph., *B.* **32**, 844). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 219—220°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

α-Phenyldithiodi-C-Methylketuretcarbonessigsäureanhydrid $C_{14}H_{15}O_3N_3S_2$ = C_6H_5.NH.CS.N.CS.NH über CH_3.CO.O.CO.CH_2.C.CH_3. *B.* Phenyldithiodi-C-Methylketuretcarbonsäure (s. o.) wird mit Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erhitzt und stehen gelassen. Man reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen in Aceton und Fällen mit Ligroïn (Fr., Ph.). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Alkohol und Aether. Durch NaOH wird schon in der Kälte Essigsäure abgespalten.

***Thiuret, Phenylthiuret** $C_8H_7N_3S_2$ = C_6H_5.N:C<(NH.C:NH)(S—S) (*S. 401*). *B.* {. . . . (Fromm, ...)}; D.R.P. 68697; *Frdl.* III, 991). — Borat. Schmelzp.: 144°. — Salicylat. Schmelzp: 76°. — o-Kresotinat. Schmelzp.: 75°. — p-Phenolsulfonat. Schmelzp.: 215—216°.

Methylphenylthiuret $C_9H_9N_3S_2$ = C_6H_5.N(CH_3).C:N.C:NH (S S). *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Methylphenyldithiobiuret (S. 199) mit Jod (Fr., J., *B.* **28**, 1100). Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Methylphenyldithiobiuret mit $FeCl_3$ und verdünnter Salzsäure (Fr., J.). — Bei der Destillation des Hydrochlorids mit conc. Kalilauge werden Ammoniak und Methylanilin abgespalten. — $C_9H_9N_3S_2$.HCl. Blättchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 232°. — $C_9H_9N_3S_2$.HBr. Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Schwer löslich in Wasser. — $C_9H_9N_3S_2$.HJ. Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

Aethylendiphenylisodithiobiuret (CH_2.S)(CH_2.N)>N(C_6H_5).CS.NH.C_6H_5 *s. S. 195.*

Succinylphenylthioharnstoff $C_{18}H_{18}O_2N_4S_2$ = (—CH_2.CO.NH.CS.NH.C_6H_5)$_2$. *B.* Beim Vermischen der Benzollösungen von rohem Succinylthiocarbimid (Spl. Bd. I, S. 772) und Anilin (Dixon, Doran, *Soc.* **67**, 566). — Seideglänzende Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 210—210,5° (corr., unter Aufschäumen). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Chloroform, leichter in kochendem Aceton. Wird durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge zerlegt in Bernsteinsäure und Phenylthioharnstoff (S. 194).

a-Succinyl-bb-Methylphenylthioharnstoff $C_{20}H_{22}O_2N_4S_2$ = [—CH_2.CO.NH.CS.N(CH_3)(C_6H_5)]$_2$. *B.* Aus Succinylthiocarbimid und Methylanilin (D., D., *Soc.* **67**, 570). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139° (corr.). Unlöslich in CS_2 und Aether, schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

Phenylirte Thioharnstoffderivate mit Säureresten. *Als Derivate mit Säureresten können die Phenylthiohydantoïnsäuren, wie C_6H_5.NH.C(:NH).S.CH_2.CO_2H und C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.CO_2H, sowie ihre Anhydride und ähnliche Verbindungen aufgefasst werden, welche im Hptw. Bd. II, S. 403—405 und Spl. Bd. II, S. 203—205 behandelt sind.*

3-Phenyl-2-Imino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin $C_{10}H_{10}ON_2S$ = C_6H_5.N<(CO—CH_2)(C(:NH).S)>CH_2. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenylthioharnstoff mit 1 Mol.-Gew. β-Jodpropionsäure (Spl. Bd. I, S. 179) und 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (Langlet, Privatmittheilung). Beim Aufkochen von Phenylcyanamid

(S. 239) mit β-Thiomilchsäure (Spl. Bd. I, S. 458) (L.). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Anilin abgespalten, aber kein Ammoniak. — $C_{10}H_{10}ON_2S.HCl$. Tafeln aus Eisessig. — $(C_{10}H_{10}ON_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangefarbene Krystalle. — $C_{10}H_{10}ON_2S.HJ$. Nadeln aus Eisessig. — $C_{10}H_{10}ON_2S.HNO_3$. Nädelchen. — $C_{10}H_{10}ON_2S.H_2SO_4$. Wasserklare Tafeln.

Säure $C_{10}H_{12}O_2N_2S + \frac{1}{2}H_2O = NH(C_6H_5).C(:NH).S.CH_2.CH_2.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von salzsaurem Phenyliminoacitetrahydroazthin (s. o.) mit Wasser (L.). Man neutralisirt mit Natron. — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 125°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

3-Phenyl-2-Phenylimino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin $C_{16}H_{14}ON_2S = C_6H_5.N:C<\begin{smallmatrix}N(C_6H_5).CO \\ S \quad\quad CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Beim Kochen von ab-Diphenylthioharnstoff mit β-Jodpropionsäure und Essigsäureanhydrid (L.). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Alkohol.

***4-Phenylthiosemicarbazid** $C_7H_9N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.NH_2$ (*S. 401, Z. 8 v. u.*). *B.* Beim allmählichen Versetzen einer eiskalten alkoholischen Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) Hydrazinhydrat mit (1 Mol.-Gew.) Phenylsenföl (S. 193) gelöst in Alkohol ({PULVERMACHER, *B.* **26**, 2812;} **27**, 615). Durch 4-stdg. Kochen von 10 g Thiocarbanilid (S. 197) mit 5 g 50%iger wässeriger Hydrazinhydratlösung und 50 ccm Alkohol (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1061). — Blättchen oder sechsseitige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Aether, Ligroïn, Alkalien und verdünnten Säuren. Beim Kochen mit Natron entsteht $NC.C_6H_5$ (S. 169). Beim Kochen mit Eisessig entsteht Hydrazindicarbonthiophenylamid (s. u.). Beim Erhitzen mit Ameisensäure entsteht Phenyliminothiobiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1103). Acetylchlorid erzeugt Phenyliminomethylthiobiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1107).

***Hydrazindicarbonthiophenylamid** $C_{14}H_{14}N_4S_2 = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$ (*S. 401*). *B.* Beim Kochen von Phenylthiosemicarbazid (s. o.) mit Essigsäure (PULVERMACHER, *B.* **27**, 616). — Schmelzp.: 240° (P.). Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen Anilin und 1-Phenyldithiourazol (S. 202).

***Methylphenylthiosemicarbazid** $C_8H_{11}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CH_3 = C_6H_5.N:C(SH).NH.NH.CH_3$ (*S. 402*). Beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf etwa 100° entsteht eine Base $C_{15}H_{14}N_4S$. Dieselbe Base entsteht beim Erhitzen des Hydrochlorids für sich auf 120° (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2921). — $C_8H_{11}N_3S.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: gegen 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Salzsäure. Zerfällt beim Schmelzen in H_2S und die Hydrochloride von Methylhydrazin und der Base $C_{15}H_{14}N_4S$.

Methyläther $C_9H_{13}N_3S = C_8H_{10}N_3.S.CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei mehrstündigem Stehen von Methylphenylthiosemicarbazid, gelöst in Chloroform, mit CH_3J (M., S., *B.* **29**, 2923). Die freie Base zerfällt alsbald unter Abspaltung von Methylmercaptan. — $C_9H_{13}N_3S.HJ$. Krystalle. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether.

Thiocarbanilaminodiphenylguanidin $C_{20}H_{19}N_5S = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$. *B.* Aus Aminodiphenylguanidin (S. 161) und Phenylsenföl (S. 193) in wenig Alkohol (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1066). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Krystallbenzolhaltige Nädelchen aus Benzol, die gegen 90° schmelzen.

Acetalylphenylthiosemicarbazid $C_6H_5.NH.CS.N_2H_2.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 444 und Spl. dazu.*

Heptylphenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{23}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CH(CH_2.CH_2.CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Heptylhydrazin (KIJNER, *Ж.* **31**, 878; *C.* **1900** I, 653). — Nadeln (aus Benzol). Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

sec-Oktylphenylthiosemicarbazid $C_{15}H_{25}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CH(CH_3).C_6H_{13}$. *B.* Aus Phenylsenföl und Oktylhydrazin (K., *Ж.* **31**, 881; *C.* **1900** I, 653). — Nadeln (aus Eisessig) vom Schmelzp.: 116°.

Methylcyclohexyl-Phenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{21}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.C_6H_{10}.CH_3$. *B.* Aus Phenylsenföl und Methylcyclohexylhydrazin $C_6H_{10}(CH_3)^1(NH.NH_2)^3$, welches aus 1-Methyl-3-Aminocyclohexan (Hptw. Bd. IV, S. 30) durch folgeweise Bromirung, Behandlung mit Ag_2O und Zersetzung mit Salzsäure erhalten wird (K., *Ж.* **31**, 884; *C.* **1900** I, 653). — Rhombische Tafeln vom Schmelzp.: 137—138°.

Carbonylderivate $C_9H_9ON_3S$ des Methylphenylthiosemicarbazids $C_6H_5.N:C(SH).NH.NH.CH_3$. a) ***Verbindung*** $C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}C(SH):N \\ CO \quad N.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Methylphenylthiosemicarbazid in $COCl_2$, welches in überschüssigem Toluol gelöst ist (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2924). — Krystalle (aus siedendem Wasser).

Schmelzp.: 163°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, reichlich in Fuselöl. Geht beim Schmelzen in die isomere, bei 212° schmelzende Verbindung (s. u. sub b) über. Dieselbe Umwandlung findet auch durch längeres Erhitzen auf 140° statt. Mit Jod + Alkali entsteht ein amorphes Disulfid. — Silbersalz. Amorpher, sehr unbeständiger Niederschlag.

Methyläther $C_{10}H_{11}ON_3S = C_9H_8ON_3.S.CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen (im Rohr auf 100°) des Carbonylderivats $C_9H_9ON_3S$ mit CH_3J und Holzgeist entstehen die Hydrojodide $C_{10}H_{11}ON_3S.HJ$ und $(C_{10}H_{11}ON_3S)_2.HJ$ (M., S., *B.* **29**, 2925). Man fällt durch Aether und kocht den Niederschlag mit $CHCl_3$, in welchem das Salz $C_{10}H_{11}ON_3S.HJ$ unlöslich ist. Die freie Base zerfällt sofort unter Abspaltung von Methylmercaptan. — $C_{10}H_{11}ON_3S.HJ$. Kryställchen. Schmelzp.: 120°. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht das Salz $(C_{10}H_{11}ON_3S)_2.HJ$. — $(C_{10}H_{11}ON_3S)_2.HJ$. Kryställchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Wasser und heissem $CHCl_3$.

b) ***Verbindung*** $C_6H_5.N<^{CS.NH}_{CO.N.CH_3}$ (mit Bindung zwischen NH und N). *B.* Beim Schmelzen des Carbonylderivats $C_9H_9ON_3S$ (Schmelzp.: 163°) (s. sub a) (M., S., *B.* **29**, 2924). Entsteht auch bei längerem Erhitzen jener Verbindung auf 140° (M., S.). — Krystalle. Schmelzp.: 212°. Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w. Verhält sich wie eine Säure. Wird durch Jod (+ Alkali) nicht verändert. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht eine Verbindung $C_9H_9O_2N_3$. — $Ag.C_9H_8ON_3S$. Krystallinischer, beständiger Niederschlag. — $5(C_9H_9ON_3S).2PtCl_4$. Rother, krystallinischer Niederschlag.

Thiocarbonylderivat des 4-Phenylthiosemicarbazids, 1-Phenyldithiourazol $C_8H_7N_3S_2 = C_6H_5.N<^{CS.NH}_{CS.NH}$. *B.* Entsteht neben Anilin bei kurzem Erwärmen von Hydrazindicarbonthiophenylamid (S. 201) mit Salzsäure (D: 1,19) (Freund, Imgart, *B.* **28**, 955). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 219°. Leicht löslich in Alkohol. Bei der Oxydation entsteht eine Verbindung $C_8H_5N_3S_2$ (s. u.).

Acetylderivat $C_{10}H_9ON_3S_2 = C_8H_6(C_2H_3O)N_3S_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° von 1-Phenyldithiourazol mit Essigsäureanhydrid (F., I.). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 252°. Leicht löslich in heissem Alkohol. Bei der Oxydation entstehen eine Verbindung $C_{20}H_{16}O_2N_6S_4$ (s. u.) und Anilin.

Diacetylderivat $C_{12}H_{11}O_2N_3S_2 = C_8H_5(C_2H_3O)_2N_3S_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen auf 100° von 1-Phenyldithiourazol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (F., I.). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 176°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

Verbindung $C_8H_5N_3S_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyldithiourazol mit H_2O_2 (F., I., *B.* **28**, 956). — Rothgelbe Täfelchen Schmelzp.: 240°. Fast unlöslich in Alkohol u. s. w.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_2N_6S_4$. *B.* Bei der Oxydation von Acetyl-1-Phenyldithiourazol (F., I., *B.* **28**, 957). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 208°. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol. Mit Zink + Salzsäure entsteht Acetyl-1-Phenyldithiourazol.

Phenylthioaminohydantoïnsäure $C_9H_{11}O_2N_3S = C_6H_5.NH.CS.N(NH_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Hydrazinoessigsäure (Spl. Bd. I, S. 674) und Phenylsenföl (S. 193) in verdünnter alkoholischer Lösung (W. Traube, Hoffa, *B.* **31**, 168). — Nadeln. Schmelzp.: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 103° in Phenylthioaminohydantoïn (s. u.) über. Liefert mit Benzaldehyd ein Condensationsproduct vom Schmelzp.: 245°. — Kaliumsalz. Schmelzp.: 190°. Aeusserst leicht löslich in Wasser.

Phenylthioaminohydantoïn $C_9H_9ON_3S = \begin{matrix} CH_2.N.NH_2 \\ | \quad\quad >CS \\ CO \quad N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylthioaminohydantoïnsäure mit Wasser auf 103° (T., H., *B.* **31**, 169). — Schmelzpunkt: 165°.

* **Phenyloxythioharnstoff** $C_7H_8ON_2S$ (*S. 402*) ist vielleicht besser: $C_6H_5.NH.C(SH):N.OH$ zu formuliren (Kjellin, Kuylenstjerna, *A.* **298**, 118).

S. 402, Z. 28 v. o. „vor Kall, A. **263**, *261“ ist einzuschalten: „E. Fischer, B.* **22**, *1935“.*

Phenyldiacetonhydroxylaminthioharnstoff $C_{13}H_{18}O_2N_2S = (CH_3)_2C[N(OH).CS.NH.C_6H_5].CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Diacetonhydroxylamin (Spl. Bd. I, S. 552) und Phenylsenföl (S. 193) (Harries, Jablonski, *B.* **31**, 1378). — Krystalle. Schmelzp.: 110—112°. Schwer löslich. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Wird von siedender Natronlauge gespalten. Reducirt Fehling'sche Lösung schon bei gelindem Erwärmen.

* **Glykolsäureanilid** $C_8H_9O_2N = OH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 402*). *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf 100° von 5,8 g Glykolid mit 9,3 g Anilin (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 49). — Rhomboëder (aus Wasser). Schmelzp.: 97°. Liefert mit PCl_5 $\alpha\gamma$-Dichlor-β-Anilacetessigsäureanilidchlorid $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$ (S. 206). Mit $POCl_3$ (+ PCl_5) entsteht Chloracetanilid; mit wenig $POCl_3$ Phosphorsäuretriglykolsäureanilidester (s. u.). Mit (5 Mol.-Gew.) PCl_5 (+ Benzol) entsteht Oxanilid (S. 208).

Phosphorsäuretriglykolsäureanilid-Ester $C_{24}H_{24}O_7N_3P = (C_6H_5.NH.CO.CH_2.O)_3PO$. *B.* Entsteht neben Chloracetanilid, aus Glykolsäureanilid (s. o.) und wenig $POCl_3$ (B., W., *A.* **279**, 57). Bei 12-stdg. Stehen eines mit $CHCl_3$ übergossenen Gemenges von (1 Mol.-Gew.) Glykolsäureanilid und (2 Mol.-Gew.) PCl_5 (B., W.). Bei allmählichem Eintragen von (2 Mol.-Gew.) PCl_5 in (1 Mol.-Gew.) Glykolsäureanilid, gelöst in Benzol. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig.

Methoxyacetanilid $C_9H_{11}O_2N = CH_3.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylisocyanat oder von Anilin auf Methoxylessigsäure (Lambling, *Bl.* [3] **17**, 357). — Nadeln. Schmelzp.: 58°. Löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Aethoxyacetanilid $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Gelbes Oel. Kp_{35}: 185° (L., *Bl.* [3] **17**, 359).

* **Diphenylhydantoïn** $C_{15}H_{12}O_2N_2 = CO<\begin{matrix}N(C_6H_5).CH_2\\ \vdots \\ N(C_6H_5).CO\end{matrix}$ (*S. 402*). *B.* Durch wiederholtes Umkrystallisiren von Anilinoformyl-Anilinoessigsäureäthylester (S. 226) aus Alkohol (Hentschel, *B.* **31**, 509).

S. 402, Z. 23/22 v. u. statt: „Phenylacetanilid" lies: „Phenylaminoacetanilid".
S. 402, Z. 21 v. u. statt: „4,5 g $COCl_2$, gelöst in Benzol" lies: „4,5 g einer 50%igen Lösung von $COCl_2$ in Benzol".

Thioglykolsäureanilid $C_8H_9ONS = HS.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Carbaminylthioglykolsäureanilid (s. u.) durch Kochen mit Wasser in einer Atmosphäre von H_2S (Rizzo, *G.* **28** I, 360). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 106—107°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

Methylthioglykolsäureanilid $C_9H_{11}ONS = CH_3.S.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Carbaminylthioglykolsäureanilid (s. u.) oder Thioglykolsäureanilid (s. o.) durch Jodmethyl und Natriummethylat (R., *G.* **28** I, 363). — Nadeln (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 80°; oder Schüppchen, Schmelzp.: 76°.

* **Säuren** $C_9H_{10}O_2N_2S$ (*S. 402—403*). a) *Die im Hptw. an dieser Stelle als Phenyliminocarbaminthioglykolsäure aufgeführte Verbindung von Jäger, J. pr.* [2] ***16**, 17 ist als* ***Carbaminylthioglykolsäureanilid*** $NH_2.CO.S.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ *erkannt worden.* Entwickelt mit Natronlauge Ammoniak. Unlöslich in Ammoniak und Na_2CO_3, löst sich in Wasser unter Zersetzung in Ammoniak, CO_2 und Thioglykolsäureanilid (s. o.). Wird durch 20%ige Schwefelsäure *nicht in Phenylharnstoff und Thioglykolsäure*, sondern in Ammoniak, CO_2, Thioglykolsäure und Anilin neben wenig Senfölessigsäure zersetzt. Bildet mit Anilin Diphenylharnstoff (R., *G.* **28** I, 356, 364).

b) * ***o-Phenylthiohydantoïnsäure*** $C_6H_5.NH.C(:NH).S.CH_2.CO_2H$ (*S. 403*). *B.* Aus Phenylthioharnstoff (S. 194) und chloressigsaurem Ammonium (R., *G.* **28** II, 68). — Bildet mit Wasser bei 150° Phenylthiohydantoïn (s. u.). Wird durch Benzoylchlorid und Natronlauge zersetzt unter Bildung von Benzoylphenylcyanamid.

* **Phenylthiohydantoïn** $C_9H_8ON_2S$ (*S. 403*) soll nach Dixon, *Soc.* **71**, 625 die Constitution $\begin{matrix}C_6H_5.N:C.S.CH_2\\ \vdots \\ NH\end{matrix}\!\!>CO$ besitzen. *B.* Aus Phenylthiohydantoïnsäure (s. o.) durch Erhitzen mit Wasser auf 150° oder aus Phenylthioharnstoff durch Einwirkung von Chloressigester oder Chloracetamid in alkalisch-alkoholischer Lösung (R., *G.* **28** II, 68). Durch Erhitzen einer Lösung von Rhodanacetanilid (S. 171) (Frerichs, Beckurts, *Ar.* **238**, 615; vgl. R., *G.* **28** I, 356).

Methylphenylthiohydantoïn $C_{10}H_{10}ON_2S = \begin{matrix}CH_2.S\\ \vdots \\ CO.N\end{matrix}\!\!>C.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Chloracetylthiocarbimid und Methylanilin, sowie durch Erhitzung von a,a-Methylphenylthioharnstoff in Alkohol mit Monochloressigsäureäther (Dixon, *Soc.* **71**, 629). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 129—130° (corr.). Wird durch Kochen mit Aetzkali oder Barytwasser in Ammoniak, Methylanilin und Thioglykolsäure gespalten.

Aethylphenylthiohydantoïn $C_{11}H_{12}ON_2S$. *B.* Durch Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und a b Aethylphenylthioharnstoff in alkoholischer Lösung (Andreasch, *C.* **1899** II, 805; vgl. *B.* **31**, 137). — Gelbliches Oel.

* Thiodiglykolsäureanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5.NH.CO.CH_2.S.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 403*). *B.* Aus Chloracetanilid und Kaliumsulfhydrat bezw. Ammoniumsulfhydrat oder Ammoniumthiocarbamat oder Xanthogenamid (Rizzo, *G.* **28** I, 361, 367; Grothe, *Ar.* **238**, 601). — Schmelzp.: 165° (R.); 169° (G.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Sulfondiessigsäureanilid (s. u.).

Dithiodiglykolsäureanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2 = C_6H_5.NH.CO.CH_2.S.S.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Carbaminylthioglykolsäureanilid (S. 203) durch Kochen mit Wasser in Gegenwart von Luft (R., *G.* **28** I, 361). — Schmelzp.: 160—161°.

Sulfondiessigsäuredianilid $C_{16}H_{16}O_4N_2S = (C_6H_5.NH.CO.CH_2)_2.SO_2$. *B.* Durch Oxydation von Thiodiglykolsäureanilid (s. o.) mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (G., *Ar.* **238**, 605). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 225° unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

Thiodiglykolsäurebismethylanilid $C_{18}H_{20}O_2N_2S = [C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_2]_2S$. Monokline Säulen. Schmelzp.: 115° (G., *Ar.* **238**, 603).

Sulfondiessigsäurebismethylanilid $C_{18}H_{20}O_4N_2S = [C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_2]_2SO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 152° (G., *Ar.* **238**, 607).

* **Milchsäureanilid** $C_9H_{11}O_2N = CH_3.CH(OH).CO.NH.C_6H_5$ (*S. 404*). *B.* Beim Erhitzen von Lactid (Spl. Bd. I, S. 222) mit Anilin (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 73). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetanilid. Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 ein Chlorid $C_{15}H_{18}O_2N_2Cl_2$ (Nadeln; Schmelzp.: 79—82°, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn), das beim Erwärmen mit Wasser in Anilin, Salzsäure und Brenztraubensäureanilid (S. 205) zerfällt. Mit PCl_5 (+ Benzol) entsteht α-Chlorpropionsäureanilid (S. 176). Mit $POCl_3$ (+ PCl_5) entsteht Phosphorsäuretrimilchsäureanilidester (s. u.).

Milchsäuremethylanilid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3.CH(OH).CO.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Lactid mit Methylanilin (S. 145) (B., W., *A.* **279**, 94). Durch 5—10-stdg. Erhitzen von Methylanilin mit Milchsäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 554) auf 180° (Goldenberg, Geromont & Co., D.R.P. 70 250; *Frdl.* **III**, 912). — Derbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 89° (G., G.). Monokline Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95—96° (B., W.). Leicht löslich in CS_2, Benzol, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in kaltem Ligroïn.

Aethylanilid $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3.CH(OH).CO.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Aethylanilin (S. 153) mit Lactid auf 170—180° (G., G., D.R.P. 70 250; *Frdl.* **III**, 912). — Derbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 83,5°. Leicht löslich in Benzol und Wasser.

Phosphorsäuretrimilchsäureanilid-Ester $C_{27}H_{30}O_7N_3P = [C_6H_5.NH.CO.CH(CH_3)O]_3.PO$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von (1 Mol.-Gew.) PCl_5 in 5 g Milchsäureanilid, gelöst in 45 g $POCl_3$ (B., W., *A.* **279**, 81). Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Ligroïn. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Wasser u. s. w.

C-Methyl-N-Aethylphenylthiohydantoïn $C_{12}H_{14}ON_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S.C:N.C_6H_5 \\ CO \quad N.C_2H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3.CH.S.C:N.C_2H_5 \\ CO-N(C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen ab-Aethylphenylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 392) und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) beim Erwärmen in alkoholischer Lösung (Andreasch, *C.* **1899** II, 805; *B.* **31**, 137). — Feine, weisse Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 101°.

C,N-Dimethylphenylthiohydantoïn $C_{11}H_{12}ON_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CO.N \end{matrix}\!>\!C.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus α-Brompropionylthiocarbimid — gewonnen aus α-Brompropionylbromid (Spl. Bd. I, S. 174) und Bleirhodanid und Methylanilin (Dixon, *Soc.* **71**, 635). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 129—130°.

α-Oxybuttersäureanilid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3.CH_2.CH(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 180° von (1 Mol.-Gew.) α-Oxybuttersäure (Spl. Bd. I, S. 224) mit (1 Mol.-Gew.) Anilin (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 104). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 90°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr wenig in CS_2 und Ligroïn.

C-Aethyl-N-Phenylthiohydantoïn $C_{11}H_{12}ON_2S = \begin{matrix} CH_3.CH_2.CH \quad S \\ CO.NH \end{matrix}\!>\!C:N.C_6H_5$. *B.* Analog dem C,N-Dimethylphenylthiohydantoïn (s. o.) (Dixon, *Soc.* **71**, 635). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 148—149° (corr.).

* **2-Oxy-2-Methylpropionsäureanilid**, α-Oxyisobuttersäureanilid $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C(OH).CO.NH.C_6H_5$ (*S. 404*). Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136° (B., W., *A.* **279**, 112). Unlöslich in Benzol. Mit PCl_5 entsteht α-Chlorisobuttersäure-

anilid (S. 177) und das Salz $C_{10}H_{13}O_2N.HCl$ (?). Nadeln. Schmelzp.: 113°. (Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.)

Phosphorsäuretrioxyisobuttersäureanilid-Ester $C_{30}H_{36}O_7N_3P = [C_6H_5.NH.CO.C(CH_3)_2O]_3.PO$. *B.* Man behandelt α-Oxyisobuttersäureanilid, gelöst in Chloroform + $POCl_3$, mit PCl_5 und kocht das Reactionsproduct mit Wasser (B., W., *A.* **279**, 114). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, CS_2 und kaltem Benzol.

α-Oxyisovaleranilid $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH.CH(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Bromisovaleranilid (25,7 g) (S. 177) in 100 ccm Alkohol und 5,6 g Aetzkali in 40 ccm Alkohol auf dem Wasserbade. Das Product wird im Vacuum fractionirt (B., *B.* **30**, 2320). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 133°. Kp_{40}: 175—200°. Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, CS_2 und Eisessig.

***Leucinphenylthiohydantoïn** $C_{13}H_{16}ON_2S$ (*S. 405, Z. 4 v. o.*). Schmelzp.: 178° (Röhmann, *B.* **31**, 2188).

***Anilinderivate der Säuren** $C_nH_{2n-2}O_3$ (*S. 405—406*). ***Brenztraubensäureanilid** $C_9H_9O_2N = CH_3.CO.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 405*). *B.* Man trägt allmählich $2^1/_2$ Mol.-Gew. PCl_5 in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Milchsäureanilid (S. 204) in 10 Thln. Benzol ein, erwärmt vorsichtig bis zur Lösung, neutralisirt mit wässeriger Sodalösung und lässt stehen (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 75). Die abfiltrirte Benzollösung wird mit $CaCl_2$ getrocknet, filtrirt und eingedampft. — Sublimirt unzersetzt. Geht mit Natriumamalgam (+ Alkohol) in die polymere Verbindung $(C_9H_9O_2N)_2$ (s. u.) über.

Polymere Verbindung $(C_9H_9O_2N)_2$. *B.* Aus Brenztraubensäureanilid, gelöst in Alkohol und Natriumamalgam (B., W., *A.* **279**, 78). — Dünne, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 209°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Aether, Chloroform, Benzol, CS_2 und Ligroïn. Leicht löslich in conc. Mineralsäuren, löslich in Alkalien. Geht beim Sublimiren in Brenztraubensäureanilid über. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

***Anilbrenztraubensäure** $C_9H_9O_2N = C_6H_5.N:C(CH_3).CO_2H$ (*S. 405*). *B.* Aus Anilin und Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) (Simon, *A. ch.* [7] **9**, 465). — Schmelzp: 127—128°. Schwer löslich in Benzol und Essigäther. Beim Kochen mit Wasser werden CO_2, Anilin und Aniluvitoninsäure (Hptw. Bd. IV, S. 353) gebildet. Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe (charakteristisch).

***4-Phenylamino-2-Phenyliminopentansäure** $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CH_2.C(:N.C_6H_5).CO_2H$ (= *der im Hptw. S. 405, Z. 26 v. o. als *Verbindung* $C_{17}H_{16}N_2O$ *aufgeführten Substanz*). *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Brenztraubensäure und Anilin in wasserfreiem Aether scheidet sich zunächst Anilbrenztraubensäure aus, im Filtrat davon beim Stehen die Verbindung $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (S., *A. ch.* [7] **9**, 468).

Säure $C_{18}H_{16}O_3N_2 = CH_3.C(:N.C_6H_5).CO.CH_2.C(:N.C_6H_5).CO_2H$? **Aethylester** $C_{20}H_{20}O_3N_2 = CH_3.C(:N.C_6H_5).CO.CH_2.C(:N.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$? *B.* Bei vorsichtigem Vermischen äquivalenter Mengen Brenztraubensäureäthylester und Anilin (S., *Bl.* [3] **13**, 478). — Krystalle. Schmelzp.: 146°. Unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in Aether.

Isoamylester $C_{23}H_{26}O_3N_2 = C_{18}H_{15}N_2O_3.C_5H_{11}$. *B.* Aus Brenztraubensäureisoamylester und Anilin (S.). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 126—127°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Allylester $C_{21}H_{20}O_3N_2 = C_{18}H_{15}N_2O_3.C_3H_5$. Schmelzp.: 136° (S.).

***Acetessiganilid** $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 405*). *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 40 g Acetessigsäureäthylester mit 28 g Anilin im Rohr auf 120—135° (Knorr, Reuter, *B.* **27**, 1169).

***Oxim** $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3.C(:NOH).CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 405*). *B.* Man schüttelt eine Lösung von 10,2 g Acetessiganilid in 25 ccm Alkohol mit einer genau neutralisirten Lösung von 60 g $NH_2OH.HCl$ in 20 g Wasser, fügt nach 5 Minuten 100 g Wasser hinzu und filtrirt rasch (K., R., *B.* **27**, 1169). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Eisessig oder Natron in Methylisoxazolon $C_4H_5O_2N$ und Anilin.

Acetylderivat des Oxims $C_{12}H_{14}O_3N_2 = CH_3.C(:NO.C_2H_3O)CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 96—97° (Schiff, *B.* **28**, 2731).

Methylphenyluracil $C_{11}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} CH_3.C:CH.CO \\ NH.CO.N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen des β-Phenylureïdocrotonsäureesters (S. 190) mit Kalilauge (Behrend, Meyer, *B.* **33**, 623; B., M., Buchholz, *A.* **314**, 209). — Sechsseitige, monokline Blättchen. Schmelzp.: 244—245°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Methylphenylthiouracil $C_{11}H_{10}ON_2S = \begin{matrix} CH_3.C : CH.CO \\ NH.CS.N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Iminoacetmalonthioanilsäureäthylester (S. 220) beim Erwärmen äquimolekularer Mengen β-Aminocrotonsäureesters (Spl. Bd. I, S. 663) und Phenylsenföls (B., M., B., *A.* **314**, 224). — Farblose, monokline Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 253—254°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Alkalien. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 170° entsteht Phenylmethyluracil (s. o.).

Oxim des α-Chloracetessigsäureanilids $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = CH_3.C(:NOH).CHCl.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von α-Chloracetessigester (Spl. Bd. I, S. 238) mit 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin unter Kühlung (Schiff, Viciani, *B.* **30**, 1159). — Farblose Krystalle aus Methylalkohol + Wasser. Schmelzp.: 112° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkoholen und Aceton, schwer in Wasser, sehr wenig in Aether und Benzol. — Die wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ eine beim Erwärmen verschwindende, intensive Blaufärbung. Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkali tritt heftiger Carbylamingeruch auf. Kalte, conc. Natronlauge erzeugt Methylchlorisoxazolon.

αγ-Dichlor-β-Anilacetessigsäureanilidchlorid $C_{16}H_{13}N_2Cl_3 = CH_2Cl.C(:NC_6H_5).CHCl.CCl:N.C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Glykolsäureanilid (S. 202) und 2 Mol.-Gew. gepulvertem PCl_5, unter Kühlung (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 50). Man lässt einige Tage Stehen, destillirt im Vacuum bei höchstens 50° und wäscht den Rückstand mit Aceton. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 209—212°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether u. s. w. Mit verdünnter Sodalösung in alkoholischer Lösung entsteht die Base $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$. Liefert mit Zink + Eisessig die Verbindung $C_{16}H_{15}N_2Cl$.

Base $C_{16}H_{12}N_2Cl_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N:C \quad CHCl \\ CHCl.C:N.C_6H_5 \end{matrix}$ (?) *B.* Beim Eintröpfeln von verdünnter Sodalösung in die heisse, alkoholische Lösung von αγ-Dichlor-β-Anilacetessigsäureanilidchlorid (B., W., *A.* **279**, 52). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 133—134°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Wird durch Mineralsäuren und Eisessig intensiv gelb gefärbt.

Base $C_{16}H_{15}N_2Cl = CH_2Cl.C(:N.C_6H_5).CH_2.CH:N.C_6H_5$ (?) *B.* Bei der Reduction von αγ-Dichlor-β-Anilacetessigsäureanilidchlorid mit Zinkstaub + Eisessig (B., W., *A.* **279**, 53). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°.

Methylphenylbromuracil $C_{11}H_9O_2N_2Br = \begin{matrix} CH_3.C:CBr.CO \\ NH.CO.N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Dibromoxyphenylmethyluracil (s. u.) mit Alkohol (Behrend, Meyer, Buchholz, *A.* **314**, 223). — Monokline Krystalle aus ziemlich viel Alkohol. Schmelzp.: 244—245° (unter Zersetzung). Vierseitige und sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 241—242°.

Dibromoxymethylphenyluracil $C_{11}H_{10}O_3N_2Br_2 = \begin{matrix} CH_3.C(OH).CBr_2.CO \\ NH \quad CO \quad N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Verreiben von Phenylmethyluracil mit Wasser und Brom (B., M., B., *A.* **314**, 222). — Amorph. Zersetzt sich gegen 190°. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Bromphenylmethyluracil.

Isonitrosoacetessiganilidoxim $C_{10}H_{11}O_3N_3 = CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CO.NH.C_6H_5$ s. Diisonitrosobutyranilid S. 177.

β-**Aminocrotonylanilid** (*S. 406, Z. 7 v. o.*) *und* β-**Methylaminocrotonylanilid** (*S. 406, Z. 11 v. o.*) *sind hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 371 und Spl. Bd. II, S. 178.*

*Anilide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ (*S. 406*).

S. 406, Z. 2 v. u. statt: „$C_{23}H_{15}N_4O_2$" lies: „$C_{23}H_{18}N_4O_2$".

Tetrinsäureanilid $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3.C\lessgtr\begin{matrix} C(NH.C_6H_5).CH_2 \\ CO \quad\quad O \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 10 Thln. Tetrinsäure (Spl. Bd. I, S. 254) mit 9 Thln. Anilin (Wolff, *A.* **288**, 21). — Feine Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Alkohol. Bei der Reduction mit Natrium (+ Holzgeist) entsteht β-Anilino-α-Methylbutyrolacton (S. 229).

Nitrosoderivat $C_{11}H_{10}O_3N_2 = CH_3.C\lessgtr\begin{matrix} C(N[NO]C_6H_5).CH_2 \\ CO \quad\quad O \end{matrix}$. Gelbe Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 103—104° unter Gasentwickelung (W.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

*Anilide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (*S. 407—416*). *Anilide (bezw. Toluidide u. s. w.) der symmetrisch dialkylirten, in zwei stereoisomeren Formen existirenden Bernsteinsäuren.*

Die fumaroïden Säuren werden in die zugehörigen fumaroïden Imide (Anile) verwandelt, wenn man sie mit der betreffenden Base kurz aufkocht oder wenn man die fumaroïden Anilsäuren über ihren Schmelzpunkt erhitzt. (Ausnahmen finden statt, wenn die betreffenden fumaroïden Anile besonders labil sind, wie z. B. bei der Diäthylbernsteinsäure). Digerirt man die fumaroïden Anilsäuren mit Acetylchlorid, so entstehen durch molekulare Umlagerung die maleinoïden Anile. Kochen mit Säuren führt die fumaroïden und maleinoïden Imide der Hauptsache nach in die entsprechenden fumaroïden und maleinoïden Dicarbonsäuren über; daneben können kleine Mengen der stereoisomeren Modificationen gebildet werden. Beim Kochen mit verdünnten wässerigen Alkalien (NaOH, KOH, Barytwasser), entstehen durch Aufspaltung regelmässig die zugehörigen Anilsäuren (Ausnahme: das p-Tolil der maleinoïden Dimethylbernsteinsäure). Alkoholisches Kali oder Natron spaltet gleichfalls die Anile zu Anilsäuren auf, wandelt aber mitunter gleichzeitig die fumaroïden Derivate zum grössesten Theil in maleinoïde Modificationen um, während die umgekehrte Umlagerung nur in geringem Betrage stattfindet. Dagegen werden die maleinoïden Anilsäuren durch Kochen mit starkem wässerigen Alkali regelmässig fast quantitativ in die isomeren fumaroïden Anilsäuren übergeführt, während diese bei gleicher Behandlung kaum verändert werden. Die Reaction verläuft bei den einzelnen Säuren mit ungleicher Leichtigkeit, es genügt mitunter schon Kochen mit verdünntem Alkali (AUWERS, *A.* **309**, 317).

*Oxanilsäure $C_8H_7O_3N = C_6H_5.NH.CO.CO_2H$ (*S. 407*). Glänzende, wasserfreie Nadeln aus Wasser. Schmelzp: 148—149° (v. PECHMANN, *B.* **30**, 2794). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 863,1 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch $K_2Cr_2O_7$ intensiv blauviolett gefärbt.

S. 407, Z. 29 v. o. statt: „B. 23, 182" lies: „B. 23, 1820".

*Aethylester $C_{10}H_{11}O_3N = C_8H_6NO_3(C_2H_5)$ (*S. 407*). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1191,2 Cal. (ST., *J. pr.* [2] **55**, 266).

Halbphenylimidooxalsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5.N:C(O.CH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Dichlorglykolsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 221) und Anilin in heissem Xylol; oder aus dem Dianilidooxalsäuremethylester (s. u.) durch kalte, verdünnte Salzsäure (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 11). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 111°. Addirt NH_3 zum Aminoanilidooxalsäuremethylester (s. u.).

Aminoanilidooxalsäuremethylester $C_{10}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.C(O.CH_3)(NH_2).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Halbphenylimidooxalester (s. o.) und Ammoniak in Aether (A., S., *A.* **306**, 24). — Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Aether. Wird durch Kali leicht gespalten.

Dianilidooxalsäuremethylester $C_{16}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5.NH)_2C(O.CH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Dichlorglykolsäuremethylester und 4 Mol.-Gew. Anilin in der Kälte (A., S., *A.* **306**, 8). — Zähes, gelbes Oel. Zersetzt sich im Vacuum bei 170°. — Dichlorhydrat $C_{16}H_{20}O_3N_2Cl_2$. Krystalle aus Alkohol durch Aether. Zersetzlich. — $C_{16}H_{20}O_3N_2PtCl_6$. Krystalle.

***2,4-Dinitrooxanilsäure** $C_8H_5O_7N_3 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.CO.CO_2H$ (*S. 409*). Durch Reduction mit $SnCl_2 + HCl$ entsteht m-Amino-$\alpha\beta$-Dioxychinoxalin (Spl. zu Bd. IV, S. 1156) (GALLINEK, D.R.P. 77 348; *Frdl.* **IV**, 1151).

***Phenyloxamid** $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.CO.NH_2$ (*S. 409*). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 937,5 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264).

Diphenyloxalamidinamid $C_{14}H_{13}ON_3 = (C_6H_5.NH)(C_6H_5.N:)C.CO.NH_2$. *B.* Aus Hydrocyancarbodiphenylimid (Hptw. Bd. II, S. 452) und Wasserstoffsuperoxyd (GEIGY & Co., D.R.P. 113 980; *C.* **1900** II, 929). — Gelbliche Krystallblättchen. Schmelzp.: 154—155°. Beim Eintragen in conc. Schwefelsäure entsteht α-Isatinanilid (Spl. zu Bd. II, S. 1610).

Diphenyloxalamidinthioamid $C_{14}H_{13}N_3S = (C_6H_5.NH)(C_6H_5.N:)C.CS.NH_2$. *B.* Aus Hydrocyancarbodiphenylimid (Hptw. Bd. II, S. 452) durch gelbes Schwefelammonium (G. & Co., D.R.P. 113 978; *C.* **1900** II, 928). — Aus Alkohol goldgelbe Prismen. Schmelzp.: 161—162°. Löslich in verdünnten Mineralsäuren und in heisser Natronlauge. Durch warme conc. Schwefelsäure entsteht α-Isatinanilid (Spl. zu Bd. II, S. 1610) (G. & Co., D.R.P. 113 980; *C.* **1900** II, 929). — Chlorhydrat. Gelbliche Prismen.

Phenyloxamidsäurerhodanid $C_9H_6O_2N_2S = C_6H_5.NH.CO.CO.NCS$. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von Oxanilsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 408) in Toluol mit Bleithiocyanat (DIXON, *Soc.* **75**, 409). Nur in Lösung untersucht. Die Lösung addirt Anilin und giebt mit Ammoniak Phenyloxamid.

a-Oxanilyl-b-Phenylthiocarbamid $C_{15}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5.NH.CO.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenyloxamidsäurerhodanid (s. o.) und Anilin (D., *Soc.* **75**, 410). — Nadeln, citronengelb. Schmelzp.: 172—173° (corr.). Ziemlich löslich in heissem Alkohol und Aceton, leichter in Benzol, sehr leicht in Chloroform.

Diphenyloxalsäureamidinnitril $C_6H_5.NH.C(:N.C_6H_5).CN$ *ist das* **Hydrocyancarbodiphenylimid**, *Hptw. Bd. II, S. 452 und Spl. dazu.*

Phenylhydroxyloxamid $C_8H_8O_3N_2$ = C_6H_5.NH.CO.CO.NH.OH. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 2 Mol.-Gew. Oxanilsäureäthylester (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem NH_3O (SCHIFF, MONSACCHI, *A.* 288, 317). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Acetylderivat $C_{10}H_{10}O_4N_2$ = $C_8H_7N_2O_3.C_2H_3O$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 182—183° (S., M.).

S. 409, Z. 20 v. u. statt: „Aethylphenyldithiooxanilid" lies: „Aethyldithiooxanilid".

*Diphenyloxamid $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (*S. 409*). a) ***ab(s)-Oxanilid*** C_6H_5.NH.CO.CO. NH.C_6H_5 (*S. 409*). *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von 1 Thl. Anilin mit 10 Thln. Oxaläther (Spl. Bd. I, S. 279) (R. MEYER, SEELIGER, *B.* 29, 2640). Aus (1 Mol.-Gew.) Glykolsäureanilid (S. 202), gelöst in Benzol, und (5 Mol.-Gew.) PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 59). Bei 6 Minuten langem Kochen von Glyoxim-N-Phenyläther (Spl. zu Bd. II, S. 453) mit Eisessig + Essigsäureanhydrid (v. PECHMANN, *B.* 30, 2463, 2878). — Schuppen aus Benzol. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1665,4 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 264). Giebt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Vinylidenoxanilid (s. u.) (v. P., *B.* 30, 2791). — Natriumsalz C_6H_5.NH.CO.CO.NNa. C_6H_5. Aus Oxanilid in Benzol durch Schütteln mit Natriumamalgam. Unlöslich in Benzol (WHEELER, *Am.* 23, 464).

Triphenyloxalsäureamidinamid $C_{20}H_{17}ON_3$ = C_6H_5.NH.CO.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5. *B.* Aus dem Imidchlorid des Oxanilsäureäthylesters (Hptw. Bd. II, S. 407, Z. 6 v. u.) durch Anilin (KLINGER, *A.* 184, 280; *B.* 8, 312). Aus Halborthooxalester (Hptw. Bd. I, S. 737, Z. 5 v. o.) bei 150—160° durch Anilin (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* 306, 18). Bildet sich auch neben Halbphenylimidooxalsäuremethylester (S. 207) aus Dichlorglykolsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 221) und Anilin. — Asymmetrische (HINTZE, HARTMANN), hellgelbe Würfel. Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in Anilin und Oxanilid.

*2,4-Tetranitrooxanilid $C_{14}H_8O_{10}N_6$ = $C_2O_2[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$ (*S. 410*). Liefert bei der Reduction mit Zinn + Salzsäure mm-Diamino-$\alpha\alpha$-Dibenzimidazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1232) (GALLINEK, D.R.P. 74058; *Frdl.* III, 35).

Acetyloxanilid $C_{16}H_{14}O_3N_2$ = C_6H_5.NH.CO.CO.N(CO.CH_3).C_6H_5. *B.* Bei 12-stdg. Kochen von 30 Thln. Oxanilid mit 100 Thln. Essigsäureanhydrid + 20 Thln. Natriumacetat (TASSINARI, *G.* 24 I, 447). — Krystallpulver. Schmelzp.: 197—198°. Sehr wenig löslich. Beim Erwärmen mit $^1/_{10}$-normaler Natronlauge entsteht Diphenyläthanamidin (S. 160).

Orthoessigsäurederivat des Oxanilids, Oxyäthylidenoxanilid $C_{16}H_{14}O_3N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.N(C_6H_5)}{CO.N(C_6H_5)}\!>\!C(OH).CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Glyoxim-N-Phenyläther (Spl. zu Bd. II, S. 453) mit Acetanhydrid (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* 33, 1299). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol und Aether, unlöslich in Wasser und Soda; löst sich in warmen Alkalien unter Bildung von Acetanilid und oxanilsaurem Salz. Säuren spalten in Oxanilid und Essigsäure. Durch Kochen mit Acetanhydrid + Natriumacetat entsteht Vinylidenoxanilid (s. u.). Diazomethan führt in Methoxyäthylidenoxanilid (s. u.) über.

Methoxyäthylidenoxanilid $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.N(C_6H_5)}{CO.N(C_6H_5)}\!>\!C(O.CH_3).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung ätherischer Diazomethanlösung (Spl. Bd. I, S. 843) auf Oxyäthylidenoxanilid bei 0—5° (v. P., A., *B.* 33, 1300). — Nadeln aus viel Alkohol. Schmelzp.: 223—224°. Schwer löslich. Liefert bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge Oxanilsäure, Anilin, Essigsäure und Methylalkohol. Durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure entsteht Oxanilid.

Vinylidenoxanilid (Methylendiphenyldiketotetrahydroglyoxalin) $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.N(C_6H_5)}{CO.N(C_6H_5)}\!>\!C:CH_2$. *B.* Bei 6—7-stdg. Kochen von Oxanilid mit der 10-fachen Menge Eisessig und dem gleichen Gewicht Natriumacetat (v. P., *B.* 30, 2792). Durch kurzes Kochen von Oxyäthylidenoxanilid (s. o.) mit Acetanhydrid + Natriumacetat (v. P., A., *B.* 33, 1300). Beim Kochen von Glyoxim-N-Phenyläther (Spl. zu Bd. II, S. 453) mit Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat) (v. P., *B.* 30, 2878). Aus den Dicarbonsäuren des Oxanilids (Hptw. Bd. II, S. 1253, 1265, 1272) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (v. P., A., *B.* 33, 616). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 208—210°. Schwer löslich, ausser in $CHCl_3$, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die durch $K_2Cr_2O_7$ nicht verändert wird. Wird von alkoholischer Salzsäure in Oxanilid und Essigsäure, von alkoholischem Kali in Oxalsäure und Diphenyläthanamidin (S. 160) zerlegt. Wird von

Brom in Bromvinylidenoxanilid übergeführt. Geht durch Reduction in neutraler Lösung in Aethylidenoxanilid (S. 235) über.

Bromvinylidenoxanilid $C_{16}H_{11}O_2N_2Br = \begin{matrix} CO.N(C_6H_5) \\ \vdots \\ CO.N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>C:CHBr$. *B.* Aus in $CHCl_3$ gelöstem Vinylidenoxanilid und Brom bei 0° (v. P., *B.* **30**, 2793). — Beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure entstehen Oxanilid und Bromessigsäure (v. P., A., *B.* **33**, 617). Blättchen aus Aceton + Wasser. Prismen aus viel Alkohol. Schmelzp.: 189°. Liefert mit alkoholischer Kalilauge hauptsächlich Oxanilid bezw. Anilin und Oxanilsäure.

Oxypropylidenoxanilid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = \begin{matrix} CO.N(C_6H_5) \\ \vdots \\ CO.N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>C(OH).C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Glyoxim-N-Phenyläther mit Propionsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) (v. P., A., *B.* **33**, 1301). — Prismen aus Chloroform + Ligroïn oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung entstehen Propionanilid (S. 176) und Oxanilsäure; durch Erwärmen mit Chlor + rauchender Salzsäure bildet sich Oxanilid. Wird von siedendem Propionsäureanhydrid + Natriumpropionat in Methylvinylidenoxanilid (s. u.) übergeführt.

Methylvinylidenoxanilid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} CO.N(C_6H_5) \\ \vdots \\ CO.N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>C:CH.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Glyoxim-N-Phenyläther oder von Oxypropylidenoxanilid (s. o.) mit Propionsäureanhydrid + Natriumpropionat (v. P., A., *B.* **33**, 620, 1301). — Prismen aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzp.: 274—275°. Leicht löslich in heissem Eisessig, sehr wenig in Alkohol, Aceton und Benzol.

Dimethylvinylidenoxanilid $C_{18}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} CO.N(C_6H_5) \\ \vdots \\ CO.N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>C:C(CH_3)_2$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von Oxanilid mit Isobuttersäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 463) und Natriumisobutyrat (v. P., A., *B.* **33**, 620). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 196—198°. Löslich in heissem Alkohol und Chloroform.

Methylphenylparabansäure $C_{10}H_8O_3N_2 = CO\!\!<\!\begin{matrix} N(CH_3).CO \\ \vdots \\ N(C_6H_5).CO \end{matrix}$. *B.* Beim Entschwefeln der Methylphenylthioparabansäure (s. u.) mittels alkoholischer $AgNO_3$-Lösung (Andreasch, *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 806). — Blättchen. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Aether.

Methylphenylthioparabansäure $C_{10}H_8O_2N_2S = CS\!\!<\!\begin{matrix} N(CH_3).CO \\ \vdots \\ N(C_6H_5).CO \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Cyanadditionsproduct des ab-Methylphenylthioharnstoffs (Hptw. Bd. II, S. 391) (A., *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 806). — Schwefelgelbe Nadeln oder orangegelbe, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 170°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

Aethylphenylparabansäure $C_{11}H_{10}O_3N_2 = CO\!\!<\!\begin{matrix} N(C_2H_5).CO \\ \vdots \\ N(C_6H_5).CO \end{matrix}$. Feine Nädelchen, die sich zu warzenförmigen Krystallaggregaten vereinigen. Schmelzp.: 97° (A.).

Aethylphenylthioparabansäure $C_{11}H_{10}O_2N_2S = CS\!\!<\!\begin{matrix} N(C_2H_5).CO \\ \vdots \\ N(C_6H_5).CO \end{matrix}$. Jodbleiähnliche Schuppen. Schmelzp.: 174° (A., *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 806).

***Oxalylcarbanilid, Diphenylparabansäure** $C_{15}H_{10}O_3N_2 = CO\!\!<\!\begin{matrix} N(C_6H_5).CO \\ \vdots \\ N(C_6H_5).CO \end{matrix}$ (*S. 411*). *B.* Durch Behandeln von Diphenylthioparabansäure (s. u.) in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat (A., *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 806).

Diphenylthioparabansäure $C_{15}H_{10}O_2N_2S = CS\!\!<\!\begin{matrix} N(C_6H_5).CO \\ \vdots \\ N(C_6H_5).CO \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Cyanadditionsproduct des ab-Diphenylthioharnstoffs (S. 197) (A., *B.* **31**, 138; *C.* **1899** II, 806). — Broncefarbige, lockere, wollige Nadeln. Schmelzpunkt: 228°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

S. 412, Z. 22 v. o. statt: „$C_{16}H_{12}N_2O_4$" lies: „$C_{16}H_{10}N_2O_4$".

***Malonanilsäure** $C_9H_9O_3N = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 412*). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1013,4 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **55**, 264).

***Malonphenylamid** $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 412*). Molekulare Verbrennungswärme der wasserfreien Substanz (constanter Druck): 1088,9 Cal. (S., *J. pr.*

[2] **55**, 265). Molekulare Verbrennungswärme der krystallwasserhaltigen Verbindung $C_9H_{10}O_2N_2$ + $^1/_2H_2O$ (constanter Druck): 1088,7 Cal. (S., *J. pr.* [2] **55**, 265).

*Malonanilid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_2(CO.NH.C_6H_5)_2$ (*S. 412*). *B.* Entsteht neben Anilinomethylenmalonsäurediäthylester (S. 231) aus 6-Aethoxycumalin-3,5-Dicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 445) und Anilin (Band, *A.* **285**, 135). Bei mehrstündigem Kochen von Anilinomethylenmalonanilsäureester (S. 232) oder Dicarboxyglutaconsäureester (Spl. Bd. I, S. 444) mit Anilin (B.). Bei Einwirkung von Phenylisocyanat (S. 183) auf Malonsäure (Spl. Bd. I, S. 280) (Bénech, *C. r.* **130**, 920). — Schmelzp.: 224° (Bénech). Molekulare Verbrennungswärme (constanter Druck): 1818,0 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **55**, 265). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat, unter Entwickelung von CO_2, Acetanilid (v. Pechmann, Schmitz, *B.* **31**, 337).

*Malonbismethylanilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_2[CO.N(CH_3).C_6H_5]_2$ (*S. 413, Z. 9 v. o.*). *Darst.* 30 g Malonsäureamid (Spl. Bd. I, S. 763) und 150 g Methylanilin (S. 145) werden zunächst 6 Stunden auf 200° und dann noch mehrere Stunden auf 240° erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt (Vorländer, Herrmann, *B.* **31**, 1826). — Prismen aus Aether, Wasser oder wenig wasserhaltigem Methylalkohol. Schmelzp.: 108—109°. Bei der Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz entstehen das Methylanilid der Aethantetracarbonsäure (S. 222) und Jodmalonsäuremethylanilid (s. u.). Lagert sich an Zimmtsäureester an.

Jodmalonbismethylanilid $C_{17}H_{17}O_2N_2J = CHJ[CO.N(CH_3).C_6H_5]_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des Malonbismethylanilids (s. o.) in Benzollösung, neben Aethantetracarbonsäuremethylanilid (V., H., *B.* **31**, 1827). — Silberglänzende Blättchen aus Alkohol; schmilzt unter Zersetzung bei ca. 164° nach vorhergehender Braunfärbung. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und warmem Aceton, ziemlich in siedendem Benzol, kaum in Aether.

*Succinanilsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 413*). *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen in heissem Chloroform gelösten Bernsteinsäureanhydrids (Spl. Bd. I, S. 284) und Anilins (Auwers, Mayer, *A.* **309**, 326). Durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Thiocarbanilid (S. 197) auf 95—96° (Dunlap, *Am.* **21**, 529). — Schmelzp.: 144,5—145,5°. Molekulare Verbrennungswärme (constanter Druck): 1166,5 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **55**, 264). Geht beim Erhitzen zum Sieden sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid in Succinanil (s. u.) über (A., M.).

Methylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Man kocht Succinanil (s. u.) mit salzsäurehaltigem Methylalkohol, verdünnt und äthert aus (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **17**, 200; vgl. van der Meulen, *R.* **15**, 341). — Farblose Nadeln. Schmelzpunkt: 97—99° (H., v. D.).

Chlorsuccinanilsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5.NH.CO.C_2H_3Cl.CO_2.CH_3$. *B.* Man kocht Monochlorsuccinanil (S. 211) mit salzsäurehaltigem Methylalkohol, verdünnt und äthert aus (H., v. D., *R.* **17**, 201). — Farblose Nadeln oder Tafeln. Schmelzpunkt: 101—103°.

Dibromsuccinanilsäure $C_{10}H_9O_3NBr_2 = C_6H_5.NH.CO.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Aus Isodibrombernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 288), gelöst in Benzol, und Anilin (Auwers, *A.* **292**, 233). — Nädelchen aus Benzol + Essigester. Schmelzp.: 144—145° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, löslich in Aether und Aceton, schwer in Benzol. Beim Erhitzen entsteht Brommaleïnanil (S. 217).

Succinnitroanilsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$. a) ***o-Nitroderivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132—132,5 (A., *A.* **292**, 190). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, sehr wenig in Benzol.
b) ***p-Nitroderivat.*** Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol) (A., *A.* **292**, 191). Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Aether, Benzol und Ligroïn.

Methylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Succin-p-Nitroanil (S. 211) durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 170° (Hoogewerff, van Dorp, *C.* **1899** I, 251).

Succinmethylanilsäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5.N(CH_3).CO.C_2H_4.CO_2H$. Schmelzp.: 91° bis 92,5° (Auwers, *A.* **292**, 192). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

Succinäthylanilsäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5.N(C_2H_5).CO.C_2H_4.CO_2H$. Nadeln aus Benzol; Blättchen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 92—93° (A., *A.* **292**, 193).

*Diphenylsuccinaminsäure $C_{16}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2N.CO.C_2H_4.CO_2H$ (*S. 413*). Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 119° (Piutti, *G.* **14**, 468), 116,5° (A., *A.* **292**, 193). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether, schwer in Ligroïn.

*Succinanil $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{CO.CH_2}$ (*S. 413*). *B.* Aus Succinanilsäure (s. o.)

durch Erhitzen bis zum Sieden oder Behandeln mit Acetylchlorid (A., MAYER, *A.* **309**, 327). Beim Kochen von Succinanilid (s. u.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 337). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 282) mit Phenylsenföl (S. 193) (BÉNECH, *C. r.* **130**, 922). — Schmelzp.: 151—152° (A., M.). Molekulare Verbrennungswärme (constanter Druck): 1168,5 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265). Liefert bei elektrolytischer Reduction in schwefelsaurer Lösung Phenylpyrrolidon (S. 228) (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 74). Beim Durchleiten durch ein schwach glühendes Rohr entsteht ab-Diphenylharnstoff (S. 186). PCl_5 erzeugt Dichlormaleïnanilchlorid (S. 217) und 1-Phenyltetrachlorpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 67) (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* **295**, 29).

S. 413, Z. 18 v. u. statt: „B. 263" lies: „A. 263".

Monochlorsuccinanil $C_{10}H_8O_2NCl = \begin{matrix} CHCl.CO \\ \vdots \\ CH_2\,.\,CO \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Maleïnanilsäure (S. 216) als Nebenproduct (HOOGEWERF, VAN DORP, *R.* **17**, 201 Anm.; v. D., VAN HAARST, *R.* **19**, 317). Aus Maleïnanilsäure und Acetylchlorid (GIUSTINIANI, *G.* **28** II, 191; AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 347). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 117—118°. (A., S.); 118—119° (v. D., v. H.).

Tetrachlorsuccinanil $C_{10}H_5O_2NCl_4 = \begin{matrix} CCl_2.CO \\ \vdots \\ CCl_2.CO \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Dichlormaleïnanilchlorid (S. 217) bei 10-stdg. Erhitzen auf 300° von Dichlormaleïnanil (S. 216) mit PCl_5 (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* **295**, 33). — Tafeln aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 157—158°.

*Dibromsuccinanil** $C_{10}H_7O_2NBr_2 = \begin{matrix} CHBr.CO \\ \vdots \\ CHBr.CO \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$ (*S. 413*). *B.* Aus Dibromsuccinanilsäure (s. o.) und Acetylchlorid (AUWERS, *A.* **292**, 233; vgl. A., SCHLEICHER, *A.* **309**, 346). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Beim Erhitzen entsteht Brommaleïnanil (S. 217).

*Succinnitroanil** $C_{10}H_8O_4N_2 = C_4H_4O_2:N.C_6H_4.NO_2$ (*S. 413*). a) ****Succin-o-Nitroanil*** (*S. 413*). Lange Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn (AUWERS, *A.* **292**, 191).

b) ****Succin-p-Nitroanil*** (*S. 413*). *B.* Beim Erwärmen von p-Nitranilin (S. 143) mit Succinylchlorid (Spl. Bd. I, S 284) (PAWLEWSKI, *B.* **29**, 2679). — Röthlichgelbe Tafeln aus heisser Essigsäure. Schmelzp.: 203—204° (A., *A.* **292**, 191); 175° (P.). Sehr wenig löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in heissem Chloroform.

*Succinphenylamid** $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\,.\,NH\,.\,CO\,.\,C_2H_4\,.\,CO\,.\,NH_2$ (*S. 413—414*). Mol. Verbrennungswärme (const. Druck): 1244,6 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265).

*Succinanilid** $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_4H_4O_2(NH.C_6H_5)_2$ (*S. 414*). Mol. Verbrennungswärme (const. Druck): 1971,3 Cal. (ST., *J. pr.* [2] **55**, 265). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat Succinanil (S. 210) (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 337).

Succinbismethylanilid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_2H_4[CO.N(CH_3)C_6H_5]_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 154,5—155° (AUWERS, *A.* **292**, 192). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroïn.

Succinbisäthylanilid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_2H_4[CO.N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 101—101,5° (A., *A.* **292**, 192).

*Tetraphenylsuccinamid** $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_4H_4O_2[N(C_6H_5)_2]_2$ (*S. 414*). Schmelzp.: 231° (A., *A.* **292**, 194). Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig und Ligroïn.

Tetraspartiddianilid $C_{28}H_{28}O_9N_6$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Tetraspartid (Spl. Bd. I, S. 667) mit Anilin (neben dem Trianilid, Tetranilid und phenylirtem Tetranilid) (H. SCHIFF, *A.* **303**, 211).

Tetraspartidtrianilid $C_{34}H_{35}O_9N_7$ (SCH.).

Tetraspartidtetranilid $C_{40}H_{42}O_9N_8$. Rothbraunes Pulver (SCH.).

Monophenyltetraspartotetranilid $C_{46}H_{46}O_9N_8$. Braungelbes Pulver. Schmelzp.: 130° unter Zersetzung (SCH.).

Tetranilidoktaspartsäure. *B.* Man löst Oktaspartidotetranilid in verdünnter Kalilauge (SCH., *A.* **303**, 204). — Kupfersalz $H\left(\begin{matrix}4\,C_4H_4O_2N(NH.C_6H_5)_4 \\ 4\,C_4H_4O_3N(CuOH)_4\end{matrix}\right)OH$. Grüner Niederschlag.

Oktaspartidotrianilid $C_{50}H_{47}O_{17}N_{11}$. *B.* Entsteht neben dem Tetra-, Hexa- und Okt-Anilid, wenn Oktaspartid (Spl. Bd. I, S. 667) mit Anilin $2^1/_2$—6 Stunden lang gekocht wird (SCH., *A.* **303**, 203).

Oktaspartidotetranilid $C_{56}H_{54}O_{17}N_{12}$ (SCH.).
Oktaspartidohexaanilid $C_{68}H_{68}O_{17}N_{14}$ (SCH.).
Oktaspartoktanilid $C_{80}H_{82}O_{17}N_{16}$ (SCH.).
Phenylderivate des **Oktaspartanilids** entstehen bei längerem Kochen von Oktaspartid (Spl. Bd. I, S. 667) mit Anilin.

*Brenzweinanilsäure, **Pyrotartranilsäure** $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3.C_2H_3(CO.NH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 414—415*). Schmelzp.: 148—149° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 860).

Citradibrombrenzweinanilsäure $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = CH_3.C_2HBr_2(CO.NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Analog der Dibromsuccinanilsäure (S. 210) (AUWERS, *A.* **292**, 236). — Nadeln (aus Chloroform). Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

*Pyrotartranil $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{matrix} CH(CH_3).CO \\ \vdots \\ CH_2 \quad CO \end{matrix} \!> N.C_6H_5$ (*S. 415*). *B.* Bei der Destillation von saurem, brenzweinsaurem (Spl. Bd. I, S. 290) Anilin (KLING, *B.* **30**, 3040). — Körnige Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 107°.

a-Dimethylsuccinanilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 295) $C_{12}H_{15}O_3N = CO_2H.C_2H_2(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_5$. Krystalle aus Essigester (TIEMANN, *B.* **30**, 256). Nadeln aus verdünntem Alkohol (BÉHAL, *B.* **28** Ref., 775). Schmelzp.: ca. 200° (AUWERS, *A.* **292**, 189; **309**, 325; vgl. KERP, *B.* **30**, 610). Unlöslich in Ligroïn, schwer in Benzol und kaltem Alkohol.

a-Dimethylsuccinanil $C_{12}H_{13}O_2N = \begin{matrix} (CH_3)_2C \quad CO \\ \vdots \\ CH_2.CO \end{matrix} \!> N.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 84—86° (B.; A.); 87° (PERKIN, *Soc.* **73**, 843). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Dimethyldichlorsuccinanildichlorid $C_{12}H_{11}ONCl_4$ (s. u.). Geht beim Kochen mit Barytwasser in dieselbe Anilsäure über, aus der es durch Erhitzen oder durch Acetylchlorid entsteht (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 331).

αα-Dimethyl-α'-Monochlorsuccinanil $C_{12}H_{12}O_2NCl = \begin{matrix} (CH_3)_2C — CO \\ \vdots \\ CHCl.CO \end{matrix} \!> N.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen des Lactams der γ-Anilino-αα-Dimethyl-βγ-Dichlorcrotonsäure (S. 229) mit Eisessig (ANSCHÜTZ, SCHRÖTER, *A.* **295**, 76). — Nädelchen. Schmelzp.: 163°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig.

αα-Dimethyl-α'α'-Dichlorsuccinanil $C_{12}H_{11}O_2NCl_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C — CO \\ \vdots \\ CCl_2.CO \end{matrix} \!> N.C_6H_5$. *B.* Aus αα-Dimethyl-α'α'-Dichlorsuccinanilchlorid (s. u.) und Wasser (oder Alkohol) (A., SCH., *A.* **295**, 69). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 114°. $Kp_{10,5}$: 180,2°. Unlöslich in Wasser.

αα-Dimethyl-α'α'-Dichlorsuccinanilchlorid $C_{12}H_{11}ONCl_4 = \begin{matrix} (CH_3)_2C \quad CO \\ | \\ CCl_2.CCl_2 \end{matrix} \!> N.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von a-Dimethylsuccinanil (s. o.) (10 g) mit PCl_5 (31 g) auf 60—70° (A., SCH., *A.* **295**, 68). — Tafeln. Schmelzp.: 86,5—87°. Kp_9: 191—192°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Petroläther, Alkohol und Chloroform.

αα-Dimethyl-α'α'-Dichlorsuccindianil $C_{18}H_{16}ON_2Cl_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C — CO \\ | \\ CCl_2.C:N.C_6H_5 \end{matrix} \!> N.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. αα-Dimethyl-α'α'-Dichlorsuccinanilchlorid (s. o.), gelöst in Chloroform, mit 4 Mol.-Gew. Anilin (A., SCH., *A.* **295**, 72). — Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 129°.

αα'-(s)-Dimethylbernsteinanilsäure $C_{12}H_{15}O_3N = CO_2H.CH(CH_3).CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. a) ***Derivat der hochschmelzenden Dimethylbernsteinsäure (Paradimethylbernsteinsäure)*** (Spl. Bd. I, S. 294). *B.* Aus Paradimethylbernsteinsäureanhydrid, gelöst in Benzol, und Anilin (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 230). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 169° (A., O., TH.); 169—171° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 861). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol.

b) ***Derivat der niedrigschmelzenden Dimethylbernsteinsäure (Antidimethylbernsteinsäure).*** Nadeln. Schmelzp.: 135—136° (A., O., TH., *A.* **285**, 230); 136—137° (B., S., *Soc.* **75**, 861). Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in das Anil über.

*αα'-(s)-Dimethylbernsteinsäureanil $C_{12}H_{13}O_2N = \begin{matrix} CH_3.CH.CO \\ \vdots \\ CH_3.CH.CO \end{matrix} \!> N.C_6H_5$ (*S. 415*).

b) ***Derivat der hochschmelzenden Dimethylbernsteinsäure (Paradimethyl-***

bernsteinsäure). *B.* Durch Erhitzen der Säure mit 2 Mol.-Gew. Anilin (BISCHOFF, VOIT, *B.* **23**, 643). Beim Erhitzen von Paradimethylbernsteinsäureanilsäure (s. o.) auf 175° (A., O., TH., *A.* **285**, 230). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 126—127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn.

α-Methylglutaranilsäure $C_{12}H_{15}O_3N = CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ und $C_6H_5.NH.CO.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus α-Methylglutarsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 296) und Anilin (+ Benzol) entstehen zwei isomere Anilsäuren: a) Schmelzp.: 114° bis 115°; b) Schmelzp. gegen 100° (AUWERS, *A.* **292**, 211).

Dimolekulares α-Methylglutarsäureanil $(C_{12}H_{13}O_2N)_2$. *B.* Bei 2—3 Minuten langem Sieden der α-Methylglutaranilsäuren (s. o.) (A., *A.* **292**, 212). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 175—176°. Schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich in Eisessig.

Anilid des γ-Oxy-$\alpha\alpha$-Dimethylacetessigsäureanhydrids $C_{12}H_{13}O_2N =$ $\begin{matrix} H_2C.O.CO \\ C_6H_5.N:C\text{—}C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Durch 15 Minuten langes Erhitzen des Anhydrids (Spl. Bd. I, S. 296) mit Anilin auf 150° (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2729). — Rautenförmige, derbe Krystalle aus Holzgeist. Schmelzp.: 88°. Siedet bei 300—310° unter Verbreitung eines isonitrilähnlichen Geruches. Spaltet leicht Anilin ab, z. B. beim Zufügen von H_2PtCl_6 zu seiner alkoholisch-ätherischen Lösung.

Pimelinsäureanilid (vgl. Spl. Bd. I, S. 296) $C_{19}H_{22}O_2N_2 = CH_2(CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 155° (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 179).

β-Methyladipinanilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 301) $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3)C_4H_7(CO_2H).CO.NH.C_6H_5$. Rhombisch (OFFRET, *Z. Kr.* **29**, 679).

β-Methyladipinsäureanilid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von β-Methyladipinsäure mit 2 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (S. 183) auf 160° (ARTH, *Bl.* [3] **15**, 228). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 199° bis 200°. Unlöslich in Benzol.

α-Aethylglutaranilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 302) $C_{13}H_{17}O_3N = CO_2H.C_3H_5(C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 154,5° (AUWERS, *A.* **292**, 215). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, Benzol und Ligroïn.

Mal. s-Dimethylglutaranilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 299) $C_{13}H_{17}O_3N = CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 157° (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 236). Fast unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Benzol und CS_2.

Mal. s-Dimethylglutarsäureanil $C_{13}H_{15}O_2N = CH_2{<}\begin{matrix} CH(CH_3).CO \\ CH(CH_3).CO \end{matrix}{>}N.C_6H_5$. Glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 208—209° (A., O., TH.).

$\alpha\alpha$-Dimethylglutaranilsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5.NH.CO.C_3H_4(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure (Spl. Bd. I, S. 302) und Anilin in Benzol (TIEMANN, *B.* **30**, 255; PERKIN, *Soc.* **73**, 848). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 143° (T.). Tafeln. Schmelzp.: 144° (P.).

$\alpha\alpha$-Dimethylglutaranil $C_{13}H_{15}O_2N = CH_2{<}\begin{matrix} C(CH_3)_2.CO \\ CH_2\text{——}CO \end{matrix}{>}N.C_6H_5$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 121° (T.).

$\alpha\beta$-Dimethylglutaranilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 302) $C_{13}H_{17}O_3N = CO_2H.C_3H_4(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_5$. Dickflüssig (MONTEMARTINI, *G.* **26** II, 276).

$\beta\beta$-Dimethylglutaranilsäure $C_{13}H_{17}O_3N = CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Eingiessen von 1 Mol.-Gew. Anilin in eine Benzollösung von $\beta\beta$-Dimethylglutarsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 303) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1476). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 131°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

$\beta\beta$-Dimethylglutaranil $C_{13}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C{<}\begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}{>}N.C_6H_5$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von $\beta\beta$-Dimethylglutaranilsäure (P., *Soc.* **69**, 1476). — Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 156—157°.

Isopropylsuccinanilsäure $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH.C_2H_3(CO_2H).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen der Benzollösungen von Isopropylbernsteinsäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 677) und Anilin (BENTLEY, PERKIN, THORPE, *Soc.* **69**, 274). — Glänzende Tafeln aus Ligroïn + Aethylacetat. Schmelzp.: 145° (B., P., TH.). Blättchen. Schmelzp.: 142° bis 144° (BLAISE, *C. r.* **124**, 90); 143° (AUWERS, MAYER, *A.* **309**, 328).

Isopropylbernsteinsäureanil $C_{13}H_{15}O_2N = \begin{matrix} (CH_3)_2CH.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}{>}N.C_6H_5$. *B.* Aus der Anilsäure (s. o.) durch Erhitzen oder Einwirkung von Acetylchlorid (A., M., *A.* **309**,

329). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91—92° (A., M.); 95—96° (BLAISE, *C. r.* **124**, 90). Leicht löslich ausser in Ligroïn. Giebt beim Aufspalten mit Barytwasser wahrscheinlich ein Gemisch der beiden structurisomeren Anilsäuren.

a-Methyläthylsuccinanilsäure $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3)(C_2H_5)C_2H_2(CO_2H).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid (Spl. Bd. I, S. 300, sub Nr. 11) und Anilin bei 100° (AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 175). — Blättchen oder Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 168—169°.

a-Methyläthylsuccinanil $C_{13}H_{15}O_2N = \frac{(CH_3)(C_2H_5)C\cdot CO}{CH_2.CO}{>}N.C_6H_5$. *B.* Aus der Anilsäure (s. o.) durch Acetylchlorid (A., FR., *A.* **298**, 176). — Farblose Nadeln aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 60—61°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

s-Methyläthylsuccinanilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 298) $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5.NH.CO.C_2H_2(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$. a) ***Derivat der fumaroïden Methyläthylbernsteinsäure.*** *B.* Aus dem Anhydrid durch Anilin bei 100° in Benzollösung (A., FR., *A.* **298**, 164). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 164—165°.

b) ***Derivat der maleïnoïden Methyläthylbernsteinsäure.*** *B.* Entsteht aus dem Anhydrid durch Anilin in zwei Modificationen: $C_6H_5.NH.CO.CH(CH_3).CH(C_2H_5).CO_2H$ und $CO_2H.CH(CH_3).CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$ (A., FR., *A.* **298**, 165). — a) Stumpfe, prismatische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 139—140°. b) Schmale, schuppenartige Blättchen. Schmelzp.: 100—102°.

s-Methyläthylsuccinanil $C_{13}H_{15}O_2N = \frac{CH_3.CH.CO}{C_2H_5.CH.CO}{>}N.C_6H_5$. a) ***Derivat der fumaroïden Methyläthylbernsteinsäure.*** *B.* Beim Erhitzen der fumaroïden Anilsäure (s. o.) über ihren Schmelzpunkt (AUWERS, MAYER, *A.* **309**, 335). — Nadeln (aus Petroleum-Aether). Schmelzp.: 76—77°.

b) ***Derivat der maleïnoïden Methyläthylbernsteinsäure.*** *B.* Aus den Anilsäuren der fumaroïden oder der maleïnoïden s-Methyläthylbernsteinsäure durch Acetylchlorid (A., FR., *A.* **298**, 164). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 103—104°.

Trimethylsuccinanilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 300) $C_{13}H_{17}O_3N = CO_2H.C_2H(CH_3)_3.CO.NH.C_6H_5$. Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 134—135° (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 234). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn.

Trimethylsuccin-p-Bromanilsäure $C_{13}H_{16}O_3NBr = CO_2H.C_2H(CH_3)_3.CO.NH.C_6H_4Br$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Nitrils (s. u.) (BALBIANO, *B.* **30**, 292; *G.* **29** II, 560). — Prismen. Schmelzp.: 125—126°.

Nitril der Trimethylsuccin-p-Bromanilsäure $C_{13}H_{15}ON_2Br = NC.C_2H(CH_3)_3.CO.NH.C_6H_4Br$ s. 3-Cyan-2,3-Dimethylbutansäure-p-Bromanilid (S. 178).

Trimethylsuccinanil $C_{13}H_{15}O_2N = \frac{(CH_3)_2.C-CO}{CH_3.CH.CO}{>}N.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 129° (AUWERS, OSWALD, THORPE).

α-Methylpimelinsäureanilid (vgl. Spl. Bd. I, S. 305) $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.CH(CH_3).(CH_2)_4.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 166—167° (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 179).

β-Methylpimelinsäureanilid (vgl. Spl. Bd. I, S. 306) $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CH(CH_3).(CH_2)_3.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 136° (E., E., *A.* **295**, 181).

γ-Methylpimelinsäureanilid (vgl. Spl. Bd. I, S. 306) $C_{20}H_{24}O_2N_2 = CH_3.CH(CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 158—159° (E., E., *A.* **295**, 186).

α-Isopropylglutaranilsäure $C_{14}H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH.C_3H_5(CO.NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der α-Isopropylglutarsäure (Spl. Bd. I, S. 306), gelöst in Benzol und Anilin (PERKIN, *Soc.* **69**, 1497; ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 519). — Rhombische Tafeln (aus verdünntem Alkohol) (BOERIS, *G.* **26** II, 520). Schmelzp.: 158—159°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol (P.).

β-Isopropylglutaranilsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CH(C_3H_7).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der Säure (Spl. Bd. I, S. 306) und Anilin in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur (HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* **77**, 944). — Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°.

$\alpha\alpha\alpha'$-Trimethylglutaranilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 305) $C_{14}H_{19}O_3N = CO_2H.C_3H_3(CH_3)_3.CO.NH.C_6H_5$. Nädelchen. Schmelzp.: 165° (AUWERS, *A.* **292**, 224). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn und Benzol.

$\alpha\alpha\beta$-Trimethylglutaranilsäure $C_{14}H_{19}O_3N = CO_2H.C_3H_3(CH_3)_3.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf die Lösung des Anhydrids (Spl. Bd. I, S. 307) in Benzol (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1189). — Tafeln. Schmelzp.: 155°.

αββ-**Trimethylglutaranilsäure** $C_{14}H_{19}O_3N = CO_2H.C_3H_3(CH_3)_3.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim kurzen Erhitzen einer Lösung von *αββ*-Trimethylglutarsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 307) in Benzol mit Anilin im Ueberschuss (Balbiano, *G.* **29** II, 524). — Aus siedendem, verdünntem Alkohol glänzende Krystalle. Schmelzp.: 150—151° (Bentley, P., Th., *Soc.* **71**, 1177 Anm.; **75**, 66). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in Alkalicarbonaten.

Isobutylsuccinanilsäure $C_{14}H_{19}O_3N = CO_2H.C_2H_3[CH_2.CH(CH_3)_2].CO.NH.C_6H_5$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 138—139° (Bentley, Perkin, *Soc.* **73**, 51, 64).

Isobutylsuccinanil $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{matrix} C_4H_9.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\!>\!N.C_6H_5$. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Petroleumäther, schwer in kaltem Petroleumäther, fast unlöslich in Wasser und verdünnter Natriumcarbonatlösung (B., P., *Soc.* **73**, 64).

s-Methylisopropylsuccinanilsäure $C_{14}H_{19}O_3N = CO_2H.C_2H_2(CH_3)(C_3H_7).CO.NH.C_6H_5$. a) ***Trans-Derivat.*** *B.* Beim Vermischen der Benzollösungen von Trans-Methylisopropylbernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 307) und Anilin (B., P., Thorpe, *Soc.* **69**, 282). — Nadeln aus verdünntem Alkohol.

b) ***Cis-Derivat.*** Prismatische Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 153° (B., P., Th.).

s-Methylisopropylsuccinanil $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{matrix} CH_3.CH.CO \\ (CH_3)_2CH.CH.CO \end{matrix}\!>\!N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von trans- oder cis-Methylisopropylsuccinanilsäure (s. o.) (B., P., Th.). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 85°.

s-Diäthylsuccinanilsäure $C_{14}H_{19}O_3N = CO_2H.CH(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$. a) ***Derivat der fumaroïden Diäthylbernsteinsäure*** (Spl. Bd. I, S. 304). *B.* Aus Diäthylbernsteinsäureanhydrid und Anilin in Benzol (Auwers, Schleicher, *A.* **309**, 338). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 183—184°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroïn. Giebt beim Ueberhitzen sowie durch Einwirkung von Acetylchlorid maleïnoïdes Anil (s. u.).

b) ***Derivat der maleïnoïden Diäthylbernsteinsäure.*** Rhombische Säulen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124—125° (A., Sch., *A.* **309**, 338). Geht beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, sowie durch Einwirkung von Acetylchlorid in das maleïnoïde Anil (s. u.) über. Wird beim Kochen mit Alkali in die isomere, fumaroïde Anilsäure umgewandelt. Spaltet beim Fällen aus heisser, conc., alkalischer Lösung kein Wasser ab.

Maleïnoïdes s-Diäthylbernsteinsäureanil $C_{14}H_{17}O_2N$. Rhombische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Wird durch Digestion mit alkoholischer Natronlauge zur maleïnoïden Anilsäure aufgespalten (A., Sch., *A.* **309**, 338).

* **Tetramethylbernsteinsäureanil** $C_{14}H_{17}O_2N = C_8H_{12}O_2N.C_6H_5$ (*S. 415*). *B.* Aus Tetramethylbernsteinsäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 684) und Anilin (+ Benzol) unter Kühlung (A., *A.* **292**, 176).

Azelainsäuredianilid (vgl. Spl. Bd. I, S. 308) $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.(CH_2)_7.CO.NH.C_6H_5$. *Darst.* Analog dem Sebacinsäuredianilid (s. u.) (Bénech, *C. r.* **130**, 921). — Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 185°. Sehr wenig löslich in Wasser, Benzol und Aether.

Aethylpimelinsäureanilid (vgl. Spl. Bd. I, S. 309) $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.CH(C_2H_5).C_4H_8.CO.NH.C_6H_5$. Krystallpulver aus Benzol. Schmelzp.: 145° (Crossley, Perkin, *Soc.* **65**, 992).

αα'-**Dimethylpimelinsäuredianilid** (vgl. Spl. Bd. I, S. 309) $C_{21}H_{26}O_2N_2 = CH_2[CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5]_2$. a) ***Para-Derivat.*** Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 183—184° (Kipping, *Soc.* **67**, 154). Mässig löslich in kaltem Alkohol und Essigäther.

b) ***Anti-Derivat.*** Feine Nadeln und Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 154—155° (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigäther, unlöslich in Ligroïn.

s-Diäthylglutaranilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 308) $C_{15}H_{21}O_3N = CO_2H.CH(C_2H_5).CH_2.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$. Nädelchen. Schmelzp.: 133—134° (Auwers, *A.* **292**, 209).

* **Sebacinsäuredianilid** $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_{10}H_{16}O_2(NH.C_6H_5)_2$ (*S. 415*). *Darst.* Man erhitzt 1 Thl. Sebacinsäure (Spl. Bd. I, S. 310) mit 2 Thln. Phenylisocyanat (S. 183) oder Phenylsenföl (S. 193) (Bénech, *C. r.* **130**, 921).

s-Dipropylsuccinanilsäuren $C_{16}H_{23}O_3N = CO_2H.CH(C_3H_7).CH(C_3H_7).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid der betreffenden Säure und Anilin (Bone, Sprankling, *Soc.* **77**, 665). — **Trans-Säure.** Aus Benzol umkrystallisirt: Schmelzp.: 184—185°. — **Cis-Säure.** Aus Benzol umkrystallisirt: Schmelzp.: 101—102°.

s-Diisopropylsuccinanilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 310) $C_{16}H_{23}O_3N = CO_2H.CH(C_3H_7).CH(C_3H_7).CO.NH.C_6H_5$. Trans-Verbindung. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 201—202°. — Cis-Verbindung. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 184—185° (B., S., *Soc.* **77**, 664; vgl. auch AUWERS, *A.* **292**, 173).

s-Diisopropylsuccinanil $C_{16}H_{21}O_2N = \begin{matrix} C_3H_7.CH.CO \\ \vdots \\ C_3H_7.CH.CO \end{matrix} > N.C_6H_5$. Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 95—96° (A.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn.

α-Propyl-α'-Isopropylsuccinanilsäure $C_{16}H_{23}O_3N = CO_2H.CH(C_3H_7).CH(C_3H_7).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid der betreffenden Säure und Anilin (B., S., *Soc.* **77**, 667). — Trans-Säure. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 147—149°. — Cis-Säure. Wurde nicht fest erhalten.

*Anilide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (*S. 416—419*). **Fumaranilsäuremethylester** $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5.NH.CO.CH:CH.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Fumaranilsäure (Hptw. Bd. II, S. 416) durch methylalkolische Salzsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **17**, 200 Anm.). — Nadeln. Schmelzp.: 132°.

***Fumaranilid** $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_2H_2(CO.NH.C_6H_5)_2$ (*S. 416*). *B.* Durch Schmelzen von Maleïnanilid (S. 217) (VAN DORP, VAN HAARST, *R.* **19**, 316).

*S. 416, Z. 20 v. o. statt: „A. **239**" lies: „A. **259**".*

Chlorfumarsäureanilid $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5.NH.CO.CCl:CH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Chlorfumarsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 322) und 4 Mol.-Gew. Anilin, gelöst in Chloroform (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 143). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 186°. Unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroïn.

***Maleïnanilsäure** $C_{10}H_9O_3N = CO_2H.CH:CH.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 416*). Schmelzp.: 198° (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 347). Giebt beim Erwärmen mit Acetylchlorid hauptsächlich Monochlorsuccinanil (S. 211) neben Maleïnanil, Maleïnsäuredianilid und Maleïnsäure (GIUSTINIANI, *G.* **28 II**, 189).

Methylester $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3.O_2C.CH:CH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Man kocht Maleïnanil (s. u.) mit salzsäurehaltigem Methylalkohol, verdünnt und äthert aus (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **17**, 198; **18**, 363). — Farblose Tafeln vom Schmelzp.: 76—79°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzin, schwer in Petroleumäther. Beim Kochen mit Wasser entsteht erst Maleïnanil, dann Phenylasparaginphenylimid (S. 231). Letzteres bildet sich auch aus dem Ester und Anilin in alkoholischer Lösung.

Diphenylthiomaleïnursäure $C_{17}H_{14}O_3N_2S = HO_2C.CH:CH.CO.N(C_6H_5).CS.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 323) mit Thiocarbanilid (S. 197) auf 95° (DUNLAP, *Am.* **21**, 530). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Aether und Chloroform, unlöslich in Benzol und Wasser.

***Maleïnanil** $C_{10}H_7O_2N = \begin{matrix} CH.CO \\ \vdots\vdots \\ CH.CO \end{matrix} > N.C_6H_5$ (*S. 416*). *B.* Beim Kochen von Maleïnanilid-Chlorhydrat mit Holzgeist (VAN DORP, VAN HAARST, *R.* **19**, 316). — *Darst.* Durch Erwärmen von saurem, äpfelsaurem Anilin (Hptw. Bd. II, S. 311) mit P_2O_5 bis zum beginnenden Schmelzen (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 346). Giebt beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure Maleïnanilsäuremethylester (s. o.).

***Dichlormaleïnanil** $C_{10}H_5O_2NCl_2 = C_4Cl_2O_2:N.C_6H_5$ (*S. 417*). Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 Tetrachlorsuccinanil (S. 211) neben Dichlormaleïnanilchlorid (S. 217) beim Erhitzen mit Anilin Anilidomonochlormaleïnanil (S. 231) (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* **295**, 32, 36).

Dichlormaleïnimidanil $C_{10}H_6ON_2Cl_2 = \begin{matrix} CCl.CO \\ \| \\ CCl.C:N.C_6H_5 \end{matrix} > NH$. *B.* Aus Dichlormaleïnimidchlorid (Spl. Bd. I, S. 778) und Anilin (A., SCHRÖTER, *A.* **295**, 81). — Gelbe Nädelchen aus Aether und Eisessig. Schmelzp.: 151—152°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, warmem Alkohol und Eisessig, löslich in warmer Sodalösung, Barytwasser und durch Mineralsäuren unverändert wieder ausfällbar.

Dichlormaleïnsäuredianil $C_{16}H_{10}ON_2Cl_2 = \begin{matrix} CCl.CO \\ \| \\ CCl.C:N.C_6H_5 \end{matrix} > N.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Phenylasparaginphenylimid (S. 231) aus Malanilid (S. 219) und PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 132). Aus 5 g Tartranilid (S. 222) suspendirt in Benzol und 2 Mol.-Gew. PCl_5 (B., W.). Aus Dichlormaleïndichlorid (Hptw. Bd. I, S. 703) und Anilin, beide gelöst in Chloroform (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* **295**, 34). — Stark goldglänzende Rhomben aus absolutem Alkohol (B., W.). Gelbe Würfel aus Aceton (A., B.). Schmelzpunkt: 186°

bis 187°. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aether u. s. w.

***Dichlormaleïnanilchlorid** $C_{10}H_5ONCl_4$ = $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \vdots \\ CCl-CO \end{matrix}$ >N.C_6H_5 (*S. 417*). *B.* Als Nebenproduct beim Erhitzen von Dichlormaleïnanil mit PCl_5 auf 300° (A., B., *A.* **295**, 32). — Liefert bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub Succinanil (S. 210), mit Natriumamalgam γ-Anilinobuttersäurelactam (S. 228).

Brommaleïnanil $C_{10}H_6O_2NBr$ = $\begin{matrix} CH.CO \\ \vdots \\ CBr.CO \end{matrix}$ >N.C_6H_5. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Dibromsuccinanilsäure (S. 210) (oder von Dibromsuccinanil) über ihren Schmelzpunkt (A., *A.* **292**, 234). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigester, sehr wenig in Ligroïn.

Maleïnanilid $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = C_6H_5.NH.CO.CH:CH.CO.NH.C_6H_5. *B.* Man erhitzt Maleïnanilsäure (S. 216) mit der sechsfachen Menge $POCl_3$ auf 100°; durch Zusatz von CS_2 fällt man die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ + PO_2Cl_2H aus; diese wird durch Wasser zersetzt (van Dorp, van Haarst, *B.* **19**, 311). — Schmelzp. gegen 175°. Leicht löslich in Alkohol und Holzgeist. Schwer löslich in Benzol und trockenem Aether. — $C_{16}H_{14}O_2N_2$.HCl. Nadeln, die sich gegen 160° zersetzen. — *Die im Hptw. Bd. II, S. 417, Z. 19—24 v. o. als Maleïnanilid beschriebene Verbindung ist Phenylasparaginanil* $\begin{matrix} C_6H_5.NH.CH.CO \\ \vdots \\ CH_2.CO \end{matrix}$ >N.C_6H_5 *und daher hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 437* (v. D., v. H., *B.* **19**, 311).

Monochlorcitraconanilsäure $C_{11}H_{10}O_3NCl$ = C_6H_5.NH.CO.CCl:C(CH_3).CO_2H oder C_6H_5.NH.CO.C(CH_3):CCl.CO_2H. *B.* Durch Verseifen des Monochlorcitraconanils (s. u.) mit Barytwasser bei 50—60° (Anschütz, Meyerfeld, *A.* **295**, 58). Durch Einwirkung von Anilin auf die ätherische Lösung von Chlorcitraconsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 326) (A., M.). — Kugelige, weisse Aggregate aus Aether. In Lösung zum Theil in Anil übergehend. Das Silbersalz Ag.$C_{11}H_9O_3NCl$ ist ein weisser Niederschlag.

Monochlorcitraconanil $C_{11}H_8O_2NCl$ = $\begin{matrix} CH_3.C.CO \\ \| \\ ClC.CO \end{matrix}$ >N.C_6H_5. *B.* Beim Kochen des Monochlorcitraconanildichlorids (s. u.) mit Wasser oder besser mit verdünntem Alkohol (A., M., *A.* **295**, 58). — Luftbeständige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 135°. Kp_{19}: 190°.

Saurer Methylester des Monochlorcitraconanils $C_{12}H_{12}O_3NCl$ = $\begin{matrix} CH_3.C.CO \\ \| \\ ClC.C(OH)(O.CH_3) \end{matrix}$ >N.C_6H_5. *B.* Aus Chlorcitraconanildichlorid (s. u.) und Methylalkohol, bei Ausschluss von Wasser (A., M., *A.* **295**, 62). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 114°.

Monochlorcitraconanildichlorid $C_{11}H_8ONCl_3$ = $\begin{matrix} CH_3.C—CO \\ \| \\ CCl.CCl_2 \end{matrix}$ >N.C_6H_5 oder $\begin{matrix} CH_3.C—CCl_2 \\ \| \\ CCl.CO \end{matrix}$ >N.C_6H_5. *B.* Durch Erhitzen von Citraconanil (1 Mol.-Gew.) (Hptw. Bd. II, S. 418) mit PCl_5 (2 Mol.-Gew.) (A., M., *A.* **295**, 56). — Weisse Prismen aus Aether. Schmelzp.: 103°.

Chlorcitraconimidoanil $C_{11}H_9ON_2Cl$ = $C_2Cl(CH_3)\langle\begin{matrix} CO \\ C:NH \end{matrix}\rangle$N.$C_6H_5$. *B.* Aus Chlorcitraconanildichlorid (s. o.) (ätherische Lösung) mittels absolut-alkoholischer Lösung von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (A., M., *A.* **295**, 61). — Goldgelbe Nädelchen aus Aether. Schmelzp.: 116°.

Chlorcitracondianil $C_{17}H_{13}ON_2Cl$ = $C_2Cl(CH_3)\langle\begin{matrix} CO \\ C:N.C_6H_5 \end{matrix}\rangle$N.$C_6H_5$. *B.* Aus Chlorcitraconanildichlord (1 Mol.-Gew.) (s. o.) und Anilin (3 Mol.-Gew.) in Chloroform oder CCl_4-Lösung (A., M., *A.* **295**, 60). — Hellgelbe Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 125°.

S. 419, Z. 9 v. o. statt: „B. **25**, *301" lies: „J. pr.* [2] **46**, *301".*

***1,2-Tetramethylendicarbonsäureanil** (vgl. Spl. Bd. I, S. 329) $C_{12}H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} CH_2.CH.CO \\ \vdots \quad \vdots \\ CH_2.CH.CO \end{matrix}$ >N.C_6H_5 (*S. 419*). Nadeln. Schmelzp.: 127° (Perkin, *Soc.* **65**, 584). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Anil der Pentamethylendicarbonsäure(1,2) (vgl. Spl. Bd. I, S. 332) $C_{13}H_{13}O_2N = CH_2{<}{CH_2.CH.CO \atop CH_2.CH.CO}{>}N.C_6H_5$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 89° (P., *Soc.* **65**, 589).

Dianilid der cis-Pentamethylendicarbonsäure(1,3) (vgl. Spl. Bd. I, S. 334) $C_{19}H_{20}O_2N_2 = C_5H_8(CO.NH.C_6H_5)_2$. Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 222—224° (Pospischill, *B.* **31**, 1957).

Iso-$\alpha\alpha\beta$-Trimethylglutakonanilsäure $C_{14}H_{17}O_3N = CO_2H.C_3H(CH_3)_3.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid (Spl. Bd. I, S. 336) und Anilin in Benzollösung (Perkin, Thorpe, *Soc.* **71**, 1186). — Nadeln. Schmelzp.: 138° unter Bildung des Anils.

Iso-$\alpha\alpha\beta$-Trimethylglutakonanil $C_{14}H_{15}O_2N = C_6H_{10}{<}{CO \atop CO}{>}N.C_6H_5$. *B.* Aus der Anilsäure (s. o.) beim Erhitzen (P., Th., *Soc.* **71**, 1186). — Nadeln. Schmelzp.: 148°.

α-Aethyliden-β-Methylglutaranilsäure $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3.CH{:}C(CO_2H).CH(CH_3).CH_2.CO.NH.C_6H_5$? *B.* Aus Dicrotonsäureanhydrid und Anilin (v. Pechmann, *B.* **33**, 3334). — Prismen oder Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 178—179°.

Anilsäure aus Norpinsäure (Spl. Bd. I, S. 338) $C_{14}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C{<}{CH(CO.NH.C_6H_5) \atop CH(CO_2H)}{>}CH_2$. Schmelzp.: 212—213° (Kerschbaum, *B.* **33**, 891).

Camphopyranilsäure $C_{15}H_{19}O_3N = CO_2H.C_7H_{12}.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Camphopyrsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 339) mit Anilin (Marsh, Gardner, *Soc.* **69**, 83). — Krystalle. Schmelzp.: 212°.

β-Isoamylcitraconsäureanil $C_{16}H_{19}O_2N = {CH_3.C.CO \atop C_5H_{11}.C.CO}{>}N.C_6H_5$. *B.* Man mischt eine Lösung von β-Isoamylcitraconsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 346) in Benzol mit Anilin und wäscht das Product mit verdünnter Salzsäure (Auden, Perkin, Rose, *Soc.* **75**, 917). — Platten aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Aether, Benzol und warmem Alkohol, schwer in Wasser. Ohne Zersetzung destillirbar.

* **d-Campheranilsäure** $C_{16}H_{21}O_3N = CO_2H.C_8H_{14}.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen äquimolekularer Mengen Camphersäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 342) und Anilin in Chloroformlösung unter Rückfluss (Auwers, Schleicher, *A.* **309**, 341). — Nadeln (aus heissem Chloroform oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 203—204°. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure, 1 Vol. Wasser) hauptsächlich Campheranil (s. u.). Durch andauerndes Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100°, sowie durch Salpetersäure findet Verseifung zur d-Camphersäure statt. Giebt bei längerem Erhitzen auf 220°, sowie beim Digeriren mit Acetylchlorid Campheranil. Wird durch 10-stdg. Kochen mit conc. (33%iger) wässeriger Kalilauge in l-Isocampheranilsäure (s. u.) umgelagert.

β-d-Campheranilsäure $C_{16}H_{21}O_3N = CO_2H.C_8H_{14}.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von d-Camphersäureanilid (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (Haller, *B.* **26** Ref., 87; *C. r.* **116**, 121). — Quadratische Oktaëder. Schmelzp.: 196°.

* **Campheranil** $C_{16}H_{19}O_2N = C_8H_{14}{<}{CO \atop CO}{>}N.C_6H_5$ (*S. 419*). *B.* Aus d-Campheranilsäure und l-Isocampheranilsäure durch Erhitzen oder Digestion mit Acetylchlorid (Auwers, Schleicher, *A.* **309**, 344). — Schmelzp.: 117—118°. Geht beim Erhitzen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge in ein Gemisch von d-Camphersäure und l-Isocamphersäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 343) über(?).

d-Camphersäureanilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus d-Camphersäure (Spl. Bd. I, S. 341) und $C_6H_5.N{:}CO$ (S. 183) bei 200° (Haller, *B.* **26** Ref., 87; *C. r.* **116**, 121). Beim Eintragen, unter Kühlung, von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Anilin, gelöst in wenig Aether, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. d-Camphersäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 725) in Aether (Aschan, *B.* **28**, 531). — Nadeln aus kochendem Eisessig. Schmelzpunkt: 226° (A.); 222° (H.). Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w.

l-Camphersäureanilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO.NH.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 226° (A.).

l-Isocampheranilsäure $C_{16}H_{21}O_3N = CO_2H.C_8H_{14}.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von d-Campheranilsäure (s. o.) mit conc., wässeriger Kalilauge (Auwers, Schleicher, *A.* **309**, 342). — Krystalle (rhombische Pyramiden?) aus verdünntem Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 183—183,5°. Geht bei der Destillation im Vacuum grösstentheils unzersetzt über, ein kleiner Theil wird in Anilin und Camphersäureanhydrid zersetzt. Wird durch Salpetersäure zu l-Isocamphersäure (und etwas d-Camphersäure) verseift. Geht beim Erhitzen, sowie durch Digestion mit Acetylchlorid in Campheranil (s. o.) über.

l-Isocamphersäureanilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO.NH.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 201° (Aschan).

Pseudocampheranilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 345) $C_{16}H_{21}O_3N = CO_2H.C_8H_{14}.CO.NH.C_6H_5$. Farblos. Schmelzp.: 208°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 41).

Homocamphersäuredianilid $C_{23}H_{28}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO.NH.C_6H_5)(CH_2.CO.NH.C_6H_5)$. *B.* Aus Homocamphersäure (Spl. Bd. I, S. 346) durch Erhitzen mit Phenylisocyanat (S. 183) auf 150—170° (HALLER, *C. r.* **120**, 1328) oder durch folgeweise Einwirkung von PCl_5 und Anilin (LAPWORTH, *Soc.* **77**, 1063). — Nadeln. Schmelzp.: 220—221° (L.); 222—223° (H.). Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine bei 203° schmelzende Anilsäure.

Anilinderivate der Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$ und $C_nH_{2n-8}O_4$. **Anilinsalz des Methylhexenonbrenztraubensäurephenylimids** $C_{16}H_{19}O_3N.C_6H_5.NH_2 = (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.C({:}N.C_6H_5).CO_2H.NH_2.C_6H_5$. *B.* Bei Einwirkung von Anilin auf Methylhexenonbrenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 350) (LÉSER, *C. r.* **128**, 108). — Schmelzp.: 82°.

Verbindung $C_{22}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.C{:}CH.C({:}N.C_6H_5).CO.N.C_6H_5$ (C und N ringförmig verbunden). *B.* Durch Abspaltung von Wasser aus dem Anilinsalz des Methylhexenonbrenztraubensäurephenylimids (s. o.) beim Schmelzen oder beim Kochen mit Methylalkohol (L., *C. r.* **128**, 109). — *Darst.* Methylhexenonbrenztraubensäure wird mit Anilin auf 100° oder 180° erhitzt (L.). — Schmelzp.: 152°.

Anilinocamphoformencarbonsäure $C_{18}H_{21}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}C & C.CO_2H \\ \vdots & \vdots \\ CO & NH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus dem Anilinsalz mit verdünnter Säure bei gewöhnlicher Temperatur oder direct durch Kochen von Anilin und campheroxalsaurem Natrium (Spl. Bd. I, S. 351) in alkoholischer Lösung und Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure (B. u. A. TINGLE, *Am.* **21**, 249). — Gelbe Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 174° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn. Spaltet beim Erhitzen CO_2 ab und giebt Anilinocamphoformen (s. u.). Beim Kochen mit Alkalien entstehen Anilin und Campheroxalsäure. — Anilinsalz $C_{18}H_{21}O_3N.C_6H_7N$. *B.* Durch schwaches Erwärmen von Campheroxalsäure und Anilin in Benzollösung. Farblose Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 158° (unter Zersetzung). Spaltet sich beim langsamen Erhitzen in Anilin und die freie Säure.

Aethylester $C_{20}H_{25}O_3N = C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus 2,5 g Campheroxalsäureester, 2,6 g Anilinchlorhydrat und 1 g Kalilauge in alkoholischer Lösung bei 100° (B. u. A. TINGLE, *Am.* **23**, 226). — Mikroskopische Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 158—160° (unter Zersetzung).

Anilid $C_{24}H_{26}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=\!=}C.CO.NH.C_6H_5 \\ \vdots \quad \vdots \\ CO. \; NH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Campheroxalsäureester wird mit 2 Mol.-Gew. Anilin 3 Stunden lang auf 130° erhitzt (B. u. A. T., *Am.* **21**, 256). — Kleine, farblose Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 193°.

Anilinocamphoformen $C_{17}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=\!=}CH \\ \vdots \quad \vdots \\ CO \; NH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* 13,2 g Campheroxalsäure werden mit 6 g Anilin 30 Minuten lang auf 130° erhitzt (B. u. A. T., *Am.* **21**, 248). — Farblose, rhombische Platten oder feine Nadeln (aus Aethylacetat und Petroleumäther oder Alkohol). Schmelzp.: 166°. Goldchlorid erzeugt in alkoholischer Lösung ein krystallinisches, unbeständiges Salz. — $(C_{17}H_{21}ON)_2.H_2PtCl_6$. Schwer löslich in Wasser. Krystallisirt aus Alkohol in dicken, orangegelben Nadeln.

*Anilinderivate der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff (*S. 419 bis 421*). **Aethoxymalonsäureanilid** $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_2H_5O.CH(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Aethoxymalonsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 354) mit 3 Mol.-Gew. Anilin, neben dem Anilinomalonsäuredianilid (W. WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 553). — Krystalle aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 170—171°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird von $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ rothviolett gefärbt.

***Malanilid** $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.CH(OH).CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 419*). Schmelzpunkt: 198°. $[\alpha]_D$: —101,1° in 5%iger Pyridinlösung (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467). Für c = 1,5 ist $[\alpha]_D$: —60,66° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 250). Liefert mit PCl_5 Anilinosuccinanil (S. 231), maleïnsaures Anilin (S. 138) und Dichlormaleïnsäuredianil (S. 216).

Diphenylthiohydantoïnessigsäure $C_{17}H_{14}O_3N_2S = \begin{matrix}C_6H_5.N{:}C.S \; CH.CH_2.CO_2H \\ \vdots \quad \vdots \\ C_6H_5.N{-}CO\end{matrix}$. *B.* Beim Schmelzen von 10 g ab-Diphenylthioharnstoff (S. 197) mit 9 g Monobrombernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 286) (TAMBACH, *A.* **280**, 240). Bei 1½—2-stdg. Erhitzen auf 140° bis 144° von 1 Mol.-Gew. ab-Diphenylthioharnstoff mit 1 Mol.-Gew. Maleïnsäure (Spl.

Bd. I, S. 323) (ANDREASCH, *M.* **16**, 796). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 189—189,5° (T.); 187—188° (A.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Liefert beim Kochen mit Barytlösung Thioäpfelsäure (Spl. Bd. I, S. 460) und Diphenylthioharnstoff, und beim Kochen mit Salzsäure Anilin und Phenyldioxythiazolessigsäure (s. u.).

Phenyldioxythiazolessigsäure $C_{11}H_9O_4NS$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Diphenylthiohydantoïnessigsäure (s. o.) mit mässig verdünnter Salzsäure (TAMBACH, *A.* **280**, 243). — Schmelzpunkt: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol. — $Ag.C_{11}H_8O_4NS$. Niederschlag.

Phenylthiohydantoïn-α-Propionsäure $C_{12}H_{12}O_3N_2S$ = $\begin{matrix} HN:C.S.CH.CH(CH_3).CO_2H \\ C_6H_5.N-CO \end{matrix}$.
B. Aus Citraconsäure (Spl. Bd. I, S. 325) und Phenylthioharnstoff (S. 194) bei 125—130° (ANDREASCH, *M.* **18**, 73). — Weisse Nadeln aus Alkohol durch Wasser. Schmelzp.: 214°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Aceton und Aether, leicht in Eisessig.

Diphenylthiohydantoïn-α-Propionsäure $C_{18}H_{16}O_3N_2S$ = $\begin{matrix} C_6H_5.N:C.S.CH.CH(CH_3).CO_2H \\ C_6H_5.N-CO \end{matrix}$. *B.* Aus Citraconsäure und Diphenylthioharnstoff (S. 197) bei 120—130° (A., *M.* **18**, 75). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 124°.

Bromoxydimethylglutarsäurelactonanilid $C_{13}H_{14}O_3NBr = CH_2\left\langle\begin{matrix} CBr(CH_3).CO \\ O \\ C(CH_3).CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right.$.
B. Aus Dibrom-s-Dimethylglutarsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 299) und Anilin (AUWERS, *A.* **292**, 232). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 137—138°. Sehr leicht löslich in Aether, Aceton und Essigester, ziemlich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Oxytrimethylbernsteinsäureanil $C_{13}H_{15}O_3N$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C.CO \\ (CH_3)(OH)C.CO \end{matrix}>N.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Mol.-Gew. Oxytrimethylbernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 365) mit 1 Mol.-Gew. Anilin (A., v. CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1546; KOMPPA, BERGROTH, *B.* **29**, 1624). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145—146°.

Oxy-ααα'-Trimethylglutarsäurelactonanilid $C_{14}H_{17}O_3N = CH_2\left\langle\begin{matrix} C(CH_3)_2.CO \\ O \\ C(CH_3).CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right.$.
B. Entsteht neben bromwasserstoffsaurem Anilin aus 1 Mol.-Gew. Brom-ααα'-Trimethylglutarsäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 684), gelöst in Chloroform, und 2 Mol.-Gew. Anilin (A., *A.* **292**, 229). — Nadeln aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in heissem Ligroïn.

Formylmalonanilsäureäthylester $C_{12}H_{13}O_4N = CHO.CH(CO_2.C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Natriumformylessigester (Spl. Bd. I, S. 235) und Phenylisocyanat (S. 183) (MICHAEL, *B.* **29**, 1794). — Schmelzp.: 51—52°.

Acetmalonanilsäureäthylester $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen von Wasser zur Lösung seines Imids (s. u.) in conc. Schwefelsäure (BEHREND, F. MEYER, *B.* **33**, 623). Aus Phenylisocyanat (S. 183) und Natracetessigester (MICHAEL, *B.* **29**, 1794) bezw. Acetessigester (B., M.; DIECKMANN, *B.* **33**, 2004). — Prismen. Schmelzp.: 56—57° (B., M.), 57—58° (D.). Kaum löslich in Wasser, sonst leicht löslich, ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf, leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. $FeCl_3$ färbt die Lösungen intensiv braunroth. Kupferacetat fällt ein grünliches, schwer lösliches Cu-Salz. Spaltet sich durch 1/2-stdg. Erwärmen mit Kali in Malonanilsäure (S. 209) und Essigsäure.

Imid des Acetmalonanilsäureäthylesters $C_{13}H_{16}O_3N_2 = CH_3.C(:NH).CH(CO_2.C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Aminocrotonsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 663) und Phenylisocyanat (S. 183), neben Phenylureïdoocrotonsäureäthylester (S. 190) (B., M., *B.* **33**, 622; B., M., BUCHHOLZ, *A.* **314**, 209). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 125—126°. Wird beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge unter Entwickelung von CO_2 und NH_3 in Acetessiganilid (S. 205) übergeführt. Fügt man zur Lösung in conc. Schwefelsäure Wasser, so entsteht Acetmalonanilsäureester (s. o.).

Imid des Acetmalonthioanilsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_2N_2S = CH_3.C(:NH).CH(CS.NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Methylphenylthiouracil (S. 206) beim Erwärmen äquimolekularer Mengen β-Aminocrotonsäureesters (Spl. Bd. I, S. 663) und Phenylsenföls (S. 193) (BEHREND, MEYER, BUCHHOLZ, *A.* **314**, 224). — Gelbe, monokline Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 135—136°. Schwer löslich in Aether.

Acetondicarbonanilsäureäthylester $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Anilin und Acetondicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 375) bei 100° im

geschlossenen Rohr (neben anderen Verbindungen) (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3443). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn, löslich in verdünnter Sodalösung. Die wässerig-alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht Chinolon-γ-Essigsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 366).

Acetondicarbonsäuredianilid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = CO(CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Anilin und Acetondicarbonsäureester bei 100° im geschlossenen Rohr (neben anderen Verbindungen) (B., G., *B.* **33**, 3443). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 155° (unter Zersetzung). Löst sich unverändert in kalter Natronlauge. Die wässerig-alkoholische Lösung wird von $FeCl_3$ violett gefärbt. Beim Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure entsteht Chinolon-γ-Essigsäure.

β-Acetglutarsäureketolactonanil $C_{13}H_{13}O_3N$ = $CH_2.CO.N.C_6H_5$ / CH — $C(CH_3)$ / $CH_2.CO.O$ (Ring). *B.* Ein molekulares Gemenge von β-Acetglutarsäureketodilacton (Spl. Bd. I, S. 378) und Anilin wird auf 100° erhitzt (EMERY, *A.* **295**, 116). — Kleine Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 154° (E.); 149° (FITTIG, ROTH, *A.* **314**, 24). Kaum löslich in Ligroïn, leicht in heissem Wasser, Chloroform, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Natronlauge.

β-Acetglutarsäureketoanilimid $C_{13}H_{14}O_2N_2$ = $CH_2.CO.N.C_6H_5$ / CH — $C(CH_3)$ / $CH_2.CO.NH$ (Ring). *B.* Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das entsprechende Ketolactonanil (s. o.) (E., *A.* **295**, 118). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 207,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Anil des Acetoallylendicarbonsäureesters $C_{17}H_{19}O_4N = CH_3.C(:N.C_6H_5).C(CO_2.C_2H_5):C:CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der Lösung des Acetoallylendicarbonsäureäthylesters (Spl. Bd. I, S. 388) in Anilin (RUHEMANN, *Soc.* **71**, 326). — Glänzende, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Spaltet, mit Salzsäure gekocht, Anilin ab.

*Anilinderivate der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff (*S. 421—423*).

* **Anilalloxan** $C_{10}H_9O_4N_3 = CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>C(OH).C_6H_4.NH_2$ (*S. 421*). Durch Eintragen in heisse, conc. Schwefelsäure entsteht p-Aminobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 18) (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 108026; *C.* **1900** I, 1114). Durch heisses Alkali entsteht p-Aminophenyltartronsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1947) (B. & S., D.R.P. 112174; *C.* **1900** II, 789).

* **Säure** $C_9H_8O_3N_2$ (*S. 421, Z. 27 v. u.*). Liefert mit conc. Schwefelsäure p-Aminobenzaldehyd (B. & S., D.R.P. 108026; *C.* **1900** I, 1114).

* **Dimethylanilalloxan** $C_{12}H_{13}O_4N_3 = CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>C(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 421*). Liefert mit heisser, conc. Schwefelsäure p-Dimethylaminobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 18) (B. & S., D.R.P. 108026; *C.* **1900** I, 1114).

Monoäthylanilalloxan $C_{12}H_{13}O_4N_3$. Prismen. Sintert bei 230°, zersetzt sich bei 243° (B. & S., D.R.P. 112174; *C.* **1900** II, 789).

Diäthylanilalloxan $C_{14}H_{17}O_4N_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210—212° (unter Zersetzung) (B. & S.).

Diphenylaminalloxan $C_{16}H_{13}O_4N_3$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 232° (B. & S.).

Diphenylamindialloxan $C_{20}H_{15}O_8N_5$. Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 216° (unter Zersetzung) (B. & S.).

Aethylendiphenyldiamindialloxan $C_{22}H_{20}O_8N_6 = [CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>C(OH).C_6H_4.NH.CH_2.]_2$. Nädelchen. Zersetzt sich gegen 213° (B. & S., D.R.P. 112174; *C.* **1900** II, 790).

m-Chloranilalloxan $C_{10}H_8O_4N_3Cl$. Blättchen. Zersetzt sich über 295° (B. & S., D.R.P. 112174; *C.* **1900** II, 790).

m-Chlordimethylanilalloxan $C_{12}H_{12}O_4N_3Cl$. Platten. Zersetzt sich bei 248° (B. & S.).

m-Chlordiäthylanilalloxan $C_{14}H_{16}O_4N_3Cl$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 250—251° (B. & S.).

Tartranilsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_5N = C_2H_5.CO_2.CH(OH).CH(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Weinsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 396) mit Anilin (neben Tartranilid) (TINGLE, *Am.* **24**, 53). — Tafeln. Schmelzp.: 151—152°. Löslich in heissem Wasser.

*Tartranilid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = \begin{array}{c}OH.CH.CO.NH.C_6H_5\\ \cdot\\ OH.CH.CO.NH.C_6H_5\end{array}$ (*S 422*). Schmelzp.: 263—264° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 138); 255—256° (T., *Am.* **24**, 53); 250°. $[\alpha]_D$: +259° in 5%iger Pyridinlösung (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467). Liefert mit PCl_5 Dichlormaleïnsäuredianilid (S. 216) und Anilinomaleïnanil (S. 231).

Monacetylderivat $C_{18}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5.NH.CO.CH(O.C_2H_3O).CH(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Lösen von Diacetylweinsäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 796) in Anilin bei mässiger Wärme und mehrtägiges Stehenlassen (COHEN, HARRISON, *Soc.* **71**, 1060). — Nadeln. Schmelzp.: 148°.

*Diacetylderivat $C_{20}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5.NH.CH(O.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).CO.NH.C_6H_5$ (*S. 422*). Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 214—215° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 138). Sehr wenig löslich in Ligroïn.

Verbindung $C_{16}H_{12}O_3N_2$ oder $C_{16}H_{12}O_2N_2$. *B.* Durch Erhitzung von 10 g Diacetylweinsäureanhydrid mit 8,5 g Anilin auf 150° und Extraction mit Benzol (COHEN, HARRISON, *Soc.* **71**, 1060). — Goldgelbe Nadeln, zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 200°. Entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Anilin; die Lösung enthält weder Weinsäure noch Dioxyweinsäure.

Traubensäureanil $C_{10}H_9O_4N = \begin{array}{c}OH.CH.CO\\ \cdot\\ OH.CH.CO\end{array}>N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von saurem, traubensaurem Anilin auf 190° (WENDE, *B.* **29**, 2720). — Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 235—236°.

d-Camphoronanilsäure $C_{15}H_{19}O_5N = (CO_2H)_2C_6H_{11}.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 147° bis 148° (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1192 Anm.).

Inactive Camphoronanilsäure $C_{15}H_{19}O_5N = (CO_2H)_2C_6H_{11}.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus der inactiven Anhydrocamphoronsäure (Spl. Bd. I, S. 410) und Anilin in Benzollösung (P., T., *Soc.* **71**, 1192). — Schmelzp.: 149° unter Zersetzung.

Anhydrocamphoronsäureanilid $C_{15}H_{17}O_4N = O<\begin{array}{c}CO\\CO\end{array}>C_6H_{11}.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus α- und aus β-Anhydrocamphoronsäurechlorid durch Anilin (BREDT, *A.* **299**, 141). — Warzenförmige Aggregate von Krystallen aus Benzol. Schmelzp.: 202—203°.

Homocamphoronanilsäure $C_{16}H_{21}O_5N = (CO_2H)_2C_7H_{13}.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 98—100° (unter Zersetzung) (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **75**, 999).

S. 423, Z. 1 v. o. statt: „$C_{16}H_{16}N_2O_4$" lies: „$C_{18}H_{16}N_2O_4$".

*Anilinderivate der Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff (*S. 423—424*). Galactonsäureanilid $C_{12}H_{17}O_6N = CH_2(OH).[CH(OH)]_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 3 stdg. Erhitzen der $CaCl_2$-Verbindung des Galactonsäureesters (oder der Galactonsäure) (Spl. Bd. I, S. 424) mit überschüssigem Anilin (KOHN, *M.* **16**, 342). — Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 210°.

*Anilinderivate der Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff (*S. 424*). Aethantetracarbonsäuremethylanilid $C_{34}H_{34}O_4N_4 = [C_6H_5.N(CH_3).CO]_2CH.CH[CO.N(CH_3).C_6H_5]_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des Malonbismethylanilids (S. 210) in Benzollösung, neben Jodmalonbismethylanilid (S. 210) (VORLÄNDER, HERRMANN, *B.* **31**, 1827). — Weisse Prismen aus Weingeist. Schmelzp.: 231°. Löslich in siedendem Benzol, schwer in Aceton. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Bernsteinsäure.

Butantetracarbondianilsäure $C_{20}H_{20}O_6N_2 = (CO_2H)_2C_4H_6(CO.NH.C_6H_5)_2$. a) ***α-Derivat.*** *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Butantetracarbonsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 440) und 2 Mol.-Gew. Anilin, beide gelöst in Aceton (AUWERS, BREDT, *B.* **28**, 885). — Feine Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Aether, Chloroform und Benzol.

b) ***β-Derivat.*** *B.* Beim Verreiben von 1 Mol.-Gew. gepulvertem β-Butantetracarbonsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Anilin (A., B., *B.* **28**, 885). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. (rasch erhitzt): 187°. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig in kaltem Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Aceton und Benzol. Beim Erhitzen auf 190° entsteht β-Butantetracarbonsäuredianil (s. u.).

Butantetracarbonsäuredianil $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_4H_6\left(\begin{array}{c}CO\\CO\end{array}>N.C_6H_5\right)_2$. a) ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht neben β-Butantetracarbonsäuredianil(?) beim Erhitzen von α-Butantetracarbondianilsäure (A., B., *B.* **28**, 889). — Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 210—230°.

b) ***β-Derivat.*** *B.* Beim Erhitzen von β-Butantetracarbondianilsäure auf 190° (A., B., *B.* **28**, 886). — Rhomben aus Essigsäure. Schmelzp.: 194—197°. Leicht löslich in heissem Chloroform, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Dicarboxylglutaconanilsäuretriäthylester $C_{19}H_{23}O_7N = (CO_2.C_2H_5)_2CH.CH:C(CO_2.C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 10 Minuten langem Schütteln von 3 g 6-Aethoxycumalin-3,5-Dicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 445), gelöst in wenig Benzol, mit 3 g Anilin, gelöst in 300 g absolutem Alkohol (BAND, *A.* **285**, 140). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Geht beim Erhitzen in N-Phenyl-α-Keto-α'-Oxydihydropyridin-$\Delta^{3,5}$-ββ'-Dicarbonsäureester $C_{17}H_{17}O_6N$ (s. Spl. zu Bd. IV, S. 175) über.

*Anilide der Sulfonsäuren (*S. 424—425*).

Die im Hptw. Bd. II S. 424, Z. 15 v. u. als **Trichlormethansulfonanilid** *beschriebene Verbindung von Mac Gowan ist wahrscheinlich* **dichlormethansulfonsaures Anilin** $CHCl_2.SO_3.NH_3.C_6H_5$ (HANTZSCH, *A.* **296**, 87).

***Benzolsulfanilid** $C_{12}H_{11}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_5$ (*S. 424*). Aus Essigäther tetragonale Pyramiden, seltener Tafeln (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **30**, 191).

***Benzolsulfonmethylanilid** $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5)(CH_3)$ (*S. 425*). Aus Essigäther monokline Lamellen und Tafeln. Schmelzp.: 79—80° (B., *Z. Kr.* **30**, 191).

Dibenzolsulfonanilid $C_{18}H_{15}O_4NS_2 = C_6H_5.N(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Anilin und viel Benzolsulfochlorid oder aus $C_6H_5SO_2.NH.C_6H_5$ und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali (SOLONINA, *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868). — Krystalle vom Schmelzp.: 128—129°. Unlöslich in Alkali.

Formylbenzolsulfonanilid $C_{13}H_{11}O_3NS = C_6H_5.N(CHO).SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Formophenyliminoäthyläther (S. 168) und Benzolsulfochlorid bei 38—43° (WHEELER, WALDEN, *Am.* **19**, 135; WH., SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 757). — Rhombische Säulen. Schmelzp.: 148—149°. Giebt mit 10%iger Natronlauge Benzolsulfanilid.

Acetylbenzolsulfonanilid $C_{14}H_{13}O_3NS = C_6H_5.N(C_2H_3O).SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzolsulfanilids und Essigsäureanhydrid in Benzollösung (WH., S., W., *Am.* **19**, 760). — Monoklin, hemimorph, pyroelektrisch. Schmelzp.: 116,5°.

Propionylbenzolsulfonanilid $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5.N(C_3H_5O).SO_2.C_6H_5$. Monoklin, hemimorph, pyroelektrisch. Schmelzp.: 115° (WH., S., W., *Am.* **19**, 761).

n-Butyrylbenzolsulfonanilid $C_{16}H_{17}O_3NS = C_6H_5.N(C_4H_7O).SO_2.C_6H_5$. Derbe Prismen. Schmelzp.: 89—90° (WH., S., W., *Am.* **19**, 763).

Dibenzolsulfondiphenylharnstoff $C_{25}H_{20}O_5N_2S_2 = CO[N(C_6H_5).SO_2.C_6H_5]_2$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Benzolsulfanilids mit $COCl_2$, gelöst in Benzol (TISCHENDORFF, *J. pr.* [2] **51**, 350). — Schmelzp.: 198°. Beständig gegen wässerige Laugen. Wird von alkoholischer Kalilauge zerlegt in CO_2, Ammoniak und Benzolsulfanilid.

Benzol-o-Disulfonsäure-Dianilid $C_{18}H_{16}O_4N_2S_2 = C_6H_4(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Monokline Prismen. Schmelzp.: 241° (ARMSTRONG, NAPPER, *P. Ch. S.* Nr. 226).

4-Brombenzoldisulfonsäure(1,2)-Dianilid $C_{18}H_{15}O_4N_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Monokline Platten. Schmelzp.: 182° (A., N., *P. Ch. S.* Nr. 226).

Toluolsulfonsäureanilid** $C_{13}H_{13}O_2NS = C_7H_7.SO_2.NH.C_6H_5$ (*S. 425*). a) ****o-Derivat (*S. 425*). Tafelartige Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136° (REMSEN, KOHLER, *Am.* **17**, 343). Leicht löslich in kaltem Alkohol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht o-Toluolsulfonamid (S. 76) (TRÖGER, ULLMANN, *J. pr.* [2] **51**, 437).

b) ****m-Derivat*** (*S. 425*). Monokline Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 96° (GRIFFIN, *Am.* **19**, 198). Aeusserst leicht löslich in Alkohol.

c) ****p-Derivat*** (*S. 425*). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht p-Toluolsulfonamid (T., U., *J. pr.* [2] **51**, 437).

***p-Toluolsulfonmethylanilid** $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3.C_6H_4.SO_2.N(CH_3).C_6H_5$ (*S. 425*). Aus Essigäther monokline Lamellen oder Tafeln (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **30**, 191).

***Aethylanilid** $C_{15}H_{17}O_2NS = CH_3.C_6H_4.SO_2.N(C_2H_5).C_6H_5$ (*S. 425*). Aus Essigäther rhombische Prismen (B., *Z. Kr.* **30**, 191).

Di-p-Toluolsulfondiphenylharnstoff $C_{27}H_{24}O_5N_2S_2 = CO[N(C_6H_5).SO_2C_6H_4.CH_3]_2$. *B.* Aus dem Natriumsalze des p-Toluolsulfanilids und $COCl_2$ (TISCHENDORFF, *J. pr.* [2] **51**, 350). — Schmelzp.: 210°.

Toluoldisulfonanilid $C_{19}H_{18}O_4N_2S_2 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. a) ***2,4-Derivat.*** Monokline (POPE, *Z. Kr.* **31**, 131) Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 755).

b) ***2,5-Derivat.*** Schmelzp.: 178° (W., B., *Soc.* **73**, 744, 758).

c) ***2,6-Derivat.*** Prismen. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Benzol (W., B., *Soc.* **73**, 772).

d) ***3,4-Derivat.*** Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Aether, schwer in Alkohol, sehr wenig in Petroleumäther (W., B., *Soc.* **73**, 752).

e) ***3,5-Derivat.*** Schmelzp.: 153° (W., B., *Soc.* **73**, 739, 749).

Chlortoluolsulfonanilid $C_{13}H_{12}O_2NClS = CH_3.C_6H_3Cl.SO_2.NH.C_6H_5$. a) ***2-Chlor-4-Sulfonanilid.*** Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform (W., B., *Soc.* **73**, 765).

b) ***2-Chlor-5-Sulfonanilid.*** Trikline (POPE) Prismen. Schmelzp.: 92° (W., B., *Soc.* **73**, 765).

c) ***4-Chlor-2-Sulfonanilid.*** Monokline (POPE, *Z. Kr.* **31**, 132) Tafeln. Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (W., B., *Soc.* **73**, 762).

d) ***4-Chlor-3-Sulfonanilid.*** Monokline (POPE) Prismen. Schmelzp.: 188° (W., B., *Soc.* **73**, 760).

Chlortoluoldisulfonanilid $C_{19}H_{17}O_4N_2ClS_2 = CH_3.C_6H_2Cl(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. a) ***2-Chlor-3,5-Disulfonanilid.*** Prismen. Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol (W., B., *Soc.* **73**, 751).

b) ***2-Chlor-4,5-Disulfonanilid.*** Prismen. Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol (W., B., *Soc.* **73**, 747).

c) ***2-Chlor-4,6-Disulfonanilid.*** Aus verdünntem Alkohol längliche Tafeln. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol (W., B., *Soc.* **73**, 776).

d) ***4-Chlor-2,5-Disulfonanilid.*** Schuppen oder Prismen. Schmelzp.: 245°. Sehr wenig löslich in Benzol, schwer in Alkohol, leicht in Aceton (W., B., *Soc.* **73**, 744).

e) ***4-Chlor-2,6-Disulfonanilid.*** Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol (W., B., *Soc.* **73**, 771).

f) ***4-Chlor-3,5-Disulfonanilid.*** Schuppen. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 184° (W., B., *Soc.* **73**, 743).

2-Bromtoluol-3,5-Disulfonanilid $C_{19}H_{17}O_4N_2BrS_2 = CH_3.C_6H_2Br(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Aus Benzol viereckige Prismen, aus verdünntem Alkohol Nadeln (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 750). — Schmelzp.: 194°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol.

***Anilid der Sulfosäure von 5-Tertiärbutyl-1,3-Xylol** $C_{18}H_{23}O_2NS = C_4H_9.C_6H_2(CH_3)_2.SO_2.NH.C_6H_5$ (S. *425*). {.... (NÖLTING, *B.* **25**, 791}; BAUR, *B.* **27**, 1608).

Naphtalin-1,4-Disulfonanilid $C_{22}H_{18}O_4N_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 179° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1156).

Anthracen-β-Sulfonanilid $C_{20}H_{15}O_2NS = C_{14}H_9.SO_2.NH.C_6H_5$. Graue Krystallblättchen. Schmelzp.: 201° (HEFFTER, *B.* **28**, 2259). Kaum löslich in Alkohol und Benzol.

*Anilinoalkohole (*S. 426—427*). ***(N)1-Phenylmorpholin** $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>O$ (*S. 426*). *B.* Beim Erhitzen von Diäthoxylanilin (Hptw. Bd. II, S. 426) mit 70%iger Schwefelsäure auf ca. 160° (KNORR, D.R.P. 95854; *C.* **1898** I, 813).

6-Phenylaminohexanol(2) $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 4,5 g Natrium in die kochende Lösung von 5 g 6-Phenylaminohexanon(2) (S. 237) in 40 g absolutem Alkohol (LIPP, *A.* **289**, 247). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 44—45°. Kp_{720}: 320—322°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

3-Phenylaminopropandiol(1,2), Phenylglykolin $C_9H_{13}O_2N = C_6H_5.NH.CH_2.CH(OH).CH_2OH$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 150° von 10 g des Aethyläthers (s. u.) mit 30 g conc. Salzsäure (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **27**, 3425). — Pulver aus Benzol. Schmelzpunkt: 52°. Kp_{50}: 249°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Beim Erhitzen entstehen Chinolin (Hptw. Bd. IV, S. 247) und Skatol (Hptw. Bd. IV, S. 221).

1-Aethyläther $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_5.NH.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5$. *B.* Man versetzt 100 g Formanilid (S. 166), gelöst in 250 g absolutem Alkohol, mit 19 g Natrium, gelöst in 250 g Alkohol, und dann mit 106 g s-Dichlorhydrin (Hptw. Bd. I, S. 244). Nach ½-stdg. Erwärmen setzt man 140 g Kalilauge, gelöst in 700 g Alkohol, hinzu, erwärmt 1 Stunde und saugt ab. Das Filtrat wird mit festem Kali versetzt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Der nicht flüchtige Rückstand wird mit Aether ausgezogen, der ätherische Extrakt im Vacuum fractionirt (B., K., *B.* **27**, 3422). — Rhombische Täfelchen aus Aether + Ligroïn. Schmelzp.: 61,5°. Kp_{40}: 217° (i. D.). Sehr wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Liefert mit P_2O_5 Chinolin und Skatol(?).

*Anilinosäuren (*S. 427—441*). Vergleichende Studien über den Reactionsverlauf zwischen Anilin, seinen Substitutionsproducten und Homologen einerseits und verschiedenen Bromfettsäure-Estern, -Amiden und -Aniliden andererseits: BISCHOFF, *B.* **30**, 2303, 2310, 2315, 2760, 2764, 2769, 3174, 3178; **31**, 3015, 3025.

***Anilid des Phenyltaurins, Anilinoäthansulfonanilid** $C_{14}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.SO_2.NH.C_6H_5$ (*S. 427*). *B.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Aethandisulfonchlorid (1,2) (Spl. Bd. I, S. 137) (neben Anhydrophenyltaurin) (KOHLER, *Am.* **19**, 746). — Farblose Tafeln. Schmelzp.: 75°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und Basen. — $*C_{14}H_{16}O_2N_2S.HCl$. Tafeln. Schmelzp.: 171°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether.

Acetanilinoäthansulfonanilid $C_{16}H_{18}O_3N_2S = C_6H_5.N(C_2H_3O).CH_2.CH_2.SO_2.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Anilinoäthansulfonanilid mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (K., *Am.* **19**, 748). — Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

***Anhydrophenyltaurin** $C_8H_9O_2NS = \begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2.SO_2 \end{matrix} \!\!>\! N.C_6H_5$ (*S. 427*). *B.* Bei Einwirkung von Anilin auf Aethandisulfochlorid (1,2) (neben Anilinoäthansulfonanilid, s. o.) (K., *Am.* **19**, 746). — Dicke Tafeln.

***Anilinoessigsäure, Phenylglycin** $C_8H_9O_2N = C_6H_5.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 427*). *B.* Beim Erhitzen der wässerigen Lösung von Anilinomalonsäure (S. 230) (REISSERT, *B.* **31**, 384). Durch Reduction von Oxanilsäure (S. 207) mit Zinkstaub und Wasser oder ihres Natriumsalzes mit Natriumamalgam (KÖPP & Co., D.R.P. 64909; *Frdl.* **III**, 284). — Derbe Krystalle. Schmelzp.: 125°. Stark giftig: THESEN, *H.* **23**, 28.

S. 427, Z. 8 v. u. statt: „M. 10, 25" lies: „M. 10, 250".

***Aethylester** $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 428*). Bei der Einwirkung von alkoholischer Natriumäthylatlösung entsteht Diphenyl-$\alpha\gamma$-Diacipiperazin (S. 226); bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf die Benzollösung des Esters dagegen N-Phenyloxyanilinopyrrolon (Spl. zu Bd. IV, S. 518) (VORLÄNDER, DE MOUILPIED, *B.* **33**, 2468).

***Amid** $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 428*). *B.* Glatt aus Anilin und Chloracetamid (Spl. Bd. I, S. 701) in alkoholischer Lösung beim Einkochen bis zum Verschwinden des Alkohols (RUPE, HEBERLEIN, RÖSLER, *A.* **301**, 72). — Blättchen. Schmelzpunkt: 133°. Liefert eine Nitrosoverbindung.

***Anilid** $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 428*). *B.* Chloressigsäurephenylester (Hptw. Bd. II, S. 662) wird mit Anilin gekocht (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 965). Aus Anilin und Bromacetanilid (Hptw. Bd. II, S. 363) bei 160° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2316). Beim Zufügen von conc. Schwefelsäure zu Anilinomalonanilsäure (S. 230), welche mit der 10-fachen Menge Wasser übergossen ist (REISSERT, *B.* **31**, 386). — Nädelchen aus viel Wasser. Schmelzp.: 113°.

Phenylglycylurethan $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch kurze Einwirkung von Anilin auf Chloracetyläthylurethan (Spl. Bd. I, S. 714) unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 340). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 80° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnten Säuren. Spaltet sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade in Alkohol und α-Phenylhydantoïn (S. 189). Wird durch kalte Natronlauge sofort zu phenylhydantoïnsaurem Natrium verseift.

Phenylglycylharnstoff $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf Chloracetylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 732) bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur (F., B., *Ar.* **237**, 333). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol. Spaltet sich durch Erhitzen auf etwa 200° in Ammoniak und α-Phenylhydantoïn (S. 189).

Phenylglycylmethylharnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus Anilin und Methyl-Chloracetylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 732) (F., B., *Ar.* **237**, 335). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 145°.

Phenylglycylphenylharnstoff $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf Chloracetylphenylharnstoff (S. 188) (F., B., *Ar.* **237**, 335). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 160°.

Phenylglycinhydrazid $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phenylglycinester (s. o) und 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 448). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 126,5°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, kaum in Aether. Mit salpetriger Säure entsteht Nitrosophenylglycinazid (S. 226) und Nitrosodiphenylamin.

***Nitrosophenylglycin** $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5.N(NO).CH_2.CO_2H$ (*S. 428*). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser theilweise in Methylphenylnitrosoamin (S. 146) und CO_2, während seine Salze gegen siedendes Wasser beständig sind. Bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf das freie Nitrosophenylglycin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2476), sowie auf dessen öligen Aethylester entstehen 15—20% p-Aminoldiazobenzolchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1527) (O. F., *B.* **32**, 247). — NH_4-**Salz.** Blättchen. Leicht löslich in Wasser. —

Phenylhydrazinsalz $C_{14}H_{16}O_3N_4$. Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Aethylester des Nitrosophenylglycins $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von 75 g $NaNO_2$ in die mit 500 ccm Salzsäure (20%ig) versetzte Lösung von 250 g Phenylglycinester (S. 225) in 500 ccm Alkohol (HARRIES, *B.* **28**, 1224). — Gelbrothes Oel. Unlöslich in Wasser. Bei der Reduction mit Zinkstaub (+ Essigsäure) entsteht aa-Phenylhydrazinoessigester (Hptw. Bd. IV, S. 738).

Amid $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5.N(NO).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Anilinoessigsäureamid (S. 225) sowie aus aa-Phenylhydrazinoacetamid (Spl. zu Bd. IV, S. 739) durch $NaNO_2$ in verdünnter salzsaurer Lösung (RUPE, HEBERLEIN, RÖSLER, *A.* **301**, 73). — Flache, gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. Giebt die Nitrosoreaction und bei der Reduction aa-Phenylhydrazinoacetamid.

Anilid $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.N(NO).CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylhydrazinoacetanilid (Hptw. Bd. IV, S. 739) und aus Anilinoessigsäureanilid (S. 225) in Essigsäurelösung durch $NaNO_2$ in der Kälte (R., H., *A.* **301**, 65). — Lange, schwach gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144°. Giebt die Nitrosoreaction und bei der Reduction Phenylhydrazinoacetanilid.

Azid $C_8H_7O_2N_5 = C_6H_5.N(NO).CH_2.CO.N_3$. *B.* Entsteht neben Nitrosodiphenylamin beim Eintröpfeln von Essigsäure unter Kühlung in die mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ versetzte conc. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylglycinhydrazid (S. 225) (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 449). Man behandelt die nach einiger Zeit in der Kälte ausgeschiedenen, abfiltrirten und ausgewaschenen Krystalle mit Alkohol, wobei nur Nitrosophenylglycinazid gelöst wird. — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 41—42°. Theilweise flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

p-Nitrophenylglycin $C_8H_8O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Duch Einfliessenlassen einer kalten, conc. Lösung von 1 Thl. Monochloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) in die siedende Lösung von 4 Thln. p-Nitranilin (S. 143) in 50 Thln. Wasser (Höchster Farbw., D.R.P. 88433; *Frdl.* **IV**, 1156). — Gelbe Krystalle aus Wasser, die gegen 210° sintern und bei 225° unter stürmischer Gasentwickelung schmelzen.

***Methylphenylglycin** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CO_2H$ (*S. 428*). *B.* Entsteht neben methylindolsultonsaurem Natrium ((Hptw. Bd. IV, S. 219) bei der Einwirkung von Methylanilin (S. 145) auf Glyoxalnatriumdisulfit (Hptw. Bd. I, S. 966) (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* **27**, 3258).

Methylphenylglycylurethan $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Methylanilin (S. 145) auf Chloracetylurethan (Spl. Bd. I, S. 714) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 344). — Schuppen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 117°.

Methylphenylglycylcarbamidsäureisobutylester $C_{14}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CO.NH.CO_2.C_4H_9$. *B.* Aus Methylanilin und Chloracetylcarbamidsäureisobutylester (Spl. Bd. I, S. 714) (FR., B., *Ar.* **237**, 344). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 103°.

Methylphenylglycylharnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Methylanilin (S. 145) und Chloracetylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 732) (FR., B., *Ar.* **237**, 334). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 200°.

Aethylphenylglycylharnstoff $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5.N(C_2H_5).CH_2.CO.NH.CO.NH_2$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 200° (FR., B., *Ar.* **237**, 334).

Chlorformyl-Anilinoessigsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3NCl = ClCO.N(C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in die Benzollösung des Anilinoessigesters (S. 225) (HENTSCHEL, *B.* **31**, 509). — Flache, wasserhelle Prismen aus Petroleumäther + Alkohol. Schmelzp.: 60°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Gasentwickelung. Leicht löslich, ausser in Petroleumäther.

Anilinoformyl - Anilinoessigsäureäthylester, ab - Diphenylureïdoessigester $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Chlorformyl-Anilinoessigsäureester (s. o.) mit Anilin (H., *B.* **31**, 509). — Schmelzp.: ca. 80°. Wandelt sich schon bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol in Diphenylhydantoïn (S. 203) um.

Diphenyldiacipiperazin** $C_{16}H_{14}O_2N_2$. a) ***Diphenyl-αγ-Diacipiperacin

$C_6H_5.N.CH_2.CO$
$CO.CH_2.N.C_6H_5$ (*S. 430*). *B.* Durch 20 Minuten langes Erwärmen von 45 g Anilinoessigester (S. 225) mit 5,8 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol (VORLÄNEDR, DE MOUILPIED, *B.* **33**, 2468). — Schmelzp.: 264°. Die Schmelze mit Kalihydrat scheidet, in Wasser gelöst, durch Luft reichlich Indigoblau (Hptw. Bd. II, S. 1618) ab (KUHARA, CHIKASHIGÉ, *Am.* **24**, 167).

S. 431, Z. 23 v. o. statt: „150—155°“ lies: „150—151°“.

Diglykolphenylamidsäure-Diäthylester, Phenyliminodiessigsäure-Diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5.N(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Anilin und Bromessigsäureester (Hptw. Bd. II, S. 478) durch Erhitzen auf 165—170° (8 Stunden) in geringer Menge neben Anilinoessigsäureester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2309). — Weingelbes Oel. Kp_{15}: 195—200°.

Diamid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.N(CH_2.CO.NH_2)_2$. *B.* Aus Bromacetamid (4,14 g) (Spl. Bd. I, S. 701) und Anilin (2,79 g) durch Erwärmen auf 70°, Kühlen nach Beginn der Reaction und wieder kurzes Erwärmen bis 100° (B., *B.* **30**, 2311). — Schwachgraue Wärzchen aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure tief blutrothe Färbung.

*__Imid__ $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.N\begin{matrix}<CH_2.CO\\<CH_2.CO\end{matrix}>NH$ (*S. 431*). *B.* Man erhitzt Bromacetamid und Anilin bis zur beginnenden Reaction und lässt nun die freiwillige Temperaturerhöhung, ohne abzukühlen, bis 170° gehen (B., *B.* **30**, 2312). — Hellgelbe Krystalle aus heissem, 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in heissem Wasser.

*__Anilinopropionsäure__ $C_9H_{11}O_2N$ (*S. 431—433*). a) *__α-Anilinopropionsäure__* $CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 431—433*). *__Amid__ $C_9H_{12}ON_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO.NH_2$ (*S. 432*). *B.* Aus α-Brompropionamid (Spl. Bd. I, S. 703) und Anilin bei 75—80° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2312). — Schiefwinklige Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144°.

*__Anilid__ $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$ (*S. 432*). *B.* Aus Anilin und Brompropionsäure-Amid oder -Anilid (Hptw. Bd. II, S. 369) (B., *B.*, **30**, 2313, 2317). — Schmelzp.: 126—127°.

*__Nitril__ $C_9H_{10}N_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CN$ (*S. 432*). *B.* Bei Einwirkung von Blausäure auf Aethylidendiphenamin (S. 234) (EIBNER, *B.* **30**, 1448). — Schmelzp.: 92°.

α-Anilino-β-Chlorpropionsäurenitril $C_9H_9N_2Cl = CH_2Cl.CH(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Durch Zusatz von Chloracetaldehyd (Spl. Bd. I, S. 473) zu einer mit Blausäure versetzten ätherischen Anilinlösung (E., *A.* **302**, 356). — Quadratische, an den Ecken abgestumpfte Tafeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Zersetzt sich, über den Schmelzpunkt erhitzt, unter HCN-Abspaltung.

Chloranilinopropionsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_2NCl = CH_3.CH(NH.C_6H_4Cl).CO_2.C_2H_5$. a) ***o-Chlorderivat.*** *B.* Man erwärmt o-Chloranilin mit α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) (4 Stunden bei 100°) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2760). — Oel. Kp: 280—285°.

b) ***m-Chlorderivat.*** Grosse, farblose, monokline Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 40,3°. Kp: 288—294°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

c) ***p-Chlorderivat.*** Dickflüssiges Oel. Kp: 300—306°.

p-Chloranilinopropionsäurenitril $C_9H_9N_2Cl = CH_3.CH(NH.C_6H_4Cl).CN$. *B.* Durch Zusatz von Acetaldehyd zu einer ätherischen Lösung von p-Chloranilin und absoluter Blausäure (EIBNER, *A.* **302**, 355). — Wasserklare Platten. Schmelzp.: 114,5°. Zersetzt sich beim Ueberschmelzen langsam unter HCN-Entwickelung.

o-Nitroanilinopropionsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_4.NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus o-Nitroanilin und α-Brompropionsäureester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2765). — Orangegelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 142,5°.

m-Nitroanilinopropionsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_4.NO_2).CO_2.C_2H_5$. Kleine, gelbe Nädelchen aus Aether. Schmelzp.: 203° (B., *B.* **30**, 2766).

p-Nitroanilinopropionsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_4.NO_2).CO_2H$. Goldgelbe Tafeln (mit $1H_2O$) aus heissem Wasser. Schmelzp.: 147° (B., *B.* **30**, 2767). Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Gelbe Krystalle aus Aether oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 86—87° (B.).

Nitril $C_9H_9O_2N_3 = CH_3.CH(NH.C_6H_4.NO_2).CN$. *B.* Aus Aethylidendi-p-Nitrodiphenamin (S. 235) und absoluter Blausäure (EIBNER, *A.* **302**, 354). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 120°.

α-Methylanilinopropionsäure, Methylphenylalanin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5.N(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) (BISCHOFF, *B.* **31**, 3019). — Zähes, braunes Oel.

Aethylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5.N(CH_3).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Dimethylanilin (S. 148) und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) (B., *B.* **31**, 3018). — *Darst.* 5,35 g Methylanilin (S. 145) werden mit 4,5 g α-Brompropionester 4 Stunden lang auf 100° erhitzt (B., *B.* **30**, 3175). — Fast farbloses Oel. Kp: 260—265°.

α-Aethylanilinopropionsäureäthylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5.N(C_2H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 24,2 g Aethylanilin (S. 153) und 18,1 g Brompropionester 4 Stunden lang auf 120° (B., *B.* **30**, 3178). — Hellgelbliches Oel. Kp_{771}: 268—270°.

Diphenylaminopropionsäureäthylester $C_{17}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2N.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylamin (S. 155) und α-Brompropionsäureester bei 200° (B., *B.* **31**, 2679). — Dickflüssiges, stark fluorescirendes Oel. Kp_{29}: 217°.

b) *β-**Anilinopropionsäure** $C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 433*). Aethylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus β-Jodpropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 179) und Anilin (HARRIES, LOTH, *B.* **29**, 514). — Hellgelbes Oel. Kp_{18}: 175°.

Nitrosoderivat des Aethylesters $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.N(NO).CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Oel (H., L.). Bei der Reduction mit Aluminiumamalgam (+ Aether) entsteht a-β-Phenylhydrazinopropionsäureester.

*Anilinobuttersäuren $C_{10}H_{13}O_2N$ (*S. 433—435*). a) *α-**Anilinobuttersäure** $CH_3.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 433*). *Aethylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_{10}H_{12}NO_2.C_2H_5$ (*S. 434*). *B.* Aus Anilin und α-Brombuttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 483) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2307). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 26°.

*Amid $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO.NH_2$ (*S. 434*). *B.* Durch Erhitzen von α-Brombutyramid (Spl. Bd. I. S. 703) mit Anilin auf 130° (gleiche Mengen) (B., *B.* **30**, 2313). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 123°.

Anilid $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und α-Brombutyranilid (Hptw. Bd. II, S. 370) (B., *B.* **30**, 2317). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 91—92°.

α-Methylanilinobuttersäureäthylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5.N(CH_3).CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 21,4 g Methylanilin mit 19,5 g α-Brombuttersäureester 4 Stunden auf 100° (B., *B.* **30**, 3175). — Oel. Kp: 270—275°.

α-Aethylanilinobuttersäureäthylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5.N(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{751}: 273—276 (B.).

c) *γ-**Anilinobuttersäure** $C_6H_5NH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 434*). *B.* Aus dem γ-Anilinobuttersäurelactam (s. u.) durch Erhitzen mit Barythydrat (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* **295**, 41). — $Ag.C_{10}H_{12}O_2N$. Weisser, flockiger Niederschlag, kaum löslich in Wasser. — Chlorhydrat $C_{10}H_{13}O_2N.HCl$. *B.* Aus dem Silbersalz der γ-Anilinobuttersäure in trockenem Aether mittels H_2S und Behandeln des ätherischen Filtrats mit trockener Salzsäure (A., B., *A.* **295**, 42). — Schmelzp.: 135,5—136,5°.

γ-Anilinobuttersäurelactam, Phenylpyrrolidon $C_{10}H_{11}ON = \begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > N.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von Dichlormaleïnanilchlorid (S. 217) mit Natriumamalgam in eisessig-ätherischer Lösung (A., B., *A.* **295**, 39). — *Darst.* Durch elektrolytische Reduction von Succinanil (S. 210) in schwefelsaurer Lösung (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 74). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 68—69°. Kp_{11}: 180—182°.

e) *β-**Anilinoisobuttersäure** $C_6H_5.NH.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 435*). *Im Hptw. sind unter dieser Rubrik ein Amid und Nitril aufgeführt, welche sub d) zur α-Anilinoisobuttersäure gehören.*

Amid $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5.NH.CH_2.C(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Aus 2-Bromisobutyramid (Spl. Bd. I, S. 704) und Anilin bei 170° (unter Umlagerung) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2314). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 136°.

Anilid $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5.NH.CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und α-Bromisobuttersäureanilid (Hptw. Bd. II, S. 370) (unter Umlagerung) (B., *B.* **30**, 2318). — Tafelförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in conc. Salzsäure, Schwefelsäure, Alkohol, Aether und Chloroform.

p-Nitro-β-Anilinoisobuttersäureäthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitroanilin und α-Bromisobuttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 484) bei 140° (B., *B.* **30**, 2768). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 74°.

S. 435, Z. 29 v. u. statt: „244" lies: „2332".

α-Anilinoisovaleriansäureäthylester $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH.CH(NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Anilin und Bromisovaleriansäureester (Hptw. Bd. I, S. 485) (B., *B.* **30**, 2308). — Oel. Kp: 275—280°.

α-Anilinoisovaleriansäureanilid $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH.CH(NH.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus α-Bromisovaleranilid (S. 177) und Anilin bei 190° (B.). — Krystalle. Schmelzp.: 105—106°.

α-Anilinoarachinsäure $C_{26}H_{45}O_2N = C_{18}H_{37}CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von α-Bromarachinsäure (Spl. Bd. I, S. 178) mit Anilin auf 140° (BACZEWSKI, *M.* **17**, 541). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 138—139°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Aether und Chloroform, unlöslich in Ligroïn.

Anilid $C_{32}H_{50}ON_2 = C_{18}H_{37}.CH(NH.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von α-Bromarachinsäure mit überschüssigem Anilin auf 180° (B., *M.* **17**, 540). — Amorphe Körnchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn.

a-Phenyl-β-Ureïdoacrylsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2 = NH_2.CO.N(C_6H_5).CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das Natriumsalz des Phenyluracilcarbonsäureäthylesters (S. 231) (MÜLLER, *J. pr.* [2] **56**, 496). — Verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 272°. Löslich in Wasser und Alkohol.

γ-Anilino-α-Methylcrotonsäure $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5.NH.CH_2.CH:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Aufspaltung des Lactams (s. u.) mit Barytwasser (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, *A.* **295**, 65). — $Ag.C_{11}H_{12}O_2N$. Weisser, lichtempfindlicher Niederschlag.

Lactam $C_{11}H_{11}ON = \begin{matrix} CH_3.C.CO \\ \| \\ HC.CH_2 \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von Chlorcitraconanildichlorid (S. 217) mit 3%igem Natriumamalgam in eisessig-ätherischer Lösung (A., M., *A.* **295**, 64). — Schmelzp.: 97—97,5°.

Lactam der γ-Anilino-αα-Dimethyl-βγ-Dichlorcrotonsäure $C_{12}H_{11}ONCl_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C \quad CO \\ \vdots \\ CCl:CCl \end{matrix}\!\!>NC_6H_5$. *B.* Aus αα-Dimethyl-α'α'-Dichlorsuccinanilchlorid (S. 212), gelöst in Aether mit Natriumamalgam und Eisessig (A., SCHRÖTER, *A.* **295**, 72). Bei mehrtägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Dimethyldichlorsuccinanilchlorid mit 2 Mol.-Gew. Quecksilberdiphenyl und Benzol bei 175° (A., S.) — Krystalle aus Xylol. Schmelzp.: 99°. Unlöslich in Wasser. Liefert beim Erwärmen mit Eisessig das αα-Dimethyl-α'-Monochlorsuccinanil (S. 212). Wird von PCl_5 in Dimethyldichlorsuccinanilchlorid zurückverwandelt.

2-Anilinopentanol(4)-Säure(1) $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3.CH(OH).CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Stehen von 5 g des Anhydrids (s. u.) mit 40 ccm 20%iger Natronlauge (MÜNCH, *B.* **27**, 1294). Man fällt mit Eisessig. — Warzen. Schmelzp.: 143° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser.

Anhydrid, α-Anilino-γ-Valerolacton $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5.NH.CH\!\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH.CH_3 \\ \vdots \\ CO.O \end{matrix}$.
B. Man sättigt eine ätherische Lösung des Nitrils (s. u.) mit trockenem Salzsäuregas, tröpfelt auf den entstandenen Niederschlag concentrirte Salzsäure und lässt einige Stunden stehen. Das auf Thon getrocknete Product behandelt man mit Wasser, versetzt die filtrirte wässerige Lösung tropfenweise mit Ammoniak und filtrirt den entstandenen Niederschlag ab (M.). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 59° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Nitril $C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Man versetzt eine ätherische Lösung von Anilin mit überschüssiger HCN und tröpfelt unter Kühlung Aldol (Spl. Bd. I, S. 484) hinzu (M.). Nach einigen Tagen verjagt man den Aether und überschüssiges Aldol durch einen kräftigen Luftstrom. — Oel. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3-Anilino-2-Methylbutanol(4)-Säure(1) $C_{11}H_{15}O_3N = HO.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Siehe unten das Anhydrid (WOLFF, *A.* **288**, 23). — $Ba(C_{11}H_{14}O_3N)_2$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids mit Barytwasser. Amorph.

Anhydrid, β-Anilino-α-Methylbutyrolacton $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5.NH.CH\!\!<\!\begin{matrix} CH_2 \quad O \\ \vdots \\ CH(CH_3).CO \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in die Lösung von 20 g Tetrinsäureanilid (S. 206) in 360 g heissem Fuselöl (W., *A.* **288**, 22). Man erhitzt bis zum Sieden. — Lange Nadeln oder Blätter aus Wasser, feine Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in kaltem Ligroïn. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Wird durch Aufkochen mit verdünnter Salzsäure nicht verändert.

α-Anilino-γ-Oxycrotonsäureanhydrid $C_{10}H_9O_2N = \begin{matrix} CH.CH_2 \\ \because \\ C_6H_5.NH.C - CO \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Aus α-Bromoxycrotonsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 240), gelöst in verdünntem Alkohol und Anilin (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 281). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 217—218° (rasch erhitzt). Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in heissem Benzol und Chloroform.

α-Anilino-β-Chlor-γ-Oxycrotonsäureanhydrid $C_{10}H_8O_2NCl = \begin{matrix} CCl.CH_2 \\ \because \\ C_6H_5.NH.C \quad CO \end{matrix}\!\!>O$.
B. Beim Versetzen einer Lösung von αβ-Dichloroxycrotonsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 240) in Alkohol (50%ig) mit Anilin (H., C., *Am.* **16**, 287). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 183°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

α-Anilino-β-Brom-γ-Oxycrotonsäureanhydrid $C_{10}H_8O_2NBr = \begin{matrix} CBr.CH_2 \\ \because \\ C_6H_5.NH.C \quad CO \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Eine Lösung von 1 Thl. αβ-Dibromoxycrotonsäureanhydrid

(Spl. Bd. I, S. 241) in 20 Thln. Alkohol wird mit 20 Thln. Wasser und dann mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Anilin versetzt (H., C., *Am.* **16**, 208). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp. (rasch erhitzt): 186—187° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroïn, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

4-Phenylamino-2-Phenyliminopentansäure $CH_3.CH(NH.C_6H_5).CH_2.C(:N.C_6H_5).CO_2H$ *s. S. 205.*

γ-Anilino-α-Dimethylacetessigsäuremethylester $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5.NH.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf γ-Brom-α-Dimethylacetessigsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 244) in Aether (Conrad, Hock, *B.* **32**, 1206). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 64°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und wässeriger Salzsäure. Geht durch Erhitzen auf 160—180°, sowie beim Kochen mit Salzsäure in 1-Phenyl-4,4-Dimethyl-3-Ketopyrrolidon(5) (Spl. zu Bd. IV, S. 50) über.

Anilinomethylenacetessigsäure $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3.CO.C(:CH.NH.C_6H_5).CO_2H$. **Methylester** $C_{12}H_{13}O_3N = C_{11}H_{10}NO_3.CH_3$. Weisse Nadelstrahlen aus heissem Ligroïn. Schmelzp.: 84—85° (Claisen, *A.* **297**, 34).

Aethylester $C_{13}H_{15}O_3N = C_{11}H_{10}O_3N(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Aethoxymethylenacetessigäther (Spl. Bd. I, S. 317) (Lösung in absolutem Aether) und Anilin (Eiskühlung) (Cl., *A.* **297**, 33). — Hellgelbe Täfelchen aus siedendem Ligroïn. Schmelzp.: 45—46°.

6-Anilino-2-Methylheptadiën(2,5)-on(4)-Säure(7), Anilinderivat der α-Mesityloxydoxalsäure $C_{14}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C:CH.CO.CH:C(NH.C_6H_5)CO_2H$. *B.* Bei kurzem Kochen von α-Mesityloxydoxalsäure (Spl. Bd. I, S. 349) mit Alkohol und 1 Mol.-Gew. Anilin (Cl., *A.* **291**, 135). — Sattgelbe, violettschimmernde Prismen (aus Alkohol + Ligroïn). Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Soda.

Anilinomalonsäure $C_9H_9O_4N = C_6H_5.NH.CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Zufügen von 22,5 g Anilin zu der mit 50 ccm 25%iger Salzsäure versetzten Lösung von 20 g dioxyweinsaurem Natrium (Spl. Bd. I, S. 435) in 1 L. Wasser (Reissert, *B.* **31**, 383). Durch Erhitzen von Chlor- oder Brommalonsäure (1 Mol.-Gew.) (Hptw. Bd. I, S. 651—652), in wenig Wasser gelöst, mit Anilin (2 Mol.-Gew.) auf dem Wasserbade (Blank, D.R.P. 95268; *C.* **1898** I, 542). — Nädelchen aus Alkohol + Ligroïn. Schmelzp.: 121° unter Aufschäumen. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, schwer in Benzol, äusserst leicht in Aceton und Eisessig. Zerfällt beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in Anilinoessigsäure (S. 225) und CO_2. $FeCl_3$ giebt eine tief rothbraune Färbung, die beim Erhitzen der Lösung oder beim Zufügen von Mineralsäuren verschwindet. — Cu-Salz. Grüner, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag. — Anilinsalz. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 127°.

Diäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5.NH.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch 2-tägiges Stehenlassen von 1 Mol.-Gew. Brommalonester (Spl. Bd. I, S. 282) mit 2 Mol.-Gew. Anilin; Erhitzen beschleunigt die Reaction (B., *B.* **31**, 1815; D.R.P. 95268). Durch Behandlung von Brommalonsäureester mit 3 Mol.-Gew. Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (Curtiss, *Am.* **19**, 693). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 44—45°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. — Aus ätherischer Lösung fällt Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, aus alkoholischer Lösung fällt Natriumäthylat ein Natriumsalz. Silbernitrat und Quecksilberoxyd werden leicht reducirt. Quecksilberoxyd oxydirt hierbei zu Dianilinomalonsäurediäthylester (s. u.) (C.). Giebt beim Erhitzen auf 260—265° Indoxylsäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1440) (Blank, D.R.P. 109416; *C.* **1900** II, 406).

Verbindung $C_{13}H_{16}O_5N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \vdots \\ HO.N \end{matrix}\!>\!C(CO_2.C_2H_5)_2$ (?) *B.* Aus Anilinomalonester, in Wasser suspendirt, Natriumnitrit und Schwefelsäure (Curtiss, *Am.* **23**, 510). — Oel. Giebt mit $FeCl_3$ rothe Farbreaction. — $Na.C_{13}H_{15}O_5N_2$. Gelb. Zersetzt sich bei 118—122°. — $K.C_{13}H_{15}O_5N_2$. Gelbe Krystalle. Unbeständig. Zersetzt sich bei 118°.

Acetylverbindung $C_{15}H_{18}O_6N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \vdots \\ C_2H_3O_2.N \end{matrix}\!>\!C(CO_2.C_2H_5)_2$ (?) *B.* Aus vorstehender Verbindung mit Essigsäureanhydrid bei 100° (C., *Am.* **23**, 511). — Schmelzp.: 114°. Weisse Nadeln.

Anilinomalonanilsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CH(CO_2H).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Zufügen von 42 g Anilin zur Lösung von 20 g dioxyweinsaurem Natrium (Spl. Bd. I, S. 435) und 50 ccm 25%iger Salzsäure in 1 L. Wasser (Reissert, *B.* **31**, 385). — Rosettenförmig gestellte Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 157° unter Aufschäumen. Unlöslich in Wasser, auch sonst schwer löslich. — $FeCl_3$ fällt aus der Lösung des NH_4-Salzes einen tiefgelben Niederschlag, der beim Erwärmen unter CO_2-Entwickelung in Lösung geht.

Anilinomalonylanilid $C_{21}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5.NH.CH(CO.NH.C_6H_5)_2$ (*identisch mit der Verbindung Z. 16 v. u. auf S. 436 des Hptw.*?) *B.* Beim Erwärmen des Aethoxymalonsäure-

diäthylesters (Spl. Bd. I, S. 354) mit 3 Mol-Gew. Anilin, neben dem Aethoxymalonsäureanilid (S. 219) (W. WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 553). — Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 246—247°. Fast unlöslich in Alkohol. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird von $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ rothviolett gefärbt.

Dianilinomalonsäurediäthylester $C_{19}H_{22}O_4N_2$ = $(C_6H_5.NH)_2C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von Anilinomalonsäureester (S. 230) mit Quecksilberoxyd bei 95—100° oder durch Einwirkung von 5 Mol.-Gew. Anilin bei gewöhnlicher Temperatur auf Dibrommalonsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 282) (CURTISS, *Am.* **19**, 694). — Rosetten weisser, seidenartiger Nadeln. Schmelzp.: 117—118°, unter geringer Zersetzung flüchtig. Ziemlich löslich in Alkohol, löslich in conc. Salzsäure.

* **Phenylasparaginphenylimid, Anilinosuccinanil** $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{C_6H_5.NH.CH.CO}\!>\!N.C_6H_5$ (*S. 437*). *B.* Man trägt allmählich 22 g PCl_5 in 10 g Malanilid (S. 219), übergossen mit 300 g Benzol, ein, schüttelt und lässt dann 10 bis 12 Stunden lang in der Kälte stehen (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 130). Entsteht neben maleïnsaurem Anilin bei 1³/₄-stdg. Erhitzen von 30 g Maleïnsäure mit 150 g Wasser und 50 g Anilin (B., W.). Man wäscht mit warmem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus warmem Wasser um. — Unlöslich auch in Aether, CS_2, Ligroïn und kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aceton und heissem Benzol. — $C_{16}H_{14}O_2N_2.HCl$ (VAN DORP, VAN HAARST, *R.* **19**, 314 Anm.).

S. 437, Z. 19 v. o. statt: „Malonsäureanhydrid" lies: „Maleïnsäureanhydrid".

* **Dianilinobernsteinsäure** $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.NH.CH.CO_2H}{C_6H_5.NH.CH.CO_2H}$ (*S. 437—438*). *B.* Der Diäthylester entsteht bei 20-stdg. Kochen von 8 g Isodibrombernsteinsäurediäthylester (Hptw. Bd. I. S. 660) mit 10 g Anilin und 10 ccm absolutem Alkohol (VORLÄNDER, *B.* **27**, 1604). — Schmelzp.: 205° (B., W., *A.* **279**, 142). Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ (+ wenig rauchende Salzsäure) entsteht eine fuchsinrothe Schmelze. Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid Acetanilid.

*S. 439, Z. 23 v. u. statt: „B. **13**, 552" lies: „B. **23**, 552".*

* **Anilinomaleïnanil** $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5.NH.C_2H\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!>\!N.C_6H_5$ (*S. 441*). *B.* Entsteht neben Dichlormaleïnanilid aus 5 g Tartranilid (S. 222), suspendirt in Benzol, und 2 Mol.-Gew. PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 139). — Schmelzp.: 235°. Liefert mit PCl_5 eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_3N_3Cl$ vom Schmelzp.: 170—172° (Anilanilinochlorbernsteinsäuremonoanilid?).

Phenyluracilcarbonsäureäthylester $C_{13}H_{12}O_4N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2.C_2H_5).N(C_6H_5).CO}{CH.CO\text{——————}NH}$. *B.* Durch ½-stdg. Einleiten (bei 100°) von Salzsäuregas in ein Gemisch aus 3 g Phenylharnstoff (S. 183), 4 g Oxalessigester (Spl. Bd. I, S. 372) und 12 ccm Eisessig (MÜLLER, *J. pr.* [2] **56**, 489). — Glänzende Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 185°. Beim Zersetzen des Natriumsalzes mit Salzsäure entsteht α-Phenyl-β-Ureïdoacrylsäure (S. 229). — $Na_2C_{13}H_{10}O_4N_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, erhalten durch Erwärmen des Esters mit Natriumäthylat.

Anilinomonochlormaleïnanil $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.NH.C\text{—}CO}{CCl.CO}\!>\!N.C_6H_5$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 100° von 5 g Dichlormaleïnanil (S. 216) mit 4 g Anilin und wenig Chloroform (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* **295**, 36). — Gelbe, prismatische Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 188—189°.

Methylanilinochlormaleïnanil $C_{17}H_{13}O_2N_2Cl$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)(C_6H_5)N.C\text{—}CO}{CCl.CO}\!>\!N.C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 9 g Dichlormaleïnanilchlorid (S. 217) mit 13 g Methylanilin (S. 145) + Chloroform auf 100°, verjagt das Chloroform und behandelt mit warmem Wasser (A., B., *A.* **295**, 37). Aus Dichlormaleïnanil (S. 216) und Methylanilin (A., B.). — Gelbbraune Kryställchen aus Aceton. Schmelzp.: 189—190°.

Anilinomethylenmalonsäurediäthylester $C_{14}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5.NH.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 145—150° von 1 Mol.-Gew. Dicarboxyglutaconsäureester (Spl. Bd. I, S. 444) und 1 Mol.-Gew. Anilin (RUHEMANN, MORELL, *B.* **27**, 2743; BAND, *A.* **285**, 144). Bei Einwirkung von Anilin oder Wasserdampf auf β-Anilinodicarboxylglutarsäureäthylester (S. 232) (GUTHZEIT, *B.* **30**, 1758). Aus Aethoxymethylenmalonsäureester (Spl. Bd. I, S. 373) und Anilin (CLAISEN, HAASE, *A.* **297**, 77). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 48—49° (R., M.), 50° (C., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim

Erhitzen mit Anilin entsteht Anilinomethylenmalonanilsäure-Aethylester (s. u.). Färbt sich, in conc. Schwefelsäure gelöst, mit $FeCl_3$ blau, mit $K_2Cr_2O_7$ erst tiefblau, dann weinroth.

Anilinomethylenmalonanilsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CH:C(CO_2H).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen des Aethylesters (s. u.) mit 10 ccm absolutem Alkohol und 10 ccm 20%iger Natronlauge (BAND, *A.* **285**, 124). Man säuert schwach an. — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 182,5° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w., etwas leichter in Aether. — $Ag.C_{16}H_{13}O_3N_2$. Schleimiger Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CH:C(CO_2.C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Behandeln von Aminoäthylendicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 670) mit Anilin (RUHEMANN, MORELL, *B.* **27**, 2745). Man trägt allmählich 5 g zerriebenen 6-Aethoxycumalin-3,5-Dicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 445) in 30 g Anilin ein und lässt 15—20 Stunden lang stehen (BAND, *A.* **285**, 123). Bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° von 0,5 g Dicarboxylglutaconsäureesteranil (Spl. zu Bd. IV, S. 175) mit 5 g Anilin (B.). Entsteht neben Malonanilid bei 1-tägigem Erhitzen auf 150° von 5 g Dicarboxylglutaconsäureester mit 10 g Anilin (B.). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Anilinomethylenmalonsäureester (s. o.) mit Anilin (B.). Bei 4-tägigem Stehen von 1 g Imino- oder Aethylimino-Dicarboxylglutaconsäurediäthylester (Spl. zu Bd. IV, S. 174) mit 20 g Anilin (B.). — Lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118°. Löslich in 230 Thln. absolutem Alkohol und 200 Thln. Ligroïn, leicht in Aether, Benzol, CS_2 und Aceton, sehr leicht in Chloroform. Die Lösung in Schwefelsäure wird durch $K_2Cr_2O_7$ intensiv blau. Liefert beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge Anilinomethylenmalonanilsäure. Beim Kochen mit Anilin entsteht Malonanilid (S. 210). Nimmt direct 2 Atome Brom auf.

Anilinocitraconanil $C_{17}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} CH_3.C.CO \\ C_6H_5.NH.C.CO \end{matrix}>N.C_6H_5$. *B.* Aus Monochlorcitraconanil (S. 217) und Anilin in alkoholischer Lösung (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, *A.* **295**, 60). — Gelbe Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 157°.

β-**Anilinoglutaconsäurediäthylester** $C_{15}H_{19}O_4N = C_2H_5.O_2C.CH_2.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Anilin und Acetondicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 375) bei gewöhnlicher Temperatur (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3442). — Der Schmelzpunkt der aus Holzgeist krystallisirten Substanz ist ca. 87°; aus Aether erhält man Krystalle vom Schmelzp.: 97—98°. Leicht löslich ausser in Wasser. Wird durch verdünnte Mineralsäuren in die Componenten gespalten. Die alkoholisch-wässerige Lösung der Substanz wird von $FeCl_3$ gelbbraun gefärbt.

β-**Anilinoglutaconanilsäureäthylester** $C_{19}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.CH_2.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Anilin und Acetondicarbonsäureester bei 100° im geschlossenen Rohr (neben anderen Verbindungen) (B., G., *B.* **33**, 3444). — Krystalle aus Holzgeist. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether. Der Schmelzpunkt ist schwankend: ein aus Aether krystallisirtes Präparat schmolz bei 129—130°. Verdünnte Salzsäure spaltet in Anilin und Acetondicarbonanilsäureäthylester (S. 220).

β-**Anilinoglutaconsäureanil** $C_6H_5.NH.C\lt\begin{matrix} CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\gt N.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 420, Z. 24 v. u.*

Aniloxaldimethylacetessigsäuredimethylester $C_{16}H_{19}O_5N = CH_3.O_2C.C(NH.C_6H_5):CH.CO.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3$ (?). *B.* Aus Oxaldimethylacetessigester und Anilin (CONRAD, *B.* **33**, 3435). — Schwefelgelbe Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 81°. Löslich in siedendem Benzol, Chloroform, Petroleumäther und Aether.

β-**Anilino-*α*-Carboxyglutarsäuretriäthylester** $C_{18}H_{25}O_6N = CH(CO_2.C_2H_5)_2.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Isaconitsäureester (Spl. Bd. I, S. 415) und Anilin in Aether in der Kälte (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 414). — Gelbbraunes Oel.. Färbt sich mit $FeCl_3$ schwärzlich. Spaltet bei 150° Malonester ab und liefert in der Hitze mit Anilin Malonanilid (S. 210). — $C_{18}H_{25}O_6N.HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 160°, wird wieder fest und zeigt dann Schmelzp.: 176—177°. In trockenem Zustand ziemlich beständig; wird durch Wasser zersetzt.

β-**Anilinodicarboxyglutarsäuretetraäthylester** $C_{21}H_{29}O_8N = C_6H_5.NH.CH[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Dicarboxylglutaconsäureester (1 Mol.-Gew.) (Spl. Bd. I, S. 444) und Anilin (3—5 Mol.-Gew.) in eisgekühlter ätherischer Lösung (GUTHZEIT, *B.* **30**, 1757). — Spitze Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 46—47°. Schwer löslich in Wasser und Petroleumäther, sonst leicht löslich. Besitzt schwach basische Eigenschaften. Färbt sich in conc. Schwefelsäure mit $FeCl_3$ gelb, mit $K_2Cr_2O_7$ schmutzig bräunlich. Spaltet sich bei Einwirkung von Anilin oder Wasserdampf in Malonsäure- und Anilinomethylenmalonsäurediäthylester.

*Verbindungen des Anilins mit Aldehyden (*S. 442—446*). Litteratur-Uebersicht über die Verbindungen von aromatischen Aminen mit aliphatischen Aldehyden: EIBNER, *A.* **302**, 335.

Diphenamin-Verbindungen $R.CH(NH.R_I)_2$ entstehen am besten durch Condensation in wässeriger oder verdünnter alkoholischer Lösung. Sie sind gegen Mineralsäuren sehr unbeständig. Die nicht substituirten Diphenamin-Verbindungen werden durch HCN in Anilinonitrile $R.CH(CN).NHR_I$ und Amin NH_2R_I zerlegt (EIBNER, *A.* **302**, 340).

* **Anhydroformaldehydanilin, Trimethylentrianilin** $C_{21}H_{21}N_3$ =

$$C_6H_5.N\begin{matrix}\diagup CH_2.N.C_6H_5 \\ \diagdown CH_2.N.C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH_2$$

(*S. 442*). *B.* Aus Methylendiphenyldiamin (s. u.) und Formaldehyd (BISCHOFF, *B.* **31**, 3251). — Schmelzp.: 143°. Sublimirt zu Krystallen vom Schmelzp. 177—178° von unveränderter Zusammensetzung. Geht durch Stehenlassen mit conc. Salzsäure in die amorphe Modification des p-Aminobenzylalkohols über (KALLE & Co., D.R.P. 95184; *C.* **1898** I, 541). Durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf die Anilinlösung entsteht p-Aminobenzylanilin (Höchster Farbw., D.R.P. 87934; *Frdl.* **IV**, 66). Giebt mit Phenol o-Oxybenzylanilin (Hptw. Bd. II, S. 742) (H. F., D.R.P. 109498; *C.* **1900** II, 457). Einwirkung von Benzaldehyd + KCN: v. MILLER, PLÖCHL, LUPPE, *B.* **31**, 2708).

Base $C_{28}H_{28}N_4$(?) = $(C_6H_5.N:CH_2)_4$(?). *B.* Man fügt eine gut abgekühlte Lösung von 10 g Chlormethylalkohol (Spl. Bd. I, S. 78) in 100 ccm Benzol zu einer Lösung von 16 g Anilin in 100 ccm Benzol und filtrirt vom abgeschiedenen Anilinchlorhydrat ab (GRASSI, SCHIAVO-LENI, *G.* **30** II, 115). — Oel. Sehr leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Aether und Ligroïn, löslich in verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und in Essigsäure. — $C_{28}H_{28}N_4.H_2PtCl_6$. Gelber Niederschlag, geht beim Erhitzen auf 110° unter Abspaltung von 2 Mol.-Gew. Salzsäure in das Salz $C_{28}H_{28}N_4.PtCl_4$ (hellgrüner Niederschlag) und bei Behandlung mit siedendem Wasser unter Abspaltung von 4 Mol. Salzsäure in das **Salz** $C_{28}H_{26}N_4.PtCl_2$ (dunkelgrüner Niederschlag) über.

* **Methylendiphenyldiamin, Dianilinomethan** $C_{13}H_{14}N_2$ = $CH_2(NH.C_6H_5)_2$ (*S. 442, Z. 29 v. o.*). *B.* Man trägt allmählich unter Umschütteln 77 Thle. Formaldehydlösung (von 39%) in ein auf 100° erwärmtes Gemisch von 186 Thln. Anilin, 40 Thln. Kali und 50 Thln. Alkohol ein (EBERHARD, WELTER, *B.* **27**, 1804). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Anhydroformaldehydanilin (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. Anilin + wenig Alkohol (E., W.). Aus Formanilid (S. 166) und Formaldehyd in alkoholischer Lösung (E., W.). — *Darst.* Anilin (10 g) wird in Wasser (1—1½ L.) gelöst und (3,8 g) Formaldehydlösung (42%) zugesetzt; nach etwa 12-stdg. Stehen wird das ausgeschiedene Gemisch durch Behandeln mit wenig Aether, worin sich das Methylendiphenyldiimid löst, getrennt. Aus der Lösung fällt Petroläther das Diimid (EIBNER, *A.* **302**, 349). — Vierseitige Tafeln (aus Aether und Ligroïn. Schmelzp.: 65° (EI.), 64—65° (E., W.). Siedet bei 209—210° unter geringer Zersetzung. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht p-Diaminodiphenylmethan. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung Nitrosobenzol (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 342). Vergebliche Versuche zur Acylirung vgl.: BISCHOFF, *B.* **31**, 3245. Durch Einwirkung von Formaldehyd in wässerig-alkoholischer Lösung entsteht Anhydroformaldehydanilin und ein bei ca. 200° schmelzender Körper.

* **Methylendinitrodiphenyldiamin** $C_{13}H_{12}O_4N_4$ = $CH_2(NH.C_6H_4.NO_2)_2$ (*S. 442*). a) ***2-Nitroderivat*** (*S. 442*). *Darst.* 100 g o-Nitranilin (S. 142) werden in einem Gemisch von je 1 L. Alkohol und Wasser unter Erwärmen gelöst; nach Zugabe von 50 g 40%iger Formaldehydlösung wird langsam 1 L. Flüssigkeit abdestillirt, wobei sich das Methylendi-o-Nitranilin fast quantitativ abscheidet (J. MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 252). — Wird von conc. Salzsäure in m,m'-Dinitro-p,p'-Diaminodiphenylmethan verwandelt, wobei zunächst Spaltung in Anhydro-m-Nitro-p-Aminobenzylalkohol und o-Nitranilin, dann Wiedervereinigung dieser Spaltungsproducte eintritt.

Verbindungen von Alkylanilinen mit Formaldehyd und Thiooxamiden.

Verbindung $C_{18}H_{22}N_4S_2 = \begin{matrix}HS.C:N.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5) \\ \vdots \\ HS.C:N.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5)\end{matrix}$. *B.* Aus Formaldehyd, Monomethylanilin (S. 145) und Rubeanwasserstoff (Spl. Bd. I, S. 762) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 139°.

Verbindung $C_{20}H_{26}N_4S_2 = \begin{matrix}S:C.N(CH_3).CH_2.N(CH_3)(C_6H_5) \\ \vdots \\ S:C.N(CH_3).CH_2.N(CH_3)(C_6H_5)\end{matrix}$. *B.* Aus Dithiodimethyloxamid (Hptw. Bd. I, S. 1370), Formaldehyd und Methylanilin (W.). — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 141°.

Verbindung $C_{22}H_{30}N_4S_2 = \begin{matrix} S:C.N(C_2H_5).CH_2.N(CH_3)(C_6H_5) \\ \vdots \\ S:C.N(C_2H_5).CH_2.N(CH_3)(C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Aus Dithiodiäthyloxamid (Hptw. Bd. I. S. 1370), Formaldehyd und Methylanilin (W.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 134°.

Verbindung $C_{20}H_{26}N_4S_2 = \begin{matrix} HS.C:N.CH_2.N(C_2H_5)(C_6H_5) \\ \vdots \\ HS.C:N.CH_2.N(C_2H_5)(C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Aus Formaldehyd, Monoäthylanilin und Rubeanwasserstoff (W., *C.* **1899** II, 1025). — Gelbrothe Nadeln. Schmelzpunkt: 107°.

Verbindung $C_{22}H_{30}N_4S_2 = \begin{matrix} S:C.N(CH_3).CH_2.N(C_2H_5)(C_6H_5) \\ \vdots \\ S:C.N(CH_3).CH_2.N(C_2H_5)(C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Aus Dithiodimethyloxamid, Formaldehyd und Aethylanilin (W.). — Rothe Tafeln. Schmelzp.: 108°.

*Derivate des Acetaldehyds (*S. 442—444*). ***Bisäthylidenanilin** $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5.N:CH.CH_2.CH(CH_3).NH.C_6H_5$ (*S. 442*). a) ****α-Verbindung*** = *der jetzt im Hptw. angeführten Base $C_{16}H_{18}N_2$ S. 442, Z. 6 v. u. B.* Entsteht neben dem *β*-Derivat {beim Versetzen einer gekühlten Lösung von Anilin in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd.} Aus *β*-Bisäthylidenanilin bei ½-stdg. Erwärmen mit Aether und etwas Jod oder beim Behandeln mit Salzsäuregas (Eibner, *B.* **27**, 1301). — Unlöslich in Ligroïn, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

Dinitrosoderivat $C_{16}H_{16}O_2N_4 = NO.C_6H_4.N:CH.CH_2.CH(CH_3).N(NO).C_6H_5$. *B.* Aus *α*-Bisäthylidenanilin, unter Kühlung durch Natriumnitrit in Salzsäurelösung (E., *B.* **29**, 2977). — Aus mikroskopischen Prismen bestehendes hellgelbes, glitzerndes Krystallpulver aus Benzol + Aether. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Bei der Reduction mit Sn + HCl entstehen p-Phenylendiamin und Tetrahydrochinaldin.

b) ***β-Verbindung.*** *B.* Entsteht neben *α*-Bisäthylidenanilin beim Versetzen einer wässerigen Lösung von 1 Mol.-Gew. essigsaurem Anilin mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd, gelöst in 20 Vol. Wasser (E., *B.* **27**, 1304). Man trennt die beiden Körper durch fractionirte Krystallisation aus kaltem Alkohol, worin nur das *β*-Derivat leicht löslich ist. Zur völligen Reinigung krystallisirt man die Base aus ²/₃ Vol. Ligroïn + ¹/₃ Vol. Aether um. — Lange, seideglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 85,5°. Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, mässig in Ligroïn. Wird beim Reiben elektrisch. Geht beim Erhitzen im Rohre auf 120—130° zum Theil in das *α*-Derivat über. Daneben entsteht Chinaldin. Die Umwandlung in das *α*-Derivat erfolgt auch beim Behandeln mit Salzsäuregas und Aether, oder mit Benzoylchlorid oder am besten beim Erwärmen der Lösung in absolutem Aether mit etwas Jod.

Dinitrosoderivat $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_{16}H_{16}(NO)_2N_2$. *Darst.* Analog dem isomeren *α*-Dinitrosoderivat (s. o.) (E., *B.* **29**, 2977). — Aus mikroskopischen Prismen bestehendes, glänzendes, hellgelbes Krystallpulver (aus Benzol + Aether). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, schwer in Aether. Bei der Reduction mit Sn + HCl entstehen p-Phenylendiamin und Tetrahydrochinaldin. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt findet nur geringe Umwandlung in die isomere *α*-Verbindung statt.

Acetylderivat $C_{18}H_{20}ON_2 = C_{16}H_{17}N_2(C_2H_3O)$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. *β*-Bisäthylidenanilin in absolutem Aether mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (E.). — Amorph. Bernsteingelb.

Benzoylderivat $C_{23}H_{22}ON_2 = C_{16}H_{17}N_2.C_7H_5O$. *B.* Entsteht neben Benzoyl-*α*-Bisäthylidenanilin und Benzanilid beim Schütteln von *β*-Bisäthylidenanilin mit Benzoylchlorid und verdünntem Natron (E., *B.* **27**, 1302). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Alkohol.

Aethylidendiphenamin $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Man mischt unter Eiskühlung die wässerigen Lösungen von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 2 Mol.-Gew. Anilin (E., *B.* **30**, 1446). — Rautenförmige, stark lichtbrechende Krystalle aus Alkohol + Petroleumäther. Schmelzp.: 51°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Sehr veränderlich. Riecht nach Anilin und Aldehyd. Verharzt bei längerem Erhitzen auf 100°. Giebt mit Essigsäureanhydrid Acetanilid, mit Benzoylchlorid Benzanilid. Wird von salpetriger Säure in salzsaurer Lösung in Benzoldiazoniumchlorid, in essigsaurer in ein Nitrosoderivat umgewandelt. Liefert mit Acetaldehyd ein amorphes, in Alkohol schwer lösliches Condensationsproduct $\left(CH_3.CH{<}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}{>}CH.CH_3\ (?)\right)$. Vereinigt sich mit HCN unter Abspaltung von Anilin und Bildung des *α*-Anilinopropionitrils (S. 227). Beim Erhitzen mit Wasser und verdünnter Essigsäure oder beim Aufkochen mit Alkohol entsteht ein Gemisch von *α*- und *β*-Bisäthylidenanilin (s. o.).

*Base $C_{18}H_{20}N_2$ (*S. 443, Z. 5 v. o.*). *B.* {.... (G. SCHULTZ, *B.* **16**, 2601} vgl. D.R.P. 28217; *Frdl.* **I**, 189). Das salzsaure Salz der Base liefert beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ Chinaldin.

* **Verbindung** $C_{11}H_{15}N_3S = CS<^{N(C_6H_5).CH(CH_3)}_{NH \quad\quad\quad CH(CH_3)}>NH$ (*S. 443*). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Phenylsenföl (S. 193) mit Aldehydammoniak (DIXON, *Soc.* **61**, 518). — Wird von Salzsäure in Phenylthioharnstoff (S. 194), Ammoniak und Aldehyd zerlegt. — $C_{11}H_{15}N_3S.2\,Ag.NO_3$. Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser entstehen Ag_2S, Phenylharnstoff (S. 183), Aldehyd u. s. w.

Aethylidenoxanilid $C_{16}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix}CO.N(C_6H_5)\\ :\\ CO.N(C_6H_5)\end{matrix}>CH.CH_3$. *B.* Durch 20 Minuten langes Kochen von in 90%igem Alkohol gelöstem Vinylidenoxanilid (S. 208) mit Chlorcalcium und Zinkstaub (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 617). — Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 218—219°. Löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in verdünnten Säuren. Liefert durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge Aethylidendiphenamin (s. o.) und Kaliumoxalat.

* **Chloräthylidenanilid** $C_8H_8NCl = CH_2Cl.CH:N.C_6H_5$ (*S. 443*). {*B.* Aus Dichloräther und Anilin (...., *M.* **8**, 187)} vgl.: NENCKI, B., D.R.P. 40889; *Frdl.* **I**, 151.

* **Anilinoäthylidenanilid** $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.NH.CH_2.CH:N.C_6H_5$ (*S. 443*). {*B.* Beim Erhitzen .... (B., P., *M.* **8**, 189)} vgl.: N., B., D.R.P. 40889; *Frdl.* **I**, 151.

Dichloräthylidendiphenamin $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 = CHCl_2.CH(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dichloracetaldehyd (Spl. Bd. I, S. 473) und Anilin (EIBNER, *A.* **302**, 358). — Schneeweisses Krystallpulver. Schmelzp.: 70—71°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Aether und Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol theilweise unter Isonitrilbildung.

* **Trichloräthylidendiphenamin** $C_{14}H_{13}N_2Cl_3 = CCl_3.CH(NH.C_6H_5)_2$ (*S. 443*). *B.* Beim Zusammenbringen der Lösungen von Anilin und Chloralhydrat in Wasser oder durch Zusammenschmelzen von Chloralhydrat und Anilin auf dem Wasserbade (E., *A.* **302**, 359). — Prismen (aus Aether und wenig Alkohol). Schmelzp.: 107,5°. Wird durch Salzsäure in ätherischer oder benzolischer Lösung unter Abspaltung von Anilin zerlegt.

Aethylidendi-p-Chlordiphenamin $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_4Cl)_2$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von p-Chloranilin (2 Mol.-Gew.) (S. 140) mit Acetaldehyd (1 Mol.-Gew.) (E., *A.* **302**, 354). — Nadeln oder Lamelllen. Schmelzp.: 64—65°. Umkrystallisiren aus heissem Alkohol führt zur Zersetzung in die Componenten.

Monochloräthylidendi-p-Chlordiphenamin $C_{14}H_{13}N_2Cl_3 = CH_2Cl.CH(NH.C_6H_4Cl)_2$. *B.* Aus Chloracetaldehyd (Spl. Bd. I, S. 473) und p-Chloranilin in ätherischer Lösung (E., *A.* **302**, 357). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 78—79°.

Trichloräthylidendichlordiphenamin $C_{14}H_{11}N_2Cl_5 = CCl_3.CH(NH.C_6H_4Cl)_2$. a) ***Di-m-Chlorverbindung.*** *B.* Aus Chloral und m-Chloranilin (S. 140) in ätherischer Lösung schon in der Kälte (E., *A.* **302**, 367). — Nadeln. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether, sehr wenig in kaltem Alkohol. Flüchtig mit Wasserdampf. Zerfällt beim Destilliren.

b) ***Di-p-Chlorverbindung.*** *B.* Aus 2 Mol.-Gew. p-Chloranilin und 1 Mol.-Gew. Chloral in heftiger Reaction (E., *A.* **302**, 368). — Prismen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 143°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in Chloroform und Benzol. Zerfällt beim Destilliren.

Trichloräthylidentetrachlordiphenamin $C_{14}H_9N_2Cl_7 = CCl_3.CH(NH.C_6H_3Cl_2)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chloral auf 2,4-Dichloranilin (S. 140) (E., *A.* **302**, 369). — Diamantglänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 144°. Sehr wenig löslich in kaltem Aether, schwer in Alkohol. Wird von alkoholischer Kalilauge kaum angegriffen. Acetanhydrid verändert nicht bei ½-stdg. Erhitzen.

Additionsproduct von Chloral und p-Nitroanilin $C_8H_7O_3N_2Cl_3 = CCl_3.CH(OH).NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus den Componenten in gut gekühlter, ätherischer Lösung (E., *A.* **302**, 366). — Krystallrosetten. Schmelzp.: 128°. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

Aethylidendi-p-Nitrodiphenamin $C_{14}H_{14}O_4N_4 = CH_3.CH(NH.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten, ätherischen Lösung von p-Nitranilin (2 Mol.-Gew.) (S. 143) mit Acetaldehyd (1 Mol.-Gew.) (E., *A.* **302**, 353). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 167°. Ziemlich löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich bei öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol.

Trichloräthylidendi-p-Nitrodiphenamin $C_{14}H_{11}O_4N_4Cl_3 = CCl_3.CH(NH.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Chloral mit p-Nitranilin (E., *A.* **302**, 365). — Schwefelgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 218°. Unlöslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, löslich in heissem Nitrobenzol.

* **Acetalylphenylthioharnstoff** $C_{13}H_{20}O_2N_2S$ = $C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$ (*S. 443*). *B.* Aus Acetalylphenylthiosemicarbazid (s. u.) und $NaNO_2$ + Eisessig (E. Fischer, Hunsalz, *B.* **27**, 2203).

* **Acetalylphenylthiosemicarbazid** $C_{13}H_{21}O_2N_3S = C_6H_5.NH.CS.N_2H_2.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$ (*S. 444*). Liefert mit salpetriger Säure Acetalylphenylthioharnstoff (s. o.). Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Alkohol und Phenylthioaminodihydroimidazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1107) (E. F., H., *B.* **27**, 2205).

α-Nitro-β-Dinitropropionaldehydanilin $C_9H_8O_6N_4$ = $(NO_2)_2CH.CH(NO_2).CH:N.C_6H_5$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus dem Dikaliumsalz des α-Nitro-β-Dinitropropionaldehyds durch Anilinacetat in wässeriger Lösung (Torrey, Black, *Am.* **24**, 458). — Hellgelbe Nadeln aus Aceton durch Ligroïn. Zersetzt sich bei 90°. — Salze: $K.C_9H_7O_6N_4$. Aus conc. Lösung des Dikaliumsalzes durch Essigsäure. — $K_2.C_9H_6O_6N_4.3H_2O$. Aus dem Anilinsalz und Kalilauge. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_9H_6O_6N_4.5H_2O$. Verliert $3H_2O$ über Schwefelsäure. — Anilinsalz $C_9H_8O_6N_4.C_6H_7N$. Broncegelbe Krystalle. Unlöslich in Aether; löslich in Aceton; explodirt bei 84—85°.

* **Dimolekulares Isoamylidenanilin** $C_{22}H_{30}N_2$ (*S. 444, Z. 20 v. u.*). {Bei der Reduction .... mit Natrium + Alkohol entsteht} Diisobutyläthylenanilin (s. u.) (Eibner, Purucker, *B.* **33**, 3658).

* **Nitril** $C_{23}H_{31}N_3$ (*S. 444, Z. 7 v. u.*). Constitution: $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CN).N(C_6H_5).CH(NH.C_6H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$? Prismen. Schmelzp.: 126° (E., P., *B.* **33**, 3664). Giebt bei der Reduction mit Natrium und Aethylalkohol Diisobutyläthylenanilin (s. u.).

* **Base** $C_{22}H_{32}N_2$ (*S. 444, Z. 3 v. u.*), **Diisobutyläthylenanilin** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CH(NH.C_6H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction des krystallisirten bimolekularen Isoamylidenanilins (s. o.) mit Aethylalkohol und Natrium (E., P., *B.* **33**, 3658; vgl. E., *B.* **25**, 2041). — Oel. Kp: 300—318°. Bleibt bei 4-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade unverändert. Condensirt sich mit Benzaldehyd zu 1,2,3-Triphenyl-4,5-Diisobutylglyoxalidin (Spl. zu Bd. IV, S. 864). Das Chlorhydrat ist schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylenderivat $C_{24}H_{34}N_2 = C_6H_5.N\!\begin{array}{l}<CH_2 \qquad\qquad\qquad\quad CH_2> \\ <CH(C_4H_9).CH(C_4H_9)>\end{array}\!N.C_6H_5$. *B.* Man kocht Diisobutyläthylenanilin 2 Stunden mit überschüssigem Aethylenbromid (E., P., *B.* **33**, 3660). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 121°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Aldolanilin $C_{10}H_{13}ON = CH_3.CH(OH).CH_2.CH:N.C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen der ätherischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Aldol (Spl. Bd. I, S. 484) (Münch, *B.* **27**, 1292). — Glasartig. Schmelzp.: 73—75°. Verbindet sich direct mit HCN. Beim Behandeln mit Schwefelammonium entsteht Thio-Aldolanilin (s. u.).

Thio-Aldolanilin $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5.N\!\begin{array}{l}<CH.CH_2.CH(OH).CH_3 \\ <\dot{S}\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen auf 100° von trockenem Aldolanilin, gelöst in absolutem Alkohol, und überschüssigem, krystallisirtem Schwefelammonium (v. Miller, Plöchl, *B.* **29**, 60). Man verjagt den Alkohol und extrahirt den Rückstand mit Aether. — Nadeln aus Aether + Ligroïn. Schmelzp.: 92°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Nitromalonaldehydanil $C_9H_8O_3N_2$ = $NO_2.CH(CHO).CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus Anilinchlorhydrat und dem Natriumsalz des Nitromalonaldehyds (Spl. Bd. I, S. 486) (Hill, Torrey, *Am.* **22**, 99). — Gelbe Tafeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 143—144°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol.

Nitromalonaldehydaniloxim $C_9H_9O_3N_3$ = $NO_2.CH(CH:NOH).CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Nitromalonaldehyddioxims (Spl. Bd. I, S. 492) durch salzsaures Anilin, oder aus Nitromalonaldehydmonoanil und Hydroxylamin (H., T., *Am.* **22**, 108). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Aether, Chloroform und Benzol, leicht in Natronlauge. Wird durch Säuren unverändert gefällt.

Nitromalonaldehyddianil $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $NO_2.CH(CH:N.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Nitromalonaldehyds durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Anilin (H., T., *Am.* **22**, 100). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 93—94°. In Alkohol und Aether leichter löslich als das Monanil. Wird durch Säuren in das Monanil verwandelt.

* Anilinderivate von Ketonen (*S. 446—447*). * **Acetonanilindisulfit** $C_3H_6O.C_6H_7N.SO_2$ (*S. 446*). *B.* Man sättigt 1 Vol. Aceton mit SO_2, fügt 1½ Vol. Alkohol und dann Anilin hinzu (Bössneck, *B.* **21**, 1908). — Nadeln. Aeusserst löslich in Wasser, unlöslich in Aceton. Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt.

* **Diacetonphenylthioharnstoff** $C_{13}H_{18}ON_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 446*). Geht durch Erwärmen mit HgO in Alkohol in den öligen Diacetonphenylharnstoff über, welcher durch siedenden Eisessig zu 4,6,6-Trimethyl-2-Oxy-3-Phenyldihydropyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 530) anhydrisirt wird. Entschwefelt man in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak, so entsteht 4,6,6-Trimethyl-2-Amino-3-Phenyldihydropyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1111) (W. TRAUBE, SCHALL, *B.* **32**, 3174).

Oxim des Diacetonphenylthioharnstoffs $C_{13}H_{19}ON_3S = C_6H_5.NH.C(SH):N.C(CH_3)_2.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 152—153° (W. TRAUBE, LORENZ, *B.* **32**, 3158).

* **Anhydrodiacetondiphenylthioharnstoff, 4,6,6-Trimethyl-3-Phenyldihydropyrimidyl-2-Mercaptan** $C_{13}H_{16}N_2S = \begin{matrix} CH:C(CH_3).N.C_6H_5 \\ (CH_3)_2C \quad N \quad C.SH \end{matrix}$ (*S. 446*). Constitution: T., L., *B.* **32**, 3157). — $Ag.C_{13}H_{15}N_2S$. Hellgrauer, krystallinischer Niederschlag. Kaum löslich in Wasser und Alkohol.

Methyläther, 4,6,6-Trimethyl-3-Phenyldihydropyrimidyl-2-Methylsulfid $C_{14}H_{18}N_2S = C_{13}H_{15}N_2.S.CH_3$. *B.* Das Jodhydrat entsteht aus dem Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff und Jodmethyl in Alkohol (T., L., *B.* **32**, 3158). — $C_{14}H_{18}N_2S.HJ$. Krystalle aus Wasser, die sich an der Luft allmählich gelb färben. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser.

Chloracetoximphenylcarbamidsäureester $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = ClCH_2.C(:N.O.CO.NH.C_6H_5).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylisocyanat (S. 183) auf in Benzol gelöstes Chloracetoxim (Spl. Bd. I, S. 547) (MATTHAIOPOULOS, *B.* **31**, 2396). — Krystalle aus Benzol, die bei 112° schmelzen und sich bei 150—160° unter Gasentwickelung zersetzen. Löslich in Aether, Alkohol und Benzol.

6-Phenylaminohexanon(2) $C_{12}H_{17}ON = NH(C_6H_5).CH_2.C_3H_6.CO.CH_3$. *B.* Durch allmählichen Zusatz von 10 g reinem Anilin zu 19 g 6-Bromhexanon(2) (Spl. Bd. I. S. 510), bei höchstens 50° (LIPP, *A.* **289**, 237). Nach eintägigem Stehen verdünnt man mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung durch Kali. — Glänzende Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 54—55°. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht in Chloroform, löslich in Säuren, dabei in Phenyltetrahydropicolin (Hptw. Bd. IV, S. 50) übergehend. Wird von Sn + HCl zu 1-Phenyl-2-Methylpiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 27) reducirt. Beim Kochen mit Alkohol + Natrium entsteht aber 6-Phenylaminohexanol(2) (S. 224).

Oxim $C_{12}H_{18}ON_2 = NH(C_6H_5).C_4H_8.C(:NOH).CH_3$. Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 68—69° (L., *A.* **289**, 243). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroïn, leicht in Aether.

3-Anilino-3-Methylpentanoxim(2) $C_{12}H_{18}ON_2 = CH_3.C(:NOH).C(CH_3)(NH.C_6H_5).CH_2.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Anilin in alkoholischer Lösung auf das Nitrat des Oxims vom 3-Methylpentanol(3)-on(2) (Spl. Bd. I, S. 121) (IPATJEW, *Ж.* **31**, 449; *C.* **1899** II, 178). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 78—79°. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol. — $C_{12}H_{18}ON_2.HCl$.

3-Anilino-3-Aethylpentanoxim(2) $C_{13}H_{20}ON_2 = CH_3.C(:NOH).C(NH.C_6H_5)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Nitrat des Oxims vom 3-Aethylpentanol(3)-on(2) (Spl. Bd. I, S. 121) mit Anilin in alkoholischer Lösung (I., *Ж.* **31**, 447; *C.* **1899** II, 178). — Farblose Prismen. Schmelzpunkt: 123—124°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und heissem Alkohol. — HCl-Salz $C_{17}H_{13}(NH.C_6H_5.HCl):NOH$.

Phenylcarbamidsäureester des α-Mesityloxims (vgl. Spl. Bd. I, S. 551) $C_{13}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C:CH.C.CH_3 \\ N.O.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. Nadeln aus Petroläther oder Wasser. Schmelzp.: 82° bis 83°. 1 g löst sich in 20 ccm siedendem Petroläther (HARRIES, GLEY, *B.* **32**, 1334).

Phenylcarbamidsäureester des β-Mesityloxims $C_{13}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C:CH.C.CH_3 \\ C_6H_5.NH.CO.O.N \end{matrix}$. Vierseitige Tafeln aus Petroläther oder Wasser. Schmelzp.: 82—83°. 1 g löst sich in 120 ccm siedendem Petroläther (H., G., *B.* **32**, 1334).

Anilid aus α-Pentachlor-1-Methylcyclopentanons(2) (vgl. Spl. Bd. I, S. 523) $C_{12}H_9ONCl_4 = C_5Cl_4(NH.C_6H_5)(CH_3)O$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Aether und Benzin (PRENNTZELL, *A.* **296**, 190).

2-Methyl-8-Methylanilinooktadiën(2,7)-on(6) $C_{16}H_{21}ON = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH:CH.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Bei Einwirkung von Methylanilin (S. 145) auf 2-Methylokten(2)-on(6)-al(8) (Spl. Bd. I, S. 487) (LÉSER, *Cr.* **128**, 373). — Kp_{17}: 214—217°.

Dithio-Acetylacetonmonoanilid $C_{22}H_{24}O_2N_2S_2 = S_2[CH(CO.CH_3).C(:N.C_6H_5).CH_3]_2$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von Dithioacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 532) mit Anilin auf dem Wasserbade (VAILLANT, *Bl.* [3] **19**, 693). Das Chlorhydrat entsteht bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf das Anilid des Acetylacetons (Hptw. Bd. II, S. 447)(V.). — Hellgelbe Krystalle aus Alkohol, die sich von 120° an bräunen und bei 168° schmelzen. — Chlorhydrat. Krystalle. Löslich in Wasser. Leicht sublimirbar.

Monanil des 1,2-Diketopentamethylens $C_{11}H_{11}ON = CH_2<\begin{matrix}CH_2.C:N.C_6H_5\\CH_2.CO\end{matrix}$. *B.* Bei Einwirkung von Anilin auf die wässerig-alkoholische Lösung von 1,2-Diketopentamethylen (Spl. Bd. I, S. 534) in Gegenwart von Essigsäure (DIECKMANN, *B.* **30**, 1472). — Schmelzp.: 111°.

Anilinomethylenacetylaceton $C_{12}H_{13}O_2N = CH_3.CO.C(:CH.NH.C_6H_5).CO.CH_3$. *B.* Aus dem Aethoxymethylenacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 118) (ätherische Lösung, Eiskühlung) mittels Anilins (CLAISEN, *A.* **297**, 68). — Farblose Nadeln aus siedendem Ligroïn. Schmelzp.: 90—91°. Schwer löslich in Aether, kaum in kaltem, löslich in siedendem Wasser. Löst sich nach vorherigem Befeuchten mit Alkohol leicht in verdünnter Natronlauge.

*Verbindungen des Anilins mit Zuckerarten (*S. 447—448*). ***Glykosanilid** $C_{12}H_{17}O_5N = CH_2(OH).[CH.OH]_4.CH:N.C_6H_5$ (*S. 447*). Verbindet sich direct mit HCN (STRAUSS. *B.* **27**, 1287).

Glykosanilidhydrocyanid $C_{13}H_{18}O_5N_2 = CH_2(OH).[CH.OH]_4.CH(CN).NH.C_6H_5$. *B.* Man lässt eine wässerige Lösung von Glykosanilid mit überschüssiger verdünnter Blausäure stehen (STRAUSS, *B.* **27**, 1288). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 166—168° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroïn u. s. w. Kalte verdünnte Natronlauge spaltet allmählich in Ammoniak und Anilinoglykosecarbonsäure [als Phenylhydrazid (Hptw. Bd. IV, S. 726) isolirt].

***Galactoseanilid** $C_{12}H_{17}O_5N = CH_2(OH).[CH.OH]_4.CH:N.C_6H_5$ (*S. 448*). Verbindet sich mit HCN (ST.).

Galactoseanilidhydrocyanid $C_{13}H_{18}O_5N_2 = CH_2(OH).[CH.OH]_4.CH(CN).NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen im Rohre auf 40° von Galactoseanilid und wässeriger Blausäure (ST., *B.* **27**, 1288). — Krystalle aus Holzgeist. Schmelzp.: 138° (unter Zersetzung).

***Lävuloseanilid** $C_{12}H_{17}O_5N = CH_2(OH).[CH.OH]_3.C(:N.C_6H_5).CH_2.OH$ (*S. 448*). Verbindet sich direct mit HCN (ST.).

Lävuloseanilidhydrocyanid $C_{13}H_{18}O_5N_2 = CH_2(OH).[CH.OH]_3.C(CN)(NH.C_6H_5).CH_2.OH$. *B.* Analog dem Galactoseanilidhydrocyanid (ST., *B.* **27**, 1288). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 131° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

*Anilin und Säurenitrile; Phenylderivate der Amidoxime (Anilidoxime) (*S. 448*). ***Methenylphenylamidoxim, Phenylisuretin** $C_7H_8ON_2 = HC(:NOH).NH.C_6H_5$ (*S. 448*). *B.* Diphenylformamidin (S. 159) mit salzsaurem Hydroxylamin über freier Flamme in verdünnter, alkoholischer Lösung erhitzt (ZWINGENBERGER, WALTHER, *J. pr.* [2] **57**, 223). Beim Vermischen der conc., ätherischen Lösungen von Formylchloridxim (Spl. Bd. I, S. 490) und Anilin (NEF, *A.* **280**, 318). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Isuretin (Spl. Bd. I, S. 838) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin (N.). — Nadeln und Blättchen. Schmilzt bei 138° (N.); 128—129° (Z., W.), dabei in NH_3O und Phenylisocyanid (S. 169) zerfallend. $FeCl_3$ bewirkt tiefpurpurrothe Färbung.

Anilinoisonitrosoessigsäureäthylester, Anilidoxim des Oxalsäuremonäthylesters $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.NH.C(:N.OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Chloroximidoessigester (Hptw. Bd. I, S. 493) in ätherischer Lösung (JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 2428). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 109°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Giebt beim Kochen mit Alkalien Carbylamingeruch. Wird von salpetriger Säure in die Verbindung $C_{10}H_{11}O_4N_3$ (s. u.) übergeführt.

Verbindung $C_{10}H_{11}O_4N_3 = \begin{matrix}C_6H_5.N & & CH.CO_2.C_2H_5\\ \vdots & & \vdots\\ N & — & N\\ & \diagdown O.O \diagup & \end{matrix}$ (?) *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilinoisonitrosoessigester (s. o.), neben einer Verbindung $(C_{14}H_{18}O_3N_2)_x$ (J., *B.* **30**, 2429; **31**, 3036). — Orangegelbe Schuppen aus verdünntem Alkohol. Zersetzt sich bei 169°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether,

schwer in Wasser, löslich in Alkalien mit violetter Farbe; beim Erwärmen der alkalischen Lösung erfolgt unter Entwickelung von CO_2 und Abspaltung von Alkohol Farben-Umschlag in Roth. Zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Reaction.

*Cyanderivate des Anilins (*S. 448—452*).

*Cyananilin, Oxalendiphenyldiamidin $C_{14}H_{14}N_4$ = $[(C_6H_5)H_2N_2C—]_2$ (*S. 448 bis 449*). *B.* In geringer Menge aus Anilin und Rubeanwasserstoff (Spl. Bd. I, S. 762) (MEYES, *J. pr.* [2] **61**, 459). — Bildet mit Acetylchlorid eine Verbindung $C_{30}H_{30}ON_8$ (s. u.) und mit Benzoylchlorid eine Verbindung $C_{21}H_{16}N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{30}H_{30}ON_8$ (Acetylderivat des Cyananilins). *B.* Aus Cyananilin und Acetylchlorid in Pyridin: $2C_{14}H_{14}N_4 + CH_3COCl = C_{30}H_{30}ON_8 + HCl$ (M., *J. pr.* [2] **61**, 453). — Violette Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 205—207°. In Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Conc. Schwefelsäure nimmt mit violetter, allmählich verblassender Farbe auf. — $C_{30}H_{30}ON_8.2HCl$. Dunkle Fällung aus Aether durch Salzsäure. Messingglänzende, grüne Krystalle aus Eisessig.

Verbindung $C_{21}H_{16}N_4$ (Benzoylderivat des Cyananilins). *B.* Aus Cyananilin und Benzoylchlorid in Pyridin (M., *J. pr.* [2] **61**, 455). — Rothe Nädelchen mit grünem Schimmer aus Alkohol. Schmelzp.: 192—193°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig.

*S. 449, Z. 22 v. o. statt: „[2] **34**" lies: „[2] **35**".*

Oxalenphenyldiamidoxim OH.N:C(.NH₂).C(:N.OH).NH.C₆H₅ *s. Verbindung $C_8H_{10}O_2N_4$ Hptw. Bd. II, S. 453.*

*Cyananilid, Phenylcyanamid $C_7H_6N_2 + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_5.NH.CN + \frac{1}{2}H_2O$ (*S. 449*). *B.* Entsteht neben NaCl und Benzylsulfid (Hptw. Bd. II, S. 1054) aus 1 Mol.-Gew. Phenylthioharnstoff (S. 194), 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 2 Mol.-Gew. Natronlauge (FROMM, *B.* **28**, 1305). Vereinigt sich beim Einleiten von Salzsäuregas mit Alkohol zu O-Aethyl-N-Phenylpseudoharnstoff (S. 184) (STIEGLITZ, MC KEE, *B.* **32**, 1495). Durch Einwirkung von Halogenalkylen auf das Natriumsalz entstehen Alkylphenylcyanamide $C_6H_5.NR.CN$ (W. TRAUBE, v. WEDELSTÄDT, *B.* **33**, 1383). — Kaliumsalz $C_6H_5NK.CN$. Wird aus den vermischten alkoholischen Lösungen von Phenylcyanamid und Kali durch Aether als weisser Niederschlag gefällt (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 650).

Anilinoperbromdimethylkyanidin $C_{11}H_6N_4Br_6 = (CN.CBr_3)_2(CN.NH.C_6H_5)$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von trimolekularem Tribromacetonitril (Spl. Bd. I, S. 802), gelöst in Aether, mit Anilin (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 109). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Dianilinoperbrommonomethylkyanidin $C_{16}H_{12}N_5Br_3 = (CN.CBr_3)(CN.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von trimolekularem Tribromacetonitril, gelöst in Alkohol, mit überschüssigem Anilin (B., *J. pr.* [2] **50**, 110). — Violette Prismen. Schmelzp.: 280°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w.

Methylcyananilid, Methylphenylcyanamid $C_8H_8N_2 = CN.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Dimethylanilin (S. 148) und Bromcyan (Spl. Bd. I, S. 800) neben Trimethylphenylammoniumbromid (v. BRAUN, *B.* **33**, 1448; SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1552). Aus Monomethylanilin (S. 145) und Bromcyan, neben Monomethylanilinbromhydrat (WALLACH, *B.* **32**, 1873; SCH., N.). Durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine mit Natriumäthylat versetzte, alkoholische Lösung von Phenylcyanamid (W. TRAUBE, v. WEDELSTÄDT, *B.* **33**, 1384). — Blättchen aus Chloroform. Schmelzp.: 28° (B., W.); 31—32° (SCH., N.); 30,5° (STIEGLITZ, MC KEE, *B.* **33**, 808). Kp_{10}: 134° (B.); Kp_{10}: 136° (W.). Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung entsteht O-Aethyl-N-Methylphenylpseudoharnstoff (S. 184).

*Aethylcyananilid $C_9H_{10}N_2 = CN.N(C_2H_5).C_6H_5$ (*S. 451*). *B.* Aus Methyläthyl- oder Diäthyl-Anilin (S. 153) und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **33**, 1449). Durch 6-stdg. Erhitzen von (50 g) Diäthylanilin mit (17,7 g) Bromcyan auf 100°, neben Bromäthyl und etwas Triäthylphenylammoniumbromid (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1554). — Kp: 269—271° (SCH., N.). Kp_{760}: 274°. Kp_{10}: 137—138° (v. B.). Kp_{19}: 153° (STIEGLITZ, MC KEE, *B.* **33**, 809).

Bromäthylphenylcyanamid $C_9H_9N_2Br = CN.N(CH_2.CH_2.Br).C_6H_5$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von Natriumphenylcyanamid mit etwa 3 Mol.-Gew. Aethylenbromid in Alkohol, neben Diphenyldicyanäthylendiamin (S. 240) (W. TRAUBE, v. WEDELSTÄDT, *B.* **33**, 1384). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 42°.

Propylphenylcyanamid $C_{10}H_{12}N_2 = CN.N(CH_2.CH_2.CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Methylpropyl- oder Aethylpropyl- oder Dipropyl-Anilin (S. 154) und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **33**, 1449). — Kp: 281°. Kp_{10}: 140—142°.

Isopropylphenylcyanamid $C_{10}H_{12}N_2 = CN.N[CH(CH_3)_2].C_6H_5$. *B.* Aus Methyl- oder Aethyl- oder Propyl-Isopropylanilin oder aus Diisopropynilin (S. 154) und Bromcyan

(v. B., *B.* **33**, 2730). — Oel. Kp_{10}: 136—139°. Kp_{760}: ca. 275°. Beim Kochen mit Säuren entsteht Isopropylanilin.

Carboallylphenylimid $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5.N:C:N.C_3H_5$. *B.* Durch Entschwefelung des Allylphenylthioharnstoffs (Hptw. Bd. II, S. 392) in Benzollösung (Dains, *Am. Soc.* **21**, 162). — Leicht bewegliches Oel. Kp_{10}: 150—165°. — **Sesquichlorid** $C_{20}H_{20}N_4.3HCl$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von Carboallylphenylimid in Benzol mit trockenem Salzsäuregas (D., *Am. Soc.* **21**, 156). *Die im Hptw.* (*S. 451, Z. 11 v. u.*) *als Carboallylphenylimid aufgeführte Verbindung, von Bizio dargestellt, ist nicht Carboallylphenylimid, sondern Allylphenylharnstoff* (Dains, *Am. Soc.* **21**, 161).

***Diphenylcyanamid** $C_{13}H_{10}N_2 = (C_6H_5)_2N.CN$ (*S. 451*). *B.* Aus Diphenylamin (S. 155) und Bromcyan (v. Braun, *B.* **33**, 1451). — Kp_{60}: 235—240°. Beim Erhitzen mit Salmiak entsteht eine gelbe, basische Verbindung vom Schmelzp.: 52° (v. B., *B.* **33**, 2725).

***Carbodiphenylimid** $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_5.N:C:N.C_6H_5$ (*S. 452*). *B.* Man entschwefelt Thiocarbanilid (S. 197) möglichst rasch durch viel HgO in Gegenwart von Benzol und verdunstet sofort die Lösung (Schall, *B.* **27**, 2696). Hierbei bilden sich durch Einwirkung von Carbodiphenylimid auf Thiocarbanilid auch Triphenylguanidin (S. 160) und Pentaphenylbiguanid (S. 161), von denen das Carbodiphenylimiddestillat durch mehrmaliges Behandeln mit kaltem, trockenem Petroleumäther (Kp: 40—60°) befreit werden kann (S., *J. pr.* [2] **58**, 461). — Bei Einwirkung von $AlCl_3$ auf die durch Einleiten von Salzsäure in die Benzollösung erhaltenen Hydrochloride entsteht 2,4-Diphenylimino-3-(N)-Phenyltetrahydrochinazolin $C_{26}H_{20}N_4$ (s. Hptw. Bd. IV, S. 1269) (Mc Coy, *B.* **30**, 1090, 1682; *Am.* **21**, 132). Mit Natriumäthylat entsteht O-Aethylisocarbanilid (S. 187). Verbindet sich lebhaft mit Blausäure. Polymerisirt sich beim Stehen für sich oder in Lösungen leicht zu „festem" Carbodiphenylimid (vgl. unten). Vereinigt sich in Gegenwart von etwas Natriumäthylat leicht mit Methylenverbindungen, z. B. mit Malonester zum Diphenyläthanamidindicarbonsäureester (S. 160) (W. Traube, Eyme, *B.* **32**, 3177). Carbodiphenylimid und andere Carbodiarylimide reagiren mit organischen Säuren unter Bildung des Säureanhydrids und des betreffenden Diarylharnstoffs, z. B. $(C_7H_7.N:)_2C + 2CH_3.CO_2H = (C_7H_7NH)_2CO + (CH_3.CO)_2.O$ (Dains, *Am. Soc.* **21**, 156). Mit überschüssigem Anilin entsteht Pentaphenylbiguanid (Marckwald, *A.* **286**, 361). — *$C_{13}H_{10}N_2.HCl = NH(C_6H_5).CCl:N.C_6H_5$. Bei kurzem Einleiten von Salzsäuregas in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. frisch destillirtem Carbodiphenylimid in 7 Thln. Ligroïn (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **17**, 107; vgl. Weith, *B.* **7**, 11; **9**, 816). Niederschlag. Schmelzp.: 92—95° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Chloroform und Benzol. Liefert mit Natriumäthylat O-Aethylisocarbanilid. — $C_{13}H_{10}N_2.2HCl$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. Carbodiphenylimid in 20 Thln. Benzol mit Salzsäuregas (L., St.); man lässt 1 Tag verschlossen stehen. Kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: gegen 130° (unter Zersetzung). Löslich in heissem Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Wird von Wasser unter Bildung von Carbanilid (S. 186) zerlegt. — Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Benzollösung von Carbodiphenylimid entsteht zunächst ein Niederschlag von $2C_{13}H_{10}N_2.3HCl$ (?), der sich äusserst leicht in kaltem Chloroform löst (L., St.). — $C_{26}H_{22}N_4PtCl_6 = [(C_6H_5N)_2C]_2 H_2PtCl_6$. *B.* Durch Zugabe von Aether zu einer absolut alkoholischen Lösung von Carbodiphenylimid und $PtCl_6H_2$ (D., *Am. Soc.* **21**, 152). Gelb. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, durch Wasser nicht leicht zersetzlich. Beginnt bei 143° zu schmelzen, bei 150° dunkelrothes Oel. — $C_{13}H_{12}N_2PtCl_6 = (C_6H_5N:)_2C.H_2PtCl_6$. *B.* Entsteht nicht durch Zugabe eines Ueberschusses von $PtCl_6H_2$ zu Carbodiphenylimidlösung, dagegen aus absolut alkoholischen Lösungen von O-Aethylisocarbanilid und $PtCl_6H_2$ (D., *Am. Soc.* **21**, 153). Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: über 250°.

***Polymeres Carbodiphenylimid** $(C_{13}H_{10}N_2)_3$ *gleich der im Hptw. als β-Festes Carbodiphenylimid* (*S. 452*) *beschriebenen Verbindung* (v. Miller, Plöchl, *B.* **27**, 1283; **28**, 1008). *B.* Beim Stehen des öligen (monomolekularen) Carbodiphenylimids für sich oder in Auflösungen (vgl: v. M., P., *B.* **27**, 1007; vgl. auch Schall, *J. pr.* [2] **58**, 461). — Nadeln. Schmelzp.: 160—161°. Wird von H_2S, CNH, Anilin in der Kälte nicht angegriffen. Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Blättchen vom Schmelzp.: 154°.

Ueber die Existenz der im Hptw. erwähnten **γ-Modification** (*S. 452, Z. 19 v. u.*) vgl.: Schall, *B.* **29**, 270.

***Hydrocyancarbodiphenylimid** $C_{14}H_{11}N_3 = (C_6H_5.NH)(C_6H_5.N:)C.CN$ (*S. 452*). *B.* Durch Behandlung von Thiocarbanilid (S. 197) mit basischem Bleicyanid oder mit Bleioxyd oder Bleiweiss in Gegenwart von Cyankalium (Geigy & Co., D.R.P. 115169; *C.* **1900** II, 1140). — Mit Schwefelwasserstoff entsteht unter Anilinabspaltung phenylirter Rubeanwasserstoff $(C_6H_5.NH)CS.CS.NH_2$ (G. & Co., D.R.P. 113978; *C.* **1900** II, 928). Mit gelbem Schwefelammonium entsteht dagegen Diphenyloxalamidinthioamid $(C_6H_5.NH)(C_6H_5.N:)C.CS.NH_2$ (S. 207). Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure entsteht

α-Isatinanilid (Spl. zu Bd. II, S. 1010) in schlechter Ausbeute (G. & Co., D.R.P. 113980; *C.* **1900** II, 929).

Diphenyldicyanäthylendiamin $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_5.N(CN).CH_2.CH_2.N(CN).C_6H_5$. *B* Durch Kochen von 1 Mol.-Gew. Aethylenbromid mit 2 Mol.-Gew. Natriumphenylcyanamid in Alkohol (W. Traube, v. Wedelstädt, *B.* 33, 1385). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 133°. Geht durch Kochen mit 20%iger Salzsäure in N,N-Diphenyl-μ-Iminotetrahydroglyoxalin (Spl. zu Bd. IV, S. 1097) über.

Phenylcyanaminoessigester $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumphenylcyanamid und Chloressigester (Spl. Bd. I, S. 168) (W. Traube, v. Wedelstädt, *B.* **33**, 1386). — Schmelzp.: 49°.

*Phenylderivate des Hydroxylamins (*S. 453*). Das β-Phenylhydroxylamin $C_6H_5.NH.OH$ ist der einfachste Vertreter der β-Arylhydroxylamine. Ueber Bildungsweise und Verhalten dieser Körper vgl. unten den Artikel „Phenylhydroxylamin".

Die *Oxydation* neutraler, wässeriger β-Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff verläuft in den zwei Phasen: a) $Ar.NH.OH + H_2O + O_2 = Ar.NO + H_2O_2 + H_2O$; b) $Ar.NO + Ar.NH.OH = Ar.N_2O.Ar + H_2O$. Manchmal gelangt Reaction a) neben b) zur Wahrnehmung, manchmal, wie besonders bei o-dimethylirten Arylhydroxylaminen, bleibt Reaction b) ganz aus. Zusatz von Alkalien beschleunigt die Luftoxydation des Phenylhydroxylamins, indem gleichzeitig ausser Azoxybenzol auch Nitrobenzol entsteht (Bamberger, *C.* **1898** II, 1013; *B.* **33**, 113).

Mit *schwefliger Säure* reagiren die β-Arylhydroxylamine unter Bildung von Aminosulfonsäuren; die Sulfonsäuregruppe nimmt mit Vorliebe eine der dem Stickstoff benachbarten Stellungen ein (Bretschneider, *J. pr.* [2] **55**, 295).

Schwefelsäure lagert β-Arylhydroxylamine mit freier p-Stellung zu p-Aminophenolen, solche mit besetzter p-Stellung zu o-Aminophenolen um; zuweilen entstehen auch Aminophenolsulfonsäuren, Verbindungen vom Typus des p-Amino- oder p-Oxy-Diphenylamins, Benzidinbasen oder die den p-Aminophenolen entsprechenden Hydrochinone (Bamberger, *B.* **33**, 3600). Zur Theorie dieser Processe vgl.: Bamb., *B.* **33**, 3600).

β-Phenylhydroxylamin $C_6H_7ON = C_6H_5.NH.OH$. Discussion der Formel $C_6H_5.NH_2{:}O$ vgl.: Bamberger, Tschirner, *B.* **32**, 343. *B.* Bei kurzem Kochen von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Wasser (B., *B.* **27**, 1348, 1548; Wohl, *B.* **27**, 1432). Durch 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Nitrobenzol, gelöst in 10 Thln. Aether + einigen Cubikcentimetern Wasser, mit überschüssigem Zinkstaub und einigen Grammen $CaCl_2$ (Goldschmidt, *B.* **29**, 2307). Durch Reduction bei 45° von 1 Thl. Nitrobenzol, gelöst in 10 Thln. Aether, mit $^1/_2$ Thl. Aluminiumamalgam unter Eiskühlung und allmählichem Zusatz von 1 Thl. Wasser (H. Wislicenus, *B.* **29**, 494; *J. pr.* [2] **54**, 57). Durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol in essigsaurer Lösung (Haber, *C.* **1898** II, 634) oder in ammoniakalisch-alkoholischer Salmiaklösung (H., Schmidt, *Ph. Ch.* **32**, 272). Durch Oxydation von Anilin in ätherischer Lösung mit dem beim Eintragen von Persulfaten in conc. Schwefelsäure (vgl.: Caro, *Z. Ang.* **1898**, 845) entstehenden Agens („Sulfomonopersäure") (B., Tsch., *B.* **32**, 1675). — *Darst.* Man trägt innerhalb $^1/_4$ Stunde 75 g Zinkstaub in ein Gemisch aus 60 g Nitrobenzol, 250 ccm Alkohol (60%) und 6 g wasserfreiem Chlorcalcium ein, kühlt dann nach 5 Minuten ab, filtrirt und verjagt aus dem Filtrat den Alkohol (Wohl, *B.* **27**, 1434; D.R.P. 84138; *Frdl.* **IV**, 44); man wäscht das ausgeschiedene Phenylhydroxylamin mit Wasser, und dann mit Ligroïn. Anwendung von verkupfertem Zinkstaub: Wohl, D.R.P. 84891; *Frdl.* **IV**, 46. — Man suspendirt 30 g Nitrobenzol in einer Lösung von 15 g Salmiak in 750 ccm Wasser, trägt unter Rühren bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur allmählich 40 g Zinkstaub ein und filtrirt nach dem Verschwinden des Nitrobenzolgeruchs (Kalle & Co., D.R.P. 89978; *Frdl.* **IV**, 47); das Filtrat kühlt man in Eiswasser ab und sättigt es mit Kochsalz. — Durch 2—3-stdg. Schütteln bei 5° von 5 g Nitrobenzol + 50 ccm Alkohol (95%), versetzt mit der Lösung von 12 g Aluminiumsulfat in 100 g Wasser, mit 250 g Zinkamalgam (5%ig) (B., Knecht, *B.* **29**, 864); man verjagt den Alkohol aus der filtrirten Lösung und schüttelt den nach dem Erkalten mit NaCl versetzten Rückstand mit Aether aus. — Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 81—82°. Löslich in 50 Thln. kaltem, in 10 Thln. heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit tiefblauer Farbe. Refraction und Dispersion in Lösungen: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373; **26**, 52. — Beim Erhitzen auf 100° entsteht Azobenzol neben Anilin, Azoxybenzol u. s. w. Giebt bei der Oxydation zunächst Nitrosobenzol, welches je nach den Versuchsbedingungen als solches erhalten oder durch weitere Oxydation in Nitrobenzol übergeführt wird oder mit Phenylhydroxylamin sich zu Azoxybenzol verbindet (Bamb., Tsch., *B.* **32**, 342 Anm.). In neutraler, verdünnter, wässeriger Lösung oxydirt H_2O_2 fast nur zu Azoxybenzol, in alkalischer Lösung weit schneller zu Azoxybenzol und Nitrobenzol (Bamb., *B.* **33**, 119).

Phenylhydroxylamin ist in Natronlauge unter Bildung eines Mononatriumsalzes löslich; in dieser Lösung entstehen bei Luftabschluss Azoxybenzol und Anilin, bei Luftzutritt Azoxybenzol und Nitrobenzol; äthylalkoholisches Kali bildet Azobenzol (B., BRADY, *B.* **33**, 271). Mineralsäuren erzeugen p-Aminophenol neben Azoxybenzol. Beim anhaltenden Digeriren mit alkoholischer Schwefelsäure entstehen: Azoxybenzol, p- und o-Phenetidin, p- und o-Aminophenol, Anilin und andere Körper in geringerer Menge (B., LAGUTT, *B.* **31**, 1501). Wird unterhalb 10° von SO_2 in wässerig-alkoholischer Lösung in Orthoanilinsulfosäure bei höherer Temperatur in Anilinsulfat verwandelt (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 286). Liefert mit Thionylaminen sulfaminsaure Salze und Azokörper, z. B. $2C_6H_5.N:SO + 4C_6H_5.NH.OH = 2C_6H_5.NH.SO_3.NH_3.C_6H_5 + C_6H_5.N:N.C_6H_5$ (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 984). Giebt bei der Methylirung nur einen Methyläther (HANTZSCH, *B.* **31**, 179). Giebt mit Nitrosobenzol Azoxybenzol (BAMB., RENAULD, *B.* **30**, 2278). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und dessen Chlorhydrat auf 130° Azo- und Azoxy-Benzol, p-Aminodiphenylamin, Benzidin und andere Producte (BAMB., L., *B.* **31**, 1504). Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure: BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 301. Durch Einwirkung von Diazomethan entsteht Methylenbisphenylhydroxylamin (S. 244) neben etwas Polymethylen $(CH_2)_x$ (BAMB., *C.* **1898** II, 1013; B., TSCHIRNER, *B.* **33**, 956). Bei der Einwirkung von Formaldehyd entstehen, je nach den Versuchsbedingungen, Methylenbisphenylhydroxylamin, Glyoxim-N-Phenyläther (S. 244) oder Anhydro-Hydroxylaminobenzylalkohol (Spl. zu Bd. II, S. 1063) (B., *B.* **33**, 941). — Mononatriumsalz $C_6N_5.NH.ONa$. *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Natrium in Aether (B., TSCH., *B.* **33**, 272). — Krystallinisches Pulver. — Dinatriumverbindung $C_6H_5.NONa_2$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol in Aether oder Toluol, neben Na_2O (J. SCHMIDT, *B.* **32**, 2911). Schwarzes Pulver, das sich, trocken, an der Luft entzündet. Leicht löslich in Wasser. Durch Zerlegung mit verdünnter Salzsäure entsteht Phenylhydroxylamin. Bei der Einwirkung von Luft auf die ätherische Suspension entsteht o-Nitrophenol. Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ergiebt Nitroso- und Nitro-Benzol. — $C_6H_7ON.HCl$. Krystallflocken. Sehr leicht löslich in Wasser.

p-Chlorphenylhydroxylamin $C_6H_6ONCl = C_6H_4Cl.NH.OH$. *B.* Bei der Reduction von p-Chlornitrobenzol (S. 50) mit Zinkamalgam und Aluminiumsulfat (BAMBERGER, KNECHT, *B.* **29**, 864). Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosobenzol, neben anderen Producten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 217). — Schmelzp.: 87,5°. — Mononatriumsalz $C_6H_4Cl.NH.ONa$. *B.* Aus p-Chlorphenylhydroxylamin und Natrium in Aether (BAMBERGER, DEWAS, *B.* **33**, 272).

Bromphenylhydroxylamin $C_6H_6ONBr = C_6H_4Br.NH.OH$. a) ***m*-Derivat.** *B.* Bei der Reduction von m-Bromnitrobenzol (S. 51) mit Zinkamalgam und Aluminiumsulfat, unter Erwärmen (BAMBERGER, KNECHT, *B.* **29**, 864). — Blättchen. Schmelzp.: 66°.

b) ***p*-Derivat.** *B.* Entsteht neben einem Körper vom Schmelzp.: 201—202° bei der Reduction von p-Bromnitrobenzol (S. 52) mit Zinkstaub (B., *B.* **28**, 1221). — *Darst.*: B., KNECHT, *B.* **29**, 864. — Blätter. Schmelzp.: 91—92° (B.); 89° (B., K.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn.

2,4,6-Tribromphenylhydroxylamin $C_6H_4ONBr_3 = C_6H_2Br_3.NH.OH$. *B.*. Man trägt 10 g 2,4,6-Tribromnitrobenzol (S. 52) in die Lösung von 2,5 g $CaCl_2$ in 40 ccm Wasser + 200 ccm 95%igen Alkohol ein, fügt 10 g Zinkstaub hinzu und kocht 35 Minuten lang. Ausbeute: 6—7 g (v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 562). — Nadeln aus Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 132° unter Zersetzung. Beim Kochen mit FEHLING'scher Lösung entsteht eine fast schwarze Flüssigkeit, mit alkoholischer Kalilauge eine rothe Lösung. Formaldehyd oder Phenylhydrazin reduciren zu Tribromanilin.

Nitrosophenylhydroxylamin $C_6H_6O_2N_2 = C_6H_5.N(NO)OH$. *B.* Aus Phenylhydroxylamin, $NaNO_2$ + verdünnter Schwefelsäure (WOHL, *B.* **27**, 1435; BAMBERGER, *B.* **27**, 1553). Beim Eintragen unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. Nitrobenzol in die mit wenig überschüssigem Natriumäthylat versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Alkohol (ANGELI, *B.* **29**, 1885; A., ANGELICO, *R. A. L.* [5] **8** II, 28). Beim Auflösen von Nitrosobenzol (S. 44) in einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure: $(OH)ON:N(OH) + C_6H_5.NO = O:N(OH) + C_6H_5.NO(NOH)$ (A., A., *R. A. L.* [5] **9** II, 45). Bei der Verseifung des Methyläthers (S. 243) mit methylalkoholischer Kalilauge oder $AlCl_3$ (BAMBERGER, *B.* **31**, 586). — Lange Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 58—59°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Sehr beständig gegen Alkalien; beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Nitrosobenzol. Die alkoholische oder ätherische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ braunroth gefärbt (Unterschied von der isomeren Diazobenzolsäure) (BAMBERGER, EKECRANTZ, *B.* **29**, 2412). Zersetzt sich beim Aufbewahren für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln — bei grösseren Mengen eventuell unter Explosion — unter Bildung von Nitrosobenzol, Benzoldiazoniumnitrat, pp'-Dinitrodiphenylamin, op'-Dinitrodiphenylamin, p-Nitrodiphenylamin (S. 157), dessen

Nitrosoverbindung, Stickstoff, CO_2, NO und salpetriger Säure. Bei der Zersetzung in Benzollösung entsteht in sehr geringer Menge auch Diphenyl (B., *B.* **31**, 574, 1507). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht glatt Benzoldiazoniumnitrat. Bei der Reduction mit Natriumamalgam bildet sich zunächst Isodiazobenzolnatrium und dann Phenylhydrazin. Wird von $KMnO_4$ oder NaOCl quantitativ zu Nitrosobenzol oxydirt. Wird bei der Methylirung stets in den Methyläther vom Schmelzp.: 38° (s. u.) umgewandelt (B., *B.* **31**, 574). — **Salze:** B., *B.* **27**, 1555; **31**, 578. — **Hydroxylaminsalz.** Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 120—121° unter Zersetzung. — $Na.C_6H_5O_2N_2$. — $K.C_6H_5O_2N_2$. Perlmutterglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_6H_5O_2N_2$. Niederschlag.

Additionsproduct mit Zinkäthyl $C_6H_6O_2N_2 + 2Zn(C_2H_5)_2$. *B.* Aus den Componenten in ätherischer Lösung (HANTZSCH, *B.* **32**, 1722).

Methyläther $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5.N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O.CH_3}{O}$ (?). *B.* Aus Nitrosophenylhydroxylamin und Diazomethan in ätherischer Lösung bei 0° (BAMBERGER, EKECRANTZ, *B.* **29**, 2412). Aus 6 g Nitrosophenylhydroxylaminkalium, 9 g CH_3J und 50 ccm Methylalkohol (B., *B.* **31**, 583). Aus dem entsprechenden Ag-Salz (21 g) und CH_3J (18 g) in 80 ccm Aether (B.). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 37—38°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht blumenartig. Mässig löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. ausser Ligroïn, sehr leicht in conc. Salzsäure. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Phenylhydrazin, mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung Diazobenzolmethyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1518). Mit Zink + Essigsäure entsteht Diazobenzolacetat. Lässt sich durch $KOCH_3$ bei 70—80° zu Nitrosophenylhydroxylamin verseifen (HANTZSCH, *B.* **31**, 179).

Nitroso-p-Bromphenylhydroxylamin $C_6H_5O_2N_2Br = C_6H_4Br.N(NO).OH$. *B.* Aus p-Bromphenylhydroxylamin und salpetriger Säure in alkoholischer Lösung (BAMBERGER, *B.* **28**, 1222; B., STIEGELMANN, *B.* **31**, 587). Bei der Verseifung seines Methyläther (s. u.) (B.; B., ST.) — Nadeln aus hochsiedendem Ligroïn. Schmelzp.: 81—82°. Zersetzt sich leicht sehr heftig. — $K.C_6H_4O_2N_2Br$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas in Methyl- und Aethyl-Alkohol. — $Ag.C_6H_4O_2N_2Br$. Krystallinischer Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser tritt, unter Dunkelfärbung des Salzes, Geruch nach p-Bromnitrosobenzol auf.

Methyläther $C_7H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br.N_2O.O.CH_3$. *B.* Aus Nitroso-p-Bromphenylhydroxylaminsilber + CH_3J (BAMBERGER, *B.* **31**; 587). Durch Stehen der ätherischen Lösung des Nitroso-Bromphenylhydroxylamins mit Diazomethan bei 0° (B.). — Nadeln. Schmelzpunkt: 84,5—85,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. ausser Ligroïn und kaltem Wasser. Natriumamalgam erzeugt p-Bromphenylhydrazin, Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung: p-Bromdiazobenzolmethyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1521).

m-Nitrophenylhydroxylamin $C_6H_6O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.NH.OH$. *B.* Durch Reduction von m-Dinitrobenzol (S. 49) mit Zinkstaub in 60%igem Alkohol bei Gegenwart von Chlorcalcium (WOHL, D.R.P. 84138; *Frdl.* **IV**, 45). — Orangegelbes, körniges Pulver aus Benzol. Schmelzp.: 178°. Schwer löslich.

3,5-Dinitrophenylnitrosohydroxylamin $C_6H_4O_6N_4 = C_6H_3(NO_2)_2.N_2O_2H$. *B.* Aus 1,3,5-Trinitrobenzol (S. 49), Kalilauge und mit wenig überschüssiger Soda neutralisirter $NH_3O.HCl$-Lösung (SCHULTZE, *B.* **29**, 2287). Man fällt vorsichtig durch Salzsäure. — Blaurothschimmernde Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 184—185°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, leicht in heissem Essigester.

4-Nitrosodiphenylhydroxylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.N(OH).C_6H_4.NO$. *B.* Durch Auflösen von Nitrosobenzol (S. 44) in conc. Schwefelsäure bei 0° (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1513). — Bronceglänzende, messinggelbe Blättchen. Schmelzp.: 147—152° unter Aufbrausen. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, sehr wenig in Benzol, Aether, Ligroïn und Wasser; in Alkalien mit tiefrother Farbe löslich. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung dunkelgrünbraun. Wird von Zinkstaub + Wasser zu p-Aminodiphenylamin (Hptw. Bd. IV, S. 583) reducirt, von SO_2 in p-Aminodiphenylaminsulfosäure übergeführt. Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid und NaOH entstehen orangegelbe Nadeln vom Schmelzp.: 136°. Reagirt mit NO oder salpetriger Säure unter Bildung von p-Phenylaminodiazobenzolnitrat (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1527). — **Silbersalz.** Rothbraun; schwärzt sich am Licht. Unlöslich.

4-Nitroso-4′-Bromdiphenylhydroxylamin $C_{12}H_9O_2N_2Br = Br.C_6H_4.N(OH).C_6H_4.NO$. *B.* Durch Auflösen von p-Bromnitrosobenzol (S. 45) in kalter, conc. Schwefelsäure, neben anderen Producten (B., B., S., *B.* **31**, 1521). — Gelblichgrünes Pulver. Schmelzp.: 154° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, Benzol, Toluol und Ligroïn; in Alkalien mit rother Farbe löslich.

4-Nitroso-2′,3-Dibromdiphenylhydroxylamin $C_{12}H_8O_2N_2Br_2 = Br.C_6H_4.N(OH)$.

$C_6H_3Br.NO$. *B.* Durch Auflösen von o-Bromnitrosobenzol (S. 45) in kalter, conc. Schwefelsäure (B., B., S., *B.* **31**, 1519). — Goldgelbe, seideglänzende, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 118—123° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwieriger in Ligroïn und kaltem Wasser; Alkalien und conc. Schwefelsäure lösen mit tiefrother Farbe. $FeCl_3$ bräunt die alkoholische Lösung. Liefert bei der Reduction 4-Amino-2',3-Dibromdiphenylamin ((Spl. zu Bd. IV, S. 584).

Methylen-N,N-Bisphenylhydroxylamin $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.N(OH).CH_2.N(OH).C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung 40%iger Formaldehydlösung auf eine eiskalte Lösung von Phenylhydroxylamin in Alkohol (BAMBERGER, *B.* **33**, 947). Aus Phenylhydroxylamin und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) in Aether (B., TSCHIRNER, *B.* **33**, 956; B., *C.* **1898** II, 1013). — Nadeln aus Chloroform oder Benzol + Petroläther. Schmelzp.: 106,5° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in in kaltem Ligroïn, kaum in Wasser. $FeCl_3$ färbt die Lösungen vorübergehend bräunlich violettroth, dann tritt der Geruch nach Nitrosobenzol (S. 44) auf und auf Zusatz von Wasser geht die Farbe der Flüssigkeit in violett über. Alkoholisches Kupferacetat färbt die Lösungen tief dunkelgrün; beim Kochen hellt sich die Farbe auf unter Abscheidung von Cu-Oxydul und Entwickelung von Nitrosobenzolgeruch. Oxydationsmittel, auch FEHLING'sche Lösung und Natriumnitrit, oxydiren zu Nitrosobenzol. Aluminiumamalgam reducirt zu Anilin und Methylanilin (S. 145); Kupfersulfat anhydrisirt zu Diphenyloxyformamidin; Natronlauge wirkt bei Luftabschluss kaum ein, bei Luftzutritt bilden sich Umwandlungsproducte des Phenylhydroxylamins. Durch Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein unter Bildung von Glyoxim-N-Phenyläther (s. u.), Azobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1347), Nitrosobenzol und Phenylisonitril (S. 169).

Methylen-N,N-Bis-p-Chlorphenylhydroxylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2Cl_2 = CH_2[N(OH).C_6H_4.Cl]_2$. Nadeln. Schmilzt bei 103°, nach dem Wiedererstarren erst gegen 140° unter lebhafter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht 4,4'-Dichlorazoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1335) (B., *B.* **33**, 951).

Methylen-N,N-Bis-p-Bromphenylhydroxylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2Br_2 = CH_2[N(OH).C_6H_4.Br]_2$. Nadeln. Schmelzp.: ca. 95°. Die alkoholische Lösung wird von $FeCl_3$ violett, von Kupferacetat dunkelgrün gefärbt (BAMBERGER, *B.* **33**, 952).

Glyoxim-N-Phenyläther $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N\overset{O}{\cdot}{>}CH.CH.{<}\overset{O}{\cdot}N.C_6H_5$. *B.* Aus Nitrosobenzol (S. 44) und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) (v. PECHMANN, *B.* **30**, 2461, 2875). Aus Phenylhydroxylamin und Glyoxal (Spl. Bd. I, S. 485) (BAMBERGER, Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Ges. Zürich **1896**, 178; vgl. auch: v. P., *B.* **30**, 2875). Durch kurzes Erwärmen von mit Wasser verriebenem Methylen-N,N-Bisphenylhydroxylamin (s. o) mit 40%iger Formaldehydlösung (B., *B.* **33**, 949). — Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 182—183°. Leicht löslich, ausser in Petroläther und Ligroïn. Chromsäure oxydirt zu Nitrosobenzol; Mineralsäuren und Aetzalkalien spalten in Glyoxal und Phenylhydroxylamin bezw. Umwandlungsproducte des letzteren. Wird von Mineralsäuren, sowie auch Phenylhydrazinen, in Glyoxal und Phenylhydroxylamin (bezw. p-Aminophenol) zerlegt; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Eisessig entsteht Oxanilid (S. 208), beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Oxyäthylidenoxanilid (S. 208) (v. P., ANSEL, *B.* **33**, 1297).

Dichlorderivat, Bis-p-Chlorderivat $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 = Cl.C_6H_4.N\overset{O}{\cdot}{>}CH.CH{<}\overset{O}{\cdot}N.C_6H_4.Cl$. *B.* Durch Erwärmen von Methylen-N,N-Bis-p-Chlorphenylhydroxylamin (s.o.) mit Formaldehydlösung (BAMBERGER, *B.* 33, 952). — Goldgelbe Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 239—240°. Ziemlich löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Petroläther und Ligroïn.

Dibromderivat, Bis-p-Bromderivat $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br.N\overset{O}{\cdot}{>}CH.CH{<}\overset{O}{\cdot}N.C_6H_4Br$. *B.* Aus Diazomethan und p-Nitrosobrombenzol (S. 45) (v. PECHMANN, *B.* **30**, 2876). Aus Glyoxim-N-Phenyläther und Brom (v. P.). Durch längere Einwirkung von Formaldehyd auf in Alkohol gelöstes Methylen-N,N-Bis-p-Bromphenylhydroxylamin (s. o.) (BAMBERGER, *B.* **33**, 952). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 278° (v. P.), 230° (B.). Ziemlich leicht löslich in Aether und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, Aceton, Ligroïn. Siedender Eisessig löst allmählich unter Bildung von 4,4'-Dibromazoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1335) und p-Bromanilin. Liefert beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge 4,4'-Dibromazoxybenzol.

Hexabromderivat, Bis-2,4,6-Tribromderivat $C_{14}H_6O_2N_2Br_6 = Br_3C_6H_2.N\underset{\diagdown O}{\cdot}\;CH.HC\;\underset{O\diagup}{\cdot}N.C_6H_2Br_3$. *B.* Aus Tribromnitrosobenzol (S. 45) und Diazomethan in

ätherischer Lösung (v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 563). — Hellgelbe Nädelchen aus $CHCl_3$ + Alkohol. Schmelzp.: 249,5° unter Zersetzung. Schwer löslich. Wird, selbst beim Kochen, weder von FEHLING'scher Lösung noch von Essigsäureanhydrid + Natriumacetat angegriffen; beim Erhitzen mit starken Säuren entsteht Tribromanilin, bei der Einwirkung von heisser alkoholischer Kalilauge eine rothe Lösung. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin entstehen Tribromphenylhydroxylamin (bezw. Tribromanilin) und Glyoxalosazon (Hptw. Bd. IV, S. 755).

Säure-Derivate des Phenylhydroxylamins bezw. seiner Abkömmlinge. **Acetyl-4-Nitrosodiphenylhydroxylamin** $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.N(O.CO.CH_3).C_6H_4.NO$. Dunkelgelbe, glänzende Kryställchen, die — je nach Art des Erhitzens — bei 146° bis 157° schmelzen; sehr leicht verseifbar (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1515).

Acetyl-4-Nitroso-2',3-Dibromdiphenylhydroxylamin $C_{14}H_{10}O_3N_2Br_2 = Br.C_6H_4.N(O.CO.CH_3).C_6H_3Br.NO$. Prismen mit violettem Oberflächenschimmer. Schmelzp.: 144° bis 145° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Benzol, etwas schwieriger in Eisessig und Alkohol (B., B., S., *B.* **31**, 1519).

Carbanilphenylhydroxylamin, N-Oxydiphenylharnstoff $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(OH).C_6H_5$. *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Phenylisocyanat (S. 183) in Benzollösung (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] **56**, 84). — Nadeln aus Petroläther oder Methylalkohol. Schmelzp.: 125°. Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Wird durch Benzoylchlorid in alkalischer Lösung normal in der Hydroxylgruppe benzoylirt, liefert dagegen beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Benzollösung α-Carbanilido-β-Phenyl-β-Benzoylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 1209).

N-Methoxydiphenylharnstoff $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(OCH_3).C_6H_5$. *B.* Aus N-Oxydiphenylharnstoff, Jodmethyl und Natriumalkoholat (B., S., *J. pr.* [2] **56**, 85). — Schmelzp.: 74°.

N-Oxy-s-Methylphenylthioharnstoff $C_8H_{10}ON_2S = CH_3.NH.CS.N(OH).C_6H_5$. *B.* Aus Methylsenföl (Spl. Bd. I, S. 723) und Phenylhydroxylamin (B., *J. pr.* [2] **56**, 91). — Schmelzp.: 146°. Unlöslich in Petroleumäther.

N-Oxy-s-Allylphenylthioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = C_3H_5.NH.CS.N(OH).C_6H_5$. *B.* Aus Allylsenföl (Spl. Bd. I, *S.* 725) und Phenylhydroxylamin (B., *J. pr.* [2] **56**, 90). — Schmelzp.: 98°. Wird leicht in Allylphenylharnstoff (S. 185) verwandelt.

Thiocarbanilphenylhydroxylamin, N-Oxydiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2S = C_6H_5.NH.CS.N(OH).C_6H_5$. *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Phenylsenföl (S. 193) (B., *J. pr.* [2] **56**, 89). — Schmelzp.: 111°. Wird durch Kochen mit Alkohol in Diphenylthioharnstoff (S. 197), durch Kochen mit Kalilauge in Diphenylharnstoff (S. 186) verwandelt.

Benzolsulfonylphenylhydroxylamin $C_{12}H_{11}O_3NS = C_6H_5.SO_2.N(OH).C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 8 g Benzolsulfonsäurechlorid (S. 69) in die Lösung von 10 g β-Phenylhydroxylamin in 35 ccm absolutem Alkohol (PILOTY, *B.* **29**, 1564). Man fällt nach einiger Zeit durch 100 ccm Wasser. — Tafeln (aus 1 Thl. Benzol + 3 Thln. Ligroïn). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Zerfällt mit Alkalien schon in der Kälte in Benzolsulfinsäure (S. 66) und Nitrosobenzol (S. 44).

p-Toluolsulfonylphenylhydroxylamin $C_{13}H_{13}O_3NS = C_7H_7.SO_2.N(OH).C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure (1 Mol.-Gew.) (S. 67) und Phenylhydroxylamin (1 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung durch Erwärmen (1/2 Stunde lang, Wasserbad) im Druckkolben, neben toluolsulfonsaurem Anilin (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 301). Aus Nitrosobenzol (S. 44) und p-Toluolsulfinsäure: BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 215. — Schneeweisse Blättchen aus wasserhaltigem Alkohol. Schmelzp.: 142° (BR.), 143—143,5° (B., B., S.). Spaltet sich mit Alkali in Nitrosobenzol und Toluolsulfinsäure.

2. *Basen C_7H_9N (*S. 453—536*).

1) ***o-Toluidin*** $CH_3.C_6H_4.NH_2$ ($CH_3:NH_2 = 1:2$) (*S. 453—474*). Trennung von Anilin, o- und p-Toluidin {mittels Na_2HPO_4 .... (LEWY, ...} D.R.P. 22139; *Frdl.* **I**, 16).

{Quantitative Bestimmung von Anilin und (o- + p-) Toluidin durch Titriren .... in HBr und $KBrO_3$: REINHARD ....}, DOBRINER, SCHRANZ, *Fr.* **34**, 734; LIEBMANN, STUDER, *C.* **1899** I, 950.

Kp_{760}: 199,7° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 621). D^4_4: 1,0112. D^{15}_{15}: 1,0031. D^{25}_{25}: 0,997. D^{50}_{50}: 0,9852 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1245). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Dampfspannungscurve: K., *Ph. Ch.* **26**, 621. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 43, 63. Magnetisches Drehungsvermögen (15°): 17,18 (P.). Zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr theilweise in Iminobitolyl (Hptw. Bd. IV,

S. 398), Ammoniak und Wasserstoff (SEYLERTH, *B.* **29**, 2594). Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 780. Umsetzungsverhältnisse mit Säuren (Toluidbildung) und bromirten Säureestern (Bildung von Toluidosäuren): BISCHOFF, *B.* **30**, 2464; **31**, 3025. Acetanhydrid wandelt o-Toluidinnitrat in der Kälte in ein Gemisch von 5-Nitro-o-Toluidin (s. u.) und o-Acettoluid (S. 252) mit geringen Mengen 3-Nitrokresol(2) (Hptw. Bd. II, S. 739) und Spuren von o-Diazotoluolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1532)um (HOFF, *A.* **311**, 104).

Salze: $C_7H_9N.HCl$. Schmelzp.: 214,5—215°. Kp_{728}: 240,2°. Kp_{760}: 242,2° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). — $(C_7H_9N.HCl)_2.ZnCl_2 + 2H_2O$. Tafeln, leicht verwitternd (BASE, *Am.* **20**, 653). — $C_7H_9N.HCl.2HgCl_2$. Blätter (SWAN, *Am.* **20**, 622). — $C_7H_9N.HCl.HgCl_2$ (Sw.). — $(C_7H_9N.HCl)_2.HgCl_2$ (Sw.). — $C_7H_9N.HCl.HgBr_2$ (Sw.). — $C_7H_9N.HCl.SnCl_2 + 1/_2H_2O$. Farblose Prismen (STAGLE, *Am.* **20**, 640). — $(C_7H_9N.HCl)_3.SnCl_4 + 2H_2O$ (ST.). — $(C_7H_9N.HCl)_2.SbCl_3$ (HIGBEE, *Am.* **23**, 150). — $(C_7H_9N.HCl)_3.BiCl_3$ (HAUSER, VANINO, *B.* **33**, 2271). — $(C_7H_9N.HBr)_2.ZnBr_2 + 2H_2O$ (BASE). — $(C_7H_9N.HBr)_3SbBr_3$ (HIGBEE, *Am.* **23**, 150). — $7(C_7H_9N.HBr) + 2C_6H_6$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung (PROKOFJEW, *Ж.* **29**, 87; *C.* **1897** I, 1028). — $5(C_7H_9N.HBr) + C_6H_5Br$. Nadeln (PROK.). — $5(C_7H_9N.HBr) + C_6H_5.CH_3$ (PROK.). — $C_7H_9N.HJ.SbJ_3$. Rothe Nadeln (HIGBEE, *Am.* **23**, 150). — $(C_7H_9N.HJ)_3(SbJ_3)_2$. Bronzefarbene Blättchen (H.). — $C_7H_9N.H_2SO_4 + H_2O$ (HITZEL, *Bl.* [3] **11**, 1054). — Sulfamidsaures o-Toluidin $C_7H_9N.OH.SO_2.NH_2$. Prismen. Schmelzp.: 131° (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3162). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Trichlorbernsteinsaures (vgl. Spl. Bd. I, S. 286) o-Toluidin $(C_7H_9N)_2.C_4H_3Cl_3O_4 + C_2H_5.OH$. Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (VAN DER RIET, *A.* **280**, 232). Unlöslich in Wasser und Alkohol. — p-Toluolsulfinsaures (vgl. S. 67) o-Toluidin $C_7H_9N.C_7H_8SO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 124° (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 217).

Verbindungen des Orthotoluidins mit Metallhalogeniden $(C_7H_9N)_2.MgCl_2$ (TOMBECK, *C. r.* **124**, 963, 1532; *A. ch.* [7] **21**, 397). — $^*(C_7H_9N)_2.ZnBr_2$. Dissociation: T., *A. ch.* [7] **21**, 466. — $(C_7H_9N)_2.CdCl_2$. — $(C_7H_9N)_2.CdBr_2$. — $(C_7H_9N)_2.CdSO_4$. — $(C_7H_9N)_2.AgNO_3$. — $(C_7H_9N)_2.Ag_2SO_4$.

Verbindung mit Nitrosocyanessigester (vgl. Spl. Bd. I, S. 678) $CN.C(:N.OH).CO_2.C_2H_5 + C_7H_9N$. Schmelzp.: 85—95° (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 516).

*Chlor-o-Toluidin C_7H_8NCl (*S. 455*). b) ***5-Chlortoluidin*** $CH_3.C_6H_3Cl.NH_2$ (*S. 455*). *B.* {. . . . LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 317}; REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2499).

d) ***6-Chlortoluidin*** $CH_3.C_6H_3Cl.NH_2$. *B.* Nitro-o-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 456) wird durch die Diazo-Reaction in 6-Chlor-2-Nitrotoluol übergeführt, und letzteres reducirt (R., C., *B.* **33**, 2499; vgl. WYNNE, GREEVES, *C.* **1895** II, 530). — Kp_{760}: 245°.

e) ***1¹-Chlortoluidin, o-Aminobenzylchlorid*** $CH_2Cl.C_6H_4.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 100° von 5 g o-Aminobenzylalkohol (Hptw. Bd. II, S. 1061) mit 25 ccm Salzsäure (D: 1,19) (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 3513). — Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Thioharnstoff entsteht o-Benzylenpseudothioharnstoff (Hptw. Bd. IV, S. 878). Mit Kalilauge entsteht o-Benzylenimid $(C_7H_7N)_x$. Mit Benzoylchlorid entsteht o-Benzoylaminobenzylchlorid. — $C_7H_8NCl.HCl$. Leicht löslich in Wasser.

*Brom-o-Toluidin C_7H_8NBr (*S. 455*). d) ***1¹-Bromtoluidin, o-Aminobenzylbromid*** $CH_2Br.C_6H_4.NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von 15 g o-Aminobenzylalkohol mit 40 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,47) (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 3513). — $C_7H_8NBr.HBr$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Mit Kalilauge entsteht o-Benzylenimid $(C_7H_7N)_x$. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht μ-Methylphenpentoxazolin (Hptw. Bd. IV, S. 223).

*Nitro-o-Toluidin $C_7H_8O_2N_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH_2$ (*S. 456*). a) ****3-Nitrotoluidin*** (*S. 456*). *B.* Neben 5-Nitro-o-Toluidin bei der Umlagerung von o-Diazotoluolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1532) (BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1259). Aus 3-Nitro-2-Toluidin-5-Sulfosäure (Hptw. Bd. II, S. 578) durch Abspaltung der Sulfogruppe (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 105). — *Darst.* Das aus o-Acettoluid nach dem {Verfahren von LELLMANN und WÜRTHNER, *A.* **228**, 240} erhaltene Nitrirungsproduct wird 2 Stunden mit 3 Thln. Salzsäure erhitzt; bei darauf folgender Dampfdestillation geht 3-Nitro-2-Aminotoluol mit den Wasserdämpfen über, während 5-Nitro-2-Aminotoluol als Chlorhydrat zurückbleibt (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2498). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 95°.

b) ****4-Nitrotoluidin*** (*S. 456*). *Darst.* Durch Nitriren von Acet-o-Toluid, gelöst in 20 Thln. Schwefelsäure, und Verseifen der Acetylverbindung (NÖLTING, COLLIN, *B.* **17**, 265).

c) ****5-Nitrotoluidin*** (*S. 456*). *B.* Neben 3-Nitro-o-Toluidin bei der Umlagerung von o-Diazotoluolsäure (B., ST., *B.* **30**, 1259). Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Stickstoffpentoxyd auf o-Toluidin (HOFF, *A.* **311**, 95). — *Darst.*: s. 3-Nitrotoluidin.

o-Diazotoluolsäure $CH_3.C_6H_4.NH.NO_2$ und **5-Nitrodiazotoluolsäure** $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.NO_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1532.*

*Dinitrotoluidin $C_7H_7O_4N_3 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$ (*S. 457*). a) ****3,5-Dinitro-toluidin*** (*S. 457*). *B.* Bei der Umlagerung von 5-Nitro-2-Diazotoluolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1532) (BAMBERGER, SEITZ, *B.* **30**, 1255; HOFF, *A.* **311**, 111). — Schmelzp.: 209—210° (H.), 211° (B., S.).

S. 457, Z. 4 v. o. statt: „B. 2" lies: „B. 21".

b) ***4,6-Dinitrotoluidin.*** *B.* Findet sich in den Mutterlaugen des Isomeren ($CH_3:NO_2:NH_2:NO_2 = 1:2:4:6$) bei der Reduction von Trinitrotoluol (S. 56) durch Ammonsulfhydrat (HOLLEMAN, BÖSEKEN, *R.* **16**, 426). — Schmelzp.: 155°. Wird durch Diazotirung in gewöhnliches Dinitrotoluol ($CH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) verwandelt.

*Chlornitrotoluidin $C_7H_7O_2N_2Cl = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).NH_2$ (*S. 457*). c) ***3-Chlor-5-Nitrotoluidin.*** *B.* Durch Chloriren von 5-Nitro-o-Toluidin (S. 246) (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**). — Schmelzp.: 168°.

*Alkylderivate des o-Toluidins (*S. 457—458*). ***Methyl-o-Toluidin** $C_8H_{11}N = CH_3.C_6H_4.NH.CH_3$ (*S. 457*). Verwendung des Methyltoluidins bezw. seiner p-Nitroso-Verbindung für Safraninfarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 90256; *Frdl.* **IV**, 406. — $C_8H_{11}N.HCl$. Lange, zu Büscheln vereinigte Prismen aus Alkohol-Aether (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 96). — Saures Oxalat $C_8H_{11}N.C_2H_2O_4$ (in alkoholischer Lösung). Blättchen (G., B.). — Pikrat $C_8H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Prismen aus Alkohol (G., B.).

Chlormethyltoluidin $C_8H_{10}NCl = CH_3.C_6H_3Cl.NH.CH_3$. a) ***4-Chlor-Methyltoluidin.*** *B.* Beim Methyliren von 4-Chlor-o-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 455) (STÖRMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2532). — Flüssig. Kp_{760}: 248,5—249,5°. D^{19}: 1,138.

Nitrosamin $C_8H_9ON_2Cl = CH_3.C_6H_3Cl[N(NO).CH_3]$. Oel. D^{20}: 1,226 (ST., H., *B.* **31**, 2532).

b) ***5-Chlor-Methyltoluidin.*** Oel. Kp_{740}: 245—246° (GEIGY, D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238).

Dichlor-Methyl-o-Toluidin $C_8H_9NCl_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.NH.CH_3$. *B.* Aus Dichlor-o-Tolylglycin (S. 258) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **60**, 83). — Oel. Kp: 258—259°. — $(C_8H_9NCl_2.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln.

***5-Nitrosomethyltoluidin** $C_8H_{10}ON_2 = CH_3.C_6H_3(NO).NH.CH_3$ (*S. 457*). Verwendung für Azinfarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 80758; *Frdl.* **IV**, 376.

Nitromethyltoluidin** $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.CH_3$ (*S. 457*). a) ****5-Nitro-Methyltoluidin (*S. 457*). *B.* Neben 3-Nitro-o-Methyltoluidin, bei der Umlagerung von o-Diazotoluolsäure-N-Methylester (Hptw. Bd. IV, S. 1532) (BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1259).

b) ***3-Nitro-Methyltoluidin.*** *B.* Neben 5-Nitro-o-Methyltoluidin (s. o.) bei der Umlagerung des N-Methylesters der o-Diazotoluolsäure (B., S., *B.* **30**, 1259). — Gelbrothes Oel.

Nach GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 103 entsteht bei der Nitrirung von Methyltoluidin neben 4-Nitromethyltoluidin (s. u.) eine bei 48° schmelzende Verbindung, die vielleicht 3-Nitromethyltoluidin ist.

c) ***4-Nitro-Methyltoluidin.*** *B.* Durch Kochen seines Acetylderivates (S. 252) mit conc. Salzsäure (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 99). Durch Nitriren von Methyl-o-Toluidin in Schwefelsäure mit Salpeter-Schwefelsäure unter Eiskühlung (G., B.). Durch Methyliren von 4-Nitrotoluidin (G., B.). — Rothe Blättchen oder gelbe Nadeln aus Alkohol oder Ligroïn. Schmelzp.: 107,5°. Leicht löslich in Chloroform und Aether, schwer in Alkohol und Ligroïn. — $C_8H_{10}O_2N_2.HCl$. Dissociirt mit Wasser. — Pikrat $C_8H_{10}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Compacte, rothe Prismen.

Nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(NO).CH_3$. Schwachgelb gefärbte Nadeln aus Alkohol oder Ligroïn. Schmelzp.: 95°. Löslich in Alkohol, Ligroïn, Aether und Eisessig (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 101). Durch alkoholische Salzsäure wird schon in der Kälte die Nitrosogruppe abgespalten.

3,5-Dinitro-Methyltoluidin $C_8H_9O_4N_3 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3$. *B.* Bei der Umlagerung von 5-Nitro-2-Diazotoluolsäure-N-Methylester (Hptw. Bd. IV, S. 1532) (BAMBERGER, SEITZ, *B.* **30**, 1255). — Schmelzp.: 128°.

Nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO).CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyl-o-Toluidin (STÖRMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2534). — Gelbliche Rhomboëder. Schmelzp.: 94—95°.

5(?)-Nitro-4-Chlor-Methyltoluidin $C_8H_9O_2N_2Cl = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf sein Nitrosamin (s. u.) (ST., H., *B.* **31**, 2533). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 185—186°.

Nitrosamin $C_8H_8O_3N_3Cl = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).N(NO).CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Ein-

leiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des 4-Chlor-Methyltoluidins (S. 247) (ST., H., *B.* 31, 2533). — Weissgelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 80,5—81,5°.

4-Nitro-Brom-Methyltoluidin $C_8H_9O_2N_2Br = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).NH.CH_3$. *B.* 5 g 4-Nitromethyltoluidin (S. 247) werden in Eisessiglösung unter Kühlung mit 5 g Brom versetzt (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 103). — Braungelbe Nadeln aus Alkohol und Ligroïn. Schmelzp.: 133°.

***Dimethyl-o-Toluidin** $C_9H_{13}N = C_7H_7.N(CH_3)_2$ (*S. 457*). Kp_{760}: 184,8°. $D^{20}{}_4$: 0,92859. Dispersion, Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 623, 646. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Kp: 185,5° (i. D.). $D^4{}_4$: 0,9417. $D^{15}{}_{15}$: 0,9333. $D^{25}{}_{25}$: 0,9628. Magnetisches Drehungsvermögen: 18,61 bei 15,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1245). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218. Condensirt sich nicht mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (COHN, *Ch. Z.* **24**, 564). — $C_9H_{13}N.HCl$. Magnetisches Drehungsvermögen: 18,71 bei 17° (P., *Soc.* **69**, 1246).

Dimethyltoluidinoxyd $C_9H_{13}ON = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2O$. *B.* Durch sehr lange Einwirkung von H_2O_2 auf Dimethyl-o-Toluidin, neben anderen Producten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 354). — Pikrat, $C_9H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Grünstichig goldgelbe, zolllange Nadeln aus Alkohol; schmilzt bei 145,5—146,5° zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser und $CHCl_3$, ziemlich schwer in heissem Benzol.

Nitrodimethyltoluidin** $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$ (*S. 458*)). b) ***4-Nitro-Dimethyltoluidin. *B.* Dimethyltoluidin wird mit Salpeter-Schwefelsäure bei 0° nitrirt (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 107; ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 329). Durch Methylirung von 4-Nitrotoluidin (S. 246) (G., B.). — Gelbes Oel. Kp: 280° unter Zersetzung. — Chlorhydrat. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 192°.

Bromtolyltrimethylammoniumjodid $C_{10}H_{15}NBrJ = (CH_3)^1.C_6H_3Br^5.[N(CH_3)_3J]^2$. Nadeln aus Wasser; zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 180,5° (corr.) (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1969).

***Aethyl-o-Toluidin** $C_9H_{13}N = CH_3.C_6H_4.NH.C_2H_5$ (*S. 458*). *B.* Durch elektrolytische Reduction von Acet-o-Toluid (S. 251) in schwefelsaurer Lösung (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 73). — Kp_{737}: 214—216°. Reagirt mit Formaldehyd unter Bildung von Diäthyldiaminodi-o-tolylmethan (FRIEDLÄNDER, DINESMANN, *M.* **19**, 631).

5-Chlor-Aethyltoluidin $C_9H_{12}NCl = CH_3.C_6H_3Cl.NH.C_2H_5$. Oel. Kp_{740}: 252° bis 253° (GEIGY, D.R.P. 105103; *C.* **1900** I, 238).

Nitrosoäthyltoluidin** $C_9H_{12}ON_2$ (*S. 458*). b) ****Aethyl-5-Nitrosotoluidin $CH_3.C_6H_3(NO).NH.C_2H_5$ (*S. 458*). *Darst.* Man giebt die conc. wässerige Lösung von 5 g $NaNO_2$ in ein abgekühltes Gemisch aus 10 g Aethyl-o-Toluidin und 40 g conc. Salzsäure, setzt nach einiger Zeit noch 20 g Salzsäure zu, verdünnt, wenn alles gelöst ist, mit Wasser und neutralisirt mit Ammoniak (O. FISCHER, *A.* **286**, 163; vgl. {FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2994;} WEINBERG, *B.* **25**, 1610). — Liefert mit $NH_3O.HCl$ Toluchinondioxim.

Nitroäthyltoluidin** $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).(NH.C_2H_5)$ (*S. 458*). b) ***4-Nitro-Aethyltoluidin. *B.* Durch allmähliches Eintragen, bei höchstens 2°, von 54 g conc. Schwefelsäure + 27 g Salpetersäure (von 66%) in die Lösung von 36 g o-Aethyltoluidin in 360 g Schwefelsäure (von 96%) (MACCALLUM, *Soc.* **67**, 247). Man lässt 12 Stunden lang stehen. — Hellrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 81—82°.

Nitrosamin $C_9H_{11}O_3N_3 = C_7H_6(NO_2).N(NO).C_2H_5$. Schmelzp.: 56° (M.). Wird von $ZnCl_2$ oder Schwefelsäure u. s. w. in 4-Nitro-Aethyltoluidin zurückverwandelt.

4-Nitro-Brom-Aethyltoluidin $C_9H_{11}O_2N_2Br = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).NH.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 5 g Brom in die Lösung von 5 g 4-Nitro-Aethyltoluidin in 55 g Eisessig (M., *Soc.* **67**, 248). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 114°. — $C_9H_{11}O_2N_2Br.HBr$. Schmelzp.: 194—195° unter Zersetzung.

***Diäthyltoluidin** $C_{11}H_{17}N = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ (*S. 458*). Perjod-Jodhydrat $C_{11}H_{18}NJ_3 = C_{11}H_{17}N.HJ.J_2$. *B.* Beim Zufügen von Jodjodkaliumlösung zu sauren o-Diäthyltoluidinlösungen (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1145). Stahlblauer, krystallinischer Niederschlag bezw. schwarzbraune Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 100°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und CS_2. Wird von Wasser zersetzt. Alkalien regeneriren das Amin.

Isobutyl-o-Toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation der α-o-Toluidoisovaleriansäure (vgl. S. 258) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2466). — Farbloses, nach Salbei riechendes Oel. Kp_{758}: 230—235°.

***2,4-Dinitrophenyl-o-Toluidin** $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (*S. 458*). Schmelzp.: 123° (Höchster Farbw., D.R.P. 85388; *Frdl.* **IV**, 77).

Diphenyl-o-Toluidin $C_{19}H_{17}N = CH_3.C_6H_4.N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch 2—3-stdg. Einwirkung von o-Chlortoluol (S. 26) auf Diphenylaminkalium (S. 156) bei 240—245° (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **31**, 2988). — Glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 69—70°.

Kp_{60}: 275°. Wird in conc. Schwefelsäure durch Spuren eines Nitrats, Chlorats, Chromats, $FeCl_3$ u. s. w. intensiv blau gefärbt.

Mononitro-Diphenyl-o-Toluidin $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_{19}H_{16}(NO_2)N$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig gelöstes Diphenyl-o-Toluidin, neben geringen Mengen höherschmelzender Producte (H., B., *B.* **31**, 2989). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 164—165°.

*o-Tolyldiamine (*S. 458—459*). **Methylenditolyldiamin** $CH_2(NH.C_7H_7)_2$ s. Methylendi-o-tolyldiimid, S. 258.

***Aethylenditolyldiamin, Di-o-Tolyläthylendiamin** $C_{16}H_{20}N_2 = C_2H_4(NH.C_7H_7)_2$ (*S. 458*). *Darst.*: Mills, *Soc.* **77**, 1021. — $C_{16}H_{20}N_2.2HNO_3$. Schmelzp.: 152° (corr.) (M.). — $C_{16}H_{20}N_2.HgCl_2$. Rhombische Platten. Schmelzp.: 110° (M.).

Dinitrosoderivat $C_{16}H_{18}O_2N_4$. a) ***N-Dinitrosoderivat*** $C_2H_4[N(NO).C_6H_4.CH_3]_2$. *B.* Aus Aethylenditolyldiamin, gelöst in Alkohol, mit Salzsäure und $NaNO_2$ bei 0° (Francis, *Soc.* **71**, 425). — Hellgelbe, krystallinische Masse aus wässerigem Aceton. Schmelzp.: 94—95°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von Eisessig und Salzsäure in das Bis-4-Nitrosoderivat (s. u.) umgewandelt.

b) ***Bis-4-Nitrosoderivat*** $C_2H_4[NH^{(1)}.C_6H_3(NO)^{(4)}.CH_3^{(2)}]_2$. *B.* Das Hydrochlorid scheidet sich aus bei mehrstdg. Stehen in der Wärme von 5 g des N-Dinitrosoderivats mit 25 ccm Eisessig + 10 ccm conc. Salzsäure (F., *Soc.* **71**, 425). — $C_{16}H_{18}O_2N_4.2HCl$.

Tetranitroderivat $C_{16}H_{16}O_8N_6 = C_2H_4[NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3]_2$. *B.* Durch Nitriren von Aethylenditolyldiamin (Mills, *Soc.* **77**, 1021). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 78—79°. Geht beim Erhitzen in Essigäther in eine isomere Verbindung vom Schmelzp.: 178—180° über.

Di-o-tolyltrimethylendiamin $C_{17}H_{22}N_2 = (CH_3.C_6H_4.NH.CH_2)_2.CH_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von Trimethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 43) mit o-Toluidin in Alkohol (Scholtz, *B.* **32**, 2255). — Oel. Kp_{16}: 275—280°. — Sulfat. Nadeln. Schmelzp.: 216°.

1,4-Di-o-Toluidinopentan $C_{19}H_{26}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH.C_6H_4.CH_3).CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 1,4-Dibrompentan (Spl. Bd. I, S. 45) mit o-Toluidin in Alkohol (S., Friemelt, *B.* **32**, 851). — Oel. Kp_{23}: 191—193°. — Pikrat $C_{19}H_{26}N_2(C_6H_3O_7N_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147°.

***Methandi-o-Tolylamidin, Ditolylformamidin** $C_{15}H_{16}N_2 = NH(C_7H_7).CH:N.C_7H_7$ (*S. 459*). *B.* Aus Orthoameisenäther (Spl. Bd. I, S. 117) und o-Toluidin (Walther, *J. pr.* [2] **53**, 473). — Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether und Benzol.

Methan-Phenyl-o-Tolylamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.N:CH.NH.C_6H_4.CH_3$(?). *B.* Durch Erhitzen von Diphenylformamidin (10 g) (S. 159) mit o-Toluidin oder von Di-o-Tolylformamidin (s. o.) mit Anilin (Zwingenberger, W., *J. pr.* [2] **57**, 226). Aus o-Formotoluid (S. 251) durch Einwirkung von Anilin und PCl_3. — Schmelzp.: 97—98°. Löst sich bei 15,5° in ca. 220 Thln. Petroläther. — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen. Schmelzp.: 205° bis 206°. — $C_{14}H_{14}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 170°.

Methan-Phenyl-o-Tolylamidin $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_4.N:CH.NH.C_6H_5$ (?) (*verschieden von der im vorangehenden Absatz beschriebenen Verbindung?; vgl. dazu Wheeler, Johnson, B.* ***32***, *35*). *B.* Aus Formanilid (S. 166), o-Toluidin und PCl_3 (Z., W., *J. pr.* [2] **57**, 229). — Schmelzp.: 109—110°. — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 209—210°. — $C_{14}H_{14}N_2.C_6H_3O_7H_3$. Schmelzp.: 176°.

***o-Carboditolylimid** $C_{15}H_{14}N_2 = C_7H_7.N:C:N.C_7H_7$ (*S. 459*). *B.* Durch Entschwefelung von Di-o-tolylthioharnstoff (S. 254) mit HgO in siedendem Benzol (Dains, *Am. Soc.* **21**, 139). — Schwachgelbliches Oel. Kp_{15}: 200°. Kp_{34}: 223°. n_D: 1,624 bei Zimmertemperatur. Polymerisirt sich leicht zu einer festen, weissen Masse. — Dichlorhydrat $C_{15}H_{16}N_2Cl_2 = C_7H_7N:C(NH.C_7H_7).Cl.HCl$. *B.* Durch Durchleiten von trockenem Salzsäuregas durch sehr reines o-Carboditolylimid in Benzin (D., *Am. Soc.* **21**, 154). Harte, weisse Krystalle. Schmelzp.: 235—237° (unter Zersetzung). Unlöslich in Benzol und Ligroïn, löslich in Chloroform. Feuchtigkeit zersetzt in Di-o-Tolylharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 464) und Salzsäure. — Monochlorplatinat $C_{30}H_{30}N_2PtCl_6$. *B.* Aus ätherischer Lösung von o-Carboditolylimid und $PtCl_6H_2$ (D.). Gelbes Salz. Das Schmelzen beginnt bei 146—148° (unter Zersetzung), ist beendet bei 155°.

*o-Tolyltriamine u. s. w. (*S. 459—460*). ***Phenylditolylguanidin** $C_{21}H_{21}N_3$ (*S. 459—460*) $(CH_3.C_6H_4.NH)_2.C:N.C_6H_5 = CH_3.C_6H_4.N:C(NH.C_6H_5).NH.C_6H_4.CH_3$. *Die *symmetrische und *unsymmetrische Verbindung (Hptw. Bd. II, S. 459, Z. 8 u. 3 v. u.) sind identisch.* *B.* Entsteht neben Tritolylguanidin aus Di-o-tolylthioharnstoff (S. 254) mit Anilin + PbO, aus Carbophenyl-o-tolylimid (Hptw. Bd. IV, S. 474) und o-Toluidin,

aus Phenyl-o-Tolylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 464) mit o-Toluidin + PbO, sowie aus Carbodi-o-tolylimid (S. 249) und Anilin (MARCKWALD, *A.* **286**, 362; vgl. HUHN, *B.* **19**, 2411). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 97—98°. Mit CS_2 entstehen Di-o-Tolylthioharnstoff, Phenyl-o-Tolylthioharnstoff, Phenylsenföl (S. 193) und o-Tolylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 464). — $C_{21}H_{21}N_3.HCl$. Kryställchen. Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, mikroskopische Kryställchen. Schmelzp.: 213—214°. — $C_{21}H_{21}N_3.HNO_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 183° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol.

Diphenyl-o-Tolylguanidin $C_{20}H_{19}N_3 = (C_6H_5.NH)_2.C:N.C_6H_4.CH_3 = (C_6H_5.NH)C(NH.C_6H_4.CH_3):N.C_6H_5$. *B.* Aus Carbodiphenylimid (S. 240) und o-Toluidin (M., *A.* **286**, 366). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}N_{19}N_3.HNO_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Wasser.

* **Tri-o-tolylguanidin** $C_{22}H_{23}N_3 = C_7H_7N:C(NH.C_7H_7)_2$ (*S. 460*). *B.* Entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung von Phenyldi-o-Tolylguanidin (s. o.) (M., *A.* **286**, 362). Aus o-Carboditolylimid (S. 249) + o-Toluidin (M.). — Leicht löslich in heissem Alkohol. — $C_{22}H_{23}N_3.HCl$. Kryställchen. Schmelzp.: oberhalb 250° (M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — * $(C_{22}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 218° (M.) — $C_{22}H_{23}N_3.HNO_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 204° (unter Zersetzung).

Aminodi-o-tolylguanidin $C_{15}H_{18}N_4 = NH_2.NH.C(:N.C_6H_4.CH_3).NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Di-o-Tolylthioharnstoff (S. 254) und Hydrazinhydrat in Gegenwart von alkoholischer Kalilauge (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1070). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich, ausser in Petroläther. — $C_{15}H_{18}N_4.HNO_3$. Quadratische Blättchen aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

o-Tolylbiguanid $C_9H_{13}N_5 = NH_2.C(:NH).NH.C(:NH)NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht durch Erhitzen von salzsaurem o-Toluidin mit Dicyandiamid (Spl. Bd. I, S. 800) bis 140° (BEUTEL, *A.* **310**, 337). — Lanzettförmige Nadeln oder perlmutterglänzende Platten mit $^1/_2H_2O$ (aus heissem Wasser), die das Krystallwasser schon an trockener Luft verlieren. Schmelzp. (wasserfrei): 144° (uncorr.). Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Zieht in Lösung CO_2 aus der Luft an und liefert beim Erhitzen mit Kalk, sowie beim Kochen mit Lauge o-Toluidin. — $C_9H_{13}N_5.HCl + {}^1/_2H_2O$. Wasserhelle Prismen, wahrscheinlich monoklin, verliert das Krystallwasser schon an trockener Luft. Schmelzp. (wasserfrei): 229° (uncorr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Aether, sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol. — $(C_9H_{13}N_5)_2.H_2PtCl_6$. Orangerothe, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 199° (uncorr.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Tetra-o-tolyl-Phenylbiguanid $C_{36}H_{35}N_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.C_6H_4.NH}{CH_3.C_6H_4.N}\!\!>\!C.N(C_6H_5).C\!\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C_6H_4.CH_3}{N.C_6H_4.CH_3}$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. o-Carboditolylimid (S. 249) und 1 Mol.-Gew. Anilin (MARCKWALD, *A.* **286**, 367). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in kaltem Alkohol und Ligroïn. — $(C_{36}H_{35}N_5.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol.

* Säurederivate des o-Toluidins (*S. 460—468*). **o-Toluidophosphorsäure-Diäthylester** $C_{11}H_{18}O_3NP = C_7H_7.NH.PO(O.C_2H_5)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 95° (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2578).

Toluidophosphorsäuredichlorid, Toluidin-N-Oxychlorphosphin $C_7H_8ONCl_2P = C_7H_7.NH.PO.Cl_2$. *B.* Bei 50—60-stdg. Erwärmen auf 100° von 1-Mol.-Gew. o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ (M., S., *B.* **27**, 2578). — Würfel aus Benzol. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

* **Di-o-toluidophosphorsäure** $C_{14}H_{17}O_2N_2P = (C_7H_7.NH)_2PO.OH$ (*S. 460*). *B.* Bei schwachem Ansäuern mit Salzsäure einer Lösung des Chlorids (s. u.) in Kalilauge (M., S., *B.* **27**, 2579). — Schuppen. Schmelzp.: 120° (M., S.). — $Cu(C_{14}H_{16}O_2N_2P)_2$. Blaugrüne Nadeln.

Ditoluidophosphorsäurechlorid $C_{14}H_{16}ON_2ClP = (C_7H_7.NH)_2.POCl$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 150° von 2 Mol.-Gew. salzsaurem o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (M., S., *B.* **27**, 2579). — Nadeln. Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Oxyphosphazo-o-Toluoltoluid $C_{14}H_{15}ON_2P = C_7H_7.N:PO.NH.C_7H_7$. *B.* Analog dem Oxyphosphazo-p-Toluoltoluid (S. 268) (M., SILBERSTEIN, *B.* **29**, 726). — Schuppen. Schmelzp.: 309°. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

Anilin-Di-o-Toluidin-N-Phosphinoxyd $C_{20}H_{22}ON_3P$ = $(C_6H_5.NH).PO(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Anilin-N-Oxychlorphosphin (S. 163) in 4 Mol.-Gew. geschmolzenes o-Toluidin (M., SCHULZE, *B.* **27**, 2575). — Nadeln. Schmelzp.: 201°.

Dianilin-o-Toluidin-N-Phosphinoxyd $C_{19}H_{20}ON_3P$ = $(C_6H_5.NH)_2PO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. o-Toluidin-N-Oxychlorphosphin (S. 250) (M., S., *B.* **27**, 2579). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 175°.

Diphenylamin-Di-o-Toluidin-N-Phosphinoxyd $C_{26}H_{26}ON_3P$ = $(C_6H_5)_2N.PO(NH.C_7H_7)_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 219° (OTTO, *B.* **28**, 615).

Chlorphostetra-o-Toluid $C_{28}H_{32}N_4ClP$ = $(C_7H_7.NH)_4.PCl$: GILPIN, *Am.* **19**, 363.

Thiophosphazo-o-Toluoläthyläther $C_9H_{12}ONSP$ = $C_7H_7.N:PS.O.C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, und 1 Mol.-Gew. Thiophosphazo-o-Toluolchlorid (s. u.) (MICHAELIS, KÄRSTEN, *B.* **28**, 1243). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzpunkt: 176°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Thiophosphazo-o-Toluolchlorid C_7H_7NClSP = $C_7H_7.N:PS.Cl$. *B.* Bei 36-stdg. Erhitzen und dann 2—3-tägigem Kochen von 1 Mol.-Gew. wasserfreiem, salzsaurem o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$ (M., K., *B.* **28**, 1242). — Monokline Kryställchen und feine Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 260°. Kp_{28}: 290°. (fast ohne Zersetzung). Leicht löslich in Xylol und $PSCl_3$, schwer in Alkohol u. s. w. Zerfällt erst bei 16-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° in o-Toluidin, Salzsäure, H_2S und H_3PO_4.

Thiophosphazo-o-Toluolanilid $C_{13}H_{13}N_2SP$ = $C_7H_7.N:PS.NH.C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Mol.-Gew. Thiophosphazo-o-Toluolchlorid (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. Anilin, gelöst in Benzol (M., K., *B.* **28**, 1244). — Pulver. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, unlöslich in Alkohol.

Thiophosphazo-o-Toluol-o-Toluid $C_{14}H_{15}N_2SP$ = $C_7H_7.N:PS.NH.C_7H_7$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Thiophosphazo-o-Toluolchlorid mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin (M., K., *B.* **28**, 1244). — Pulver. Schmelzp.: 258°.

***o-Formotoluid** C_8H_9ON = $CH_3.C_6H_4.NH.CHO$ (*S. 460*). — $Na.C_8H_8NO$. Aus o-Formtoluid in Benzol und Natriumamalgam (WHEELER, *Am.* **23**, 466).

Formotoluid-O-Aethyläther, Isoformtoluidäthyläther $C_{10}H_{13}ON$ = $CH_3.C_6H_4.N:CH.O.C_2H_5$. *B.* Aus Silber-o-Formotoluid und Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) (WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 389). — Flüssig. Kp_{12}: 101°.

Formo-5-Nitrotoluid $C_8H_8O_3N_2$ = $C_7H_6(NO_2).NH.CHO$. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 461.

***o-Acettoluid** $C_9H_{11}ON$ = $C_7H_7.NH.C_2H_3O$ (*S. 461*). Kryoskopisches Verhalten: A., *Ph. Ch.* **23**, 455. — Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_9H_{11}ON + NaOH$: COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 161. — Verbindung mit Natriummethylat $C_9H_{11}ON + CH_3O.Na$: C., ARCHEACON, *Soc.* **69**, 93. — $C_9H_{11}ON + C_2H_5O.Na$ (C., A.).

N-Chlorderivat, Tolylacetylstickstoffchlorid $C_9H_{10}ONCl$ = $CH_3.C_6H_4.NCl.CO.CH_3$. *B.* Aus o-Acettoluid und Kaliumhypochlorit bei gewöhnlicher Temperatur (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 790). — Prismen oder Platten aus Petroläther. Schmelzp.: 43°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol. Giebt bei 160° 5-Chlor-o-Acettoluid (Hptw. Bd. II, S. 461).

N-Bromderivat $C_9H_{10}ONBr$ = $CH_3.C_6H_4.NBr.CO.CH_3$. *B.* Aus o-Acettoluid und Kaliumhypobromid beim Schütteln bei 0° (CH., O., *Soc.* **77**, 793). — Hellgelbe, vierseitige Platten aus Chloroform-Petroläther. Schmelzp.: 100,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol.

***Diacettoluid** $C_{11}H_{13}O_2N$ = $C_7H_7.N(C_2H_3O)_2$ (*S. 461*). Krystalle. Schmelzp.: 18° (ZEISER, *B.* **28**, 1665).

***Chloracetotoluid** $C_9H_{10}ONCl$ = $CH_3.C_6H_4.NH(C_2H_2ClO)$ (*S. 461*). *B.* Entsteht neben Phosphorsäuretriglykolsäure-o-Toluidester bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Glykolsäure-o-Toluid (S. 256) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5, übergossen mit Chloroform (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 62). Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf chloressigsaures (vgl. Spl. Bd. I, S. 167) Toluidin (GROTHE, *Ar.* **238**, 588).

Glykokolltoluid $C_9H_{12}ON_2$ = $H_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch 12—24-stdg. Erhitzen von Chloracet-o-Toluid mit überschüssigem, conc., alkoholischem Ammoniak auf 50—60°, neben Diglykolamidsäuretoluid (MAJERT, D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916). Durch 5—6-stdg. Erhitzen von Glykokoll-Estern (Spl. Bd. I, S. 655) oder -Amid (Hptw. Bd. I, S. 1242) mit o-Toluidin auf 130—150° (M., D.R.P. 59874; *Frdl.* **III**, 918). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 66°.

Diglykolamidsäuretoluid $C_{18}H_{21}O_2N_3$ = $NH(CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Durch 12—24-stdg. Erhitzen von Chloracet-o-Toluid (s. o.) mit der berechneten Menge alkoholischem Ammoniak auf 50—60°, neben Glykokoll-o-Toluid (s. o.) (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916). — Schmelzp.: 155°.

Rhodanacet-o-Toluid $C_{10}H_{10}ON_2S = CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2.SCN$. Nadeln. Schmelzpunkt: 102—103°. Löslich in Alkohol, Aether u. s. w. (GROTHE, *Ar.* **238**, 611).

* **Acetchlortoluid** $C_9H_{10}ONCl = C_7H_6Cl.NH.C_2H_3O$ (*S. 461*). b) * ***5-Chloracettoluid*** (*S. 461*). **N-Chlorderivat** $C_9H_9ONCl_2 = CH_3.C_6H_3Cl.NCl.CO.CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-o-Acettoluid und Chlorkalklösung beim Schütteln (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 790). — Vier- oder sechsseitige Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 66°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol. Giebt beim Erhitzen in Eisessiglösung 3,5-Dichlor-2-Acettoluid (s. u.).

c) * ***6-Chloracettoluid*** (*S. 461*). Schmelzp.: 157—159° (JANSON, D.R.P. 107505; *C.* **1900** I, 1110).

d) ***1¹-Chloracettoluid, o-Acetaminobenzylchlorid*** $CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2.Cl$. *B.* Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) auf N-o-Acetaminobenzylpiperidin (Spl. zu Bd. IV, S. 631), neben Kohlensäure-Dipiperidid (KÜHN, *B.* **33**, 2901). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 114°.

* **3,5-Dichlor-2-Acettoluid** $C_9H_9ONCl_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.NH.C_2H_3O$ (*S. 461*). *Darst.*: CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 791.

N-Chlorderivat $C_9H_8ONCl_3 = CH_3.C_6H_2Cl_2.NCl.CO.CH_3$. Vierseitige Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 78° (CH., O., *Soc.* **77**, 791).

* **Acet-5-Bromtoluid** $C_9H_{10}ONBr = C_7H_6Br.NH.C_2H_3O$ (*S. 461*). Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_9H_{10}ONBr + NaOH$. Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Aether (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 161). — Verbindung mit Kaliumhydroxyd $C_9H_{10}ONBr + KOH$. Glasige Masse. Ziemlich leicht löslich in Aether (C., B.).

N-Bromderivat $C_9H_9ONBr_2 = CH_3.C_6H_3Br.NBr.CO.CH_3$. Gelbe, rechtwinklige Platten. Schmelzp.: 91° (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 794). Giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 100° 3,5-Dibrom-o-Acettoluid. (s. u.).

3,5-Dibrom-o-Acettoluid $C_9H_9ONBr_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.NH.CO.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 205° (CH., O., *B.* **33**, 2399).

N-Bromderivat $C_9H_8ONBr_3 = CH_3.C_6H_2Br_2.NBr.CO.CH_3$. Gelbe, vierseitige Platten aus Ligroïn. Schmelzp.: 120° (CH., O., *Soc.* **77**, 794).

S. 462, Z. 25 v. o. statt: „A. 172, 266“ lies: „A. 172, 226“.

* **Methyl-Acettoluid** $C_{10}H_{13}ON = CH_3.C_6H_4.N(CH_3).CO.CH_3$ (*S. 462*). Bei der Nitrirung und Sulfurirung tritt die NO_2- bezw. SO_3H-Gruppe in die Meta-Stellung zur Amidgruppe (Abweichung vom Verhalten des Acetanilids und der Acetalkylanilide) (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 90).

Methyl-Acet-4-Nitrotoluid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3{}^1.C_6H_3(NO_2)^4.[N(CH_3)(C_2H_3O)]^2$. *B.* Durch Nitrirung einer Lösung von Methylacettoluid in Schwefelsäure mit Salpeter-Schwefelsäure unter Kühlung (G., B., *A.* **304**, 98). Durch Acetyliren des 4-Nitromethyltoluidins (S. 247) (G., B.). — Gelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 119°.

Aethyl-Acet-4-Nitrotoluid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2)[N(C_2H_5)(C_2H_3O)]$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 90° (MACCALLUM, *Soc.* **67**, 248). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn.

Diacetyläthylenditolyldiamin $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_2H_4[N(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3]_2$. *Dibromderivat s. Hptw. Bd. II, S. 461.*

α-Chlorpropion-o-Toluid $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3.CHCl.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Analog dem entsprechenden Anilid (S. 176) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 86). — Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 111°.

Isobutyr-o-Toluid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 115—116° (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2928; B., W., *A.* **279**, 172). Schwer löslich in CS_2 und Ligroïn.

α-Chlorisobutyrtoluid $C_{11}H_{14}ONCl = (CH_3)_2CCl.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. α-Oxyisobuttersäure-o-Toluid (S. 256) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 116). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 56—59°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

α-Bromisovaler-o-Toluid $C_{12}H_{16}ONBr = (CH_3)_2CH.CHBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Sternförmig gruppirte Nadeln aus Alkohol und Wasser. Schmelzp.: 125° (B., *B.* **31**, 2337).

Di-α-Monobromisovaleryl-Aethylendi-o-tolyldiamin $C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2 = [.CH_2.N(C_6H_4.CH_3).CO.CHBr.CH(CH_3)_2]_2$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 203° (B., *B.* **31**, 3246).

S. 463, Z. 17 v. o. statt: „Bl. [3] 9, 423“ lies: „A. ch. [7] 2, 185“.

Isolauronolsäure-o-Toluid (vgl. Spl. Bd. I, S. 211) $C_{16}H_{21}ON = C_8H_{13}.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Petroleumäther (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 232).

* **o-Tolylcarbamidsäure** $C_8H_9O_2N = C_7H_7.NH.CO_2H$ (*S. 463, Z. 26 v. o.*).

* **4-Nitrotolylurethan** $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3^1.C_6H_3(NO_2)^4(NH.CO_2.C_2H_5)^2$ (*S. 463*). Weisse, feine Nadeln. Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in siedendem Ligroïn (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 592).

5-Nitrotolylurethan $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (CH_3)^1.C_6H_3(NO_2)^5(NH.CO_2.C_2H_5)^2$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 127°. Ziemlich löslich in Benzol und siedendem Aether, fast unlöslich in siedendem Ligroïn (V., *Bl.* [3] **21**, 591).

2-Methylbutanol(1)-Ester (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) $C_{13}H_{19}O_2N = C_8H_8NO_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Molekulares Drehungsvermögen $[M]_\alpha$: + 5,88° (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 396).

Nitrotolylcarbonimid $C_8H_6O_3N_2 = (CH_3)^1.C_6H_3(NO_2)(N:CO)^2$. a) ***4-Nitroderivat.*** Weisse Nadeln. Schmelzp.: 48—49°. Löslich in Benzol, Toluol, Aether, Chloroform und Ligroïn (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 591).

b) ***5-Nitroderivat.*** Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 127°. Löslich in Benzol, Toluol, Aether, Chloroform und siedendem Ligroïn (V., *Bl.* [3] **21**, 591).

* **o-Tolylharnstoff** $C_8H_{10}ON_2 = NH_2.CO.NH.C_7H_7$ (*S. 463*). *Darst.* Aus o-Toluidin und KCNO in essigsaurer Lösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 273). — Schmelzpunkt: 190—191°. 110 ccm der Lösung in Wasser enthalten bei 45° 0,251 g, in Aceton bei 23° 0,462 g, in Aether bei 22,5° 0,0162 g, in Benzol bei 44,2° 0,0155 g (WALKER, WOOD, *Soc.* **73**, 626). Lässt sich nicht nitrosiren.

β-Chlorpropyl-o-Tolylharnstoff $C_{11}H_{15}ON_2Cl = CH_3.CHCl.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Allyl-o-Tolylharnstoff (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 100°, neben o-Tolylpropylenpseudoharnstoff (s. u.) (MENNE, *B.* **33**, 662). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 95—97°.

a-Allyl-b-Tolylharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = C_3H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 152° (M., *B.* **33**, 662).

o-Tolylpropylenpseudoharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.O \\ CH_2.N \end{matrix} \geqslant C.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Neben β-Chlorpropyl-o-Tolylharnstoff (s. o.), beim Erhitzen des Allyl-o-Tolylharnstoffs mit rauchender Salzsäure auf 100° (M., *B.* **33**, 662). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 80°. — $C_{11}H_{14}ON_2.HAuCl_4$. Schmelzp.: 140—142°. — **Pikrat** $C_{11}H_{14}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 168—170°.

a-o-Nitrophenyl-b-Tolylharnstoff $C_{14}H_{13}O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Nitrophenylcarbonimid (S. 183) und o-Toluidin (SWARTZ, *Am.* **19**, 316). — Schmelzpunkt: 189°.

4,4′-Dinitro-s-Ditolylharnstoff $C_{15}H_{14}O_5N_4 = CO[NH.C_6H_3(NO_2)(CH_3)]_2$. *B.* Aus 4-Nitro-o-Toluidin (S. 246) und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in Toluol bei 130° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 662). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 300—305° (unter Sublimation). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

5,5′-Dinitro-s-Ditolylharnstoff $C_{15}H_{14}O_5N_4 = CO[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3)]_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 5-Nitro-o-Toluidin (S. 246) mit Chlorkohlenoxyd in Toluol auf 130° (V., *Bl.* [3] **21**, 659). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 305—310° (unter Sublimation). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

O-Methylisoditolylharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2 = C_7H_7.NH.C(:N.C_7H_7).O.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-Carboditolylimid (S. 249) mit absolutem Methylalkohol auf 180—190° (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 140). Durch Einwirkung von Natriummethylat auf o-Carboditolylimid in der Kälte (D.). — Farbloses Oel. Unlöslich in Wasser, durch Säuren zersetzlich. Kp_{11}: 199°. Kp_{18}: 206°. Kp_{32}: 225°. n_D: 1,592 bei Zimmertemperatur. Nach mehrmonatlichem Stehen schieden sich lange, stumpfe Nadeln (Schmelzp.: 48,5°) aus. — **Hydrochlorid** $C_{16}H_{19}ON_2Cl = (C_7H_7.NH)_2C(O.CH_3)Cl$ oder $(C_7H_7.NH)C(:N.C_7H_7).O.CH_3.HCl$. *B.* Durch Sättigung einer stark gekühlten Lösung von Methylisoditolylharnstoff mit trockenem Salzsäuregas (D., *Am. Soc.* **21**, 141). Weisse Krystalle. Wird durch Feuchtigkeit zersetzt zu Methylchlorid und Ditolylharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 464). — $(C_{16}H_{19}ON_2Cl)_2.PtCl_4$. *B.* Durch Stehenlassen einer absolut-alkoholischen Lösung von Methylisoditolylharnstoff mit $PtCl_6H_2$ (D., *Am. Soc.* **21**, 143). Rothe Krystalle. Schmelzp.: 155° (unter Zersetzung).

O-Aethylisoditolylharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = C_7H_7.NH.C(:N.C_7H_7).O.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von o-Carboditolylimid (S. 249) mit absolutem Aethylalkohol auf 180° bis 190° und Destillation (D., *Am. Soc.* **21**, 143). — Flüssig. Kp_{24}: 215,5°, bei — 5° nicht fest. n_D: 1,606. Giebt bei 80° mit Salzsäuregas Aethylchlorid ab unter Bildung von Ditolylharnstoff.

O-n-Propylisoditolylharnstoff $C_{18}H_{22}ON_2 = C_7H_7.NH.C(:N.C_7H_7).O.C_3H_7$. Oel. Kp_{14}: 212—214° (D., *Am. Soc.* **21**, 144).

O-Isobutylisoditolylharnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = C_7H_7.NH.C(:N.C_7H_7).O.C_4H_9$. Oel. Kp_{18}: 218° (D.).

O-Isoamylisoditolylharnstoff $C_{20}H_{26}ON_2 = C_7H_7.NH.C(:N.C_7H_7).O.C_5H_{11}$. *B.* Eine Lösung von o-Carboditolylimid (S. 249) in Amylalkohol wird in eine stark gekühlte Lösung von Natriumamylat eingetragen (D., *Am. Soc.* **21**, 145). — Oel. Kp_{10}: 206°, n_D: 1,572.

Acetyltolylharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_8H_9ON_2(C_2H_3O)$. *B.* Aus o-Tolylharnstoff (S. 253) und Acetylchlorid in Pyridinlösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 274). — Nädelchen. Schmelzp.: 168—169°.

ab-Isobutyryltolylharnstoff $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_7H_7.NH.CO.NH.CO.CH(CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 134—135° (corr.) (DIXON, *Soc.* **69**, 864). Leicht löslich in Aether + Benzol, sehr leicht in Chloroform.

ab-Isovaleryltolylharnstoff $C_{13}H_{18}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CO.NH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 119—120° (D., *Soc.* **67**, 1043).

ab-Palmityltolylharnstoff $C_{24}H_{40}O_2N_2 = C_7H_7.NH.CO.NH.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Thioharnstoffs (S. 255) mit Alkohol und $AgNO_3$ (D., *Soc.* **69**, 1596). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform.

ab-Stearyltolylharnstoff $C_{26}H_{44}O_2N_2 = C_7H_7.NH.CO.NH.CO.C_{17}H_{35}$. *B.* Analog dem Palmitylderivat (s. o.) (D., *Soc.* **69**, 1600). — Schmelzp.: 94—95°.

a-o-Tolyl-cc-Diphenylbiuret $C_{21}H_{19}O_2N_3 = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Durch Entschwefeln des entsprechenden Thiobiurets (S. 255) in Alkohol-Chloroformlösung mit alkoholischer $AgNO_3$-Lösung (D., *Soc.* **75**, 396). — Mikroskopische Prismen. Schmelzpunkt: 132—133° (corr.).

α-o-Tolylhydantoïn $C_{10}H_{10}O_2N_2 = CO<\begin{matrix}NH——CO\\ N(C_7H_7).CH_2\end{matrix}$. *B.* Analog der entsprechenden Phenylverbindung (S. 189) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 338). — Spiessige Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 180°.

γ-o-Tolylhydantoïn *s. Hptw. Bd. II, S. 463.*

S. 464, Z. 27 v. u. statt: „o-Tolyldiacitetrahydromiazin" lies: „o-Tolydiacitetrahydromazthin". S. 464, Z. 7 v. u. statt: „339°" lies: „239°".

* **o-Tolylsenfölglykolid** $C_{10}H_9O_2NS = C_7H_7N:C<\begin{matrix}S.CH_2\\ O.CO\end{matrix}$ (*S. 464*). *B.* Aus o-Tolylthiohydantoïn (S. 255) durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (D., *Soc.* **71**, 623).

Diaceton-o-Tolylthioharnstoff $C_{14}H_{20}ON_2S = CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Diacetonamin (Spl. Bd. I, S. 498) und o-Tolylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 464) (W. TRAUBE, SCHALL, *B.* **32**, 3176). — Schmelzp.: 168°.

*S. 465, Z. 15 v. o. hinter: „Soc. **55**, 622" schalte ein: „**67**, 559".*

N-o-Tolylbrompropylenpseudothioharnstoff $C_{11}H_{13}N_2BrS = \begin{matrix}CH_2.N\\ CH_2Br.CH.S\end{matrix}>C.NH.C_7H_7$. Zur Constitution vgl.: GADAMER, *Ar.* **234**, 45. *B.* Analog dem isomeren p-Tolylderivat (Spl. zu Bd. II, S. 498) (DIXON, *Soc.* **69**, 28). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 134,5—135,5°.

Tolylthioharnstoff des Aethenyläthylendiamins $C_{12}H_{15}N_3S = C_7H_7.NH.CS.N<\begin{matrix}C(CH)_3\\ CH_2.CH_2\end{matrix}>N$. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von o-Tolylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 464) und Aethenyläthylendiamin (Spl. Bd. I, S. 699) (D., *Soc.* **69**, 35). — Schmelzp.: 159—159,5° (corr.).

***Di-o-Tolylthioharnstoff** $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)_2$ (*S. 465*). *Darst.* Ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. CS_2 wird mit 1 Mol.-Gew. H_2O_2 (in 3%iger Lösung) geschüttelt (v. BRAUN, *B.* **33**, 2727).

* **ab-Acetyltolylthioharnstoff** $C_{10}H_{12}ON_2S$ (*S. 465*). a) * ***Isoverbindung*** (*gleich der im Hptw. Bd. II, S. 465, Z. 6 v. u. aufgeführten Verbindung von Dixon*) $CH_3.C_6H_4.N:C(SH).NH.CO.CH_3$ oder $CH_3.C_6H_4.N:C(SH).N:C(OH).CH_3$. *B.* Aus der normalen Verbindung (s. u.) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3659). — Wird von Natronlauge in o-Tolylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 465) und Essigsäure gespalten (H., KÖNIG, *B.* **33**, 3035).

b) ***Normale Verbindung*** $CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus o-Tolylthioharnstoff und Acetanhydrid bei gelindem Erwärmen (H., *B.* **32**, 3659). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 140°. Geht durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt fast quantitativ in die Isoverbindung über. · Wird von Natronlauge in Acet-o-Toluid (S. 251) und Rhodanwasserstoff gespalten (H., K., *B.* **33**, 3034).

Acetylditolylisothioharnstoff $C_{17}H_{18}ON_2S = CH_3.C_6H_4.N:C(SH).N(CO.CH_3).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Di-o-Tolylthioharnstoff (s. o.) und Acetanhydrid durch kurzes Erwärmen auf

dem Wasserbade (H., *B.* **32**, 3656). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 103°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in CS_2. — $[C_7H_7(C_2H_3O)N.(C_7H_7.N:)C.S]_2Hg$. Schweres Krystallpulver. — $HgCl_2.C_{17}H_{18}ON_2S$. Krystalle. Schwer löslich.

ab-Propionyltolylthioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S = C_7H_7.N:C(SH).NH.CO.C_2H_5$. Haarfeine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 143—144° (corr.) (Dixon, *Soc.* **69**, 858).

Propionylditolylisothioharnstoff $C_{18}H_{20}ON_2S = C_7H_7.N:C(SH).N(CO.C_2H_5).C_7H_7$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 97,5° (Hugershoff, *B.* **32**, 3657).

ab-Isobutyryltolylthioharnstoff $C_{12}H_{16}ON_2S = C_7H_7.N:C(SH).NH.CO.CH(CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 136—137° (D., *Soc.* **69**, 863). Leicht löslich in Aether + Benzol, sehr leicht in Chloroform.

ab-Isovaleryltolylthioharnstoff $C_{13}H_{18}ON_2S = C_7H_7.N:C(SH).NH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 142—143° (D., *Soc.* **67**, 1042). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

ab-Palmityltolylthioharnstoff $C_{24}H_{40}ON_2S = C_7H_7.N:C(SH).NH.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus Palmitylrhodanid (Spl. Bd. I, S. 723) und o-Toluidin, gelöst in Benzol (D., *Soc.* **69**, 1596). — Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 65,5—66,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol.

ab-Stearyltolylthioharnstoff $C_{26}H_{44}ON_2S = C_7H_7.N:C(SH).NH.CO.C_{17}H_{35}$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 67—68° (D., *Soc.* **69**, 1600).

Tolylthioallophansäureäthylester $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_2H_5.O.CO.NH.CS.NH.C_7H_7$. *B.* Analog dem homologen Anilinderivat (S. 198) (Doran, *Soc.* **69**, 327). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 152,5°. Fast unlöslich in kaltem Aether, sehr leicht löslich in Chloroform.

c-Methyl-c-Phenyl-a-o-Tolylthiobiuret $C_{16}H_{17}ON_3S = (CH_3)(C_6H_5).N.CO.NH.CS.NH.C_7H_7$. *B.* Analog dem c-Methyl-ac-Diphenylthiobiuret (S. 198) (Dixon, *Soc.* **75**, 402). — Nadeln. Schmelzp.: 108° (corr.).

c-Aethyl-c-Phenyl-a-o-Tolylthiobiuret $C_{17}H_{19}ON_3S = C_2H_5.N(C_6H_5).CO.NH.CS.NH.C_7H_7$. Schmelzp.: 124—125° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 405).

a-o-Tolyl-cc-Diphenylthiobiuret $C_{21}H_{19}ON_3S = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.NH.C_7H_7$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurerhodanid und o-Toluidin in Benzollösung (D., *Soc.* **75**, 395). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163,5—164° (corr.).

o-Methylthiuret $C_9H_9N_3S_2 = \begin{matrix} HN:C.NH.C:N.C_6H_4.CH_3 \\ S\text{———}S \end{matrix}$. Hellgraue Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol (Bayer & Co., D.R.P. 68697; *Frdl.* **III**, 993). — Chlorhydrat. Blättchen. Schmelzp.: 135°. Ziemlich löslich in Wasser. — Jodhydrat. Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 118°. — Borat. Weisser Niederschlag. Schmelzp.: 123°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Salicylat. Weisse Flocken. Schmelzp.: ca. 90°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — o-Kresotinat. Flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 101°.

Succinyltolylthioharnstoff $C_{20}H_{22}O_2N_4S_2 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH.CS.NH.C_7H_7 \\ CH_2.CO.NH.CS.NH.C_7H_7 \end{matrix}$. *B.* Analog dem entsprechenden Phenylderivat (S. 200) (D., Doran, *Soc.* **67**, 569). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 217—218° (corr.) (unter Aufschäumen).

o-Tolylthiohydantoïn $C_{10}H_{10}ON_2S = \begin{matrix} CH_2-S \\ CO.NH \end{matrix}\!>\!C:N.C_7H_7$. *B.* Aus Chloracetylthiocarbimid und o-Toluidin, sowie aus o-Tolylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 465) und Monochloressigester (Dixon, *Soc.* **71**, 622). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 144—145° (corr.). Giebt, mit Barytwasser gekocht, Thioglykolsäure (Hptw. Bd. I, S. 889). Wird durch siedende verdünnte Salzsäure in Ammoniak und o-Tolylsenfölglykolid (S. 254) gespalten.

C-Methyl-o-Tolylthiohydantoïn $C_{11}H_{12}ON_2S = \begin{matrix} CH_3.CH-S \\ CO.NH \end{matrix}\!>\!C:N.C_7H_7$. *B.* Aus α-Brompropionylthiocarbimid $CH_3.CHBr.CO.NCS$ und o-Toluidin (D., *Soc.* **71**, 634). — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 72—73°.

3-Tolyl-2-Imino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin $C_{11}H_{12}ON_2S = C_7H_7.N\!<\!\begin{matrix} CO.CH_2 \\ C(:NH).S \end{matrix}\!>\!CH_2$. *B.* Beim Kochen von o-Tolylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 465) mit β-Jodpropionsäure (Spl. Bd. I, S. 179) und Essigsäureanhydrid (Langlet, Privatmittheilung). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. — $C_{11}H_{12}ON_2S.HCl$. Nadeln.

C-Aethyl-o-Tolylthiohydantoïn $C_{12}H_{14}ON_2S = \begin{matrix} C_2H_5.CH-S \\ CO.NH \end{matrix}\!>\!C:N.C_7H_7$. *B.* Aus α-Brombutyrylthiocarbimid und o-Toluidin (D., *Soc.* **71**, 636). — Schmelzp.: 95—98°.

Die im Hptw. Bd. II, S. 466, Z. 3 v. o. als **Glykolyl-o-Toluid** *aufgeführte Verbindung ist als*

Bisacetylglykolyl-Aethylendi-o-tolyldiamin $C_{24}H_{28}O_6N_2 = CH_3.CO.O.CH_2.CO(C_6H_4.CH_3).N.CH_2.CH_2.N(C_6H_4.CH_3).CO.CH_2.O.CO.CH_3$ erkannt worden (vgl. BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 60).

Glykolsäure-o-Toluid $C_9H_{11}O_2N = OH.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Beim Lösen von 15 g Polyglykolid (Spl. Bd. I, S. 220) in 28 g heissem o-Toluidin (B., W., *A.* **279**, 59). Bei 2—3-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Glykolsäure (Spl. Bd. I, S. 220) mit 1 Mol.-Gew. Toluidin (B., W.). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 67°. Schwer löslich in Aether, CS_2 und Ligroïn. Mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 + Chloroform entsteht Phosphorsäurediglykolsäure-o-Toluidester (s. u.); mit wenig $POCl_3$ Phosphorsäuretriglykolsäure-o-Toluidester (s. u.) und Chloracetotoluid (S. 251).

Phosphorsäurediglykolsäure-o-Toluid-Ester $C_{18}H_{21}O_6N_2P = (CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2O)_2PO.OH$. *B.* Beim Schütteln bis zur Lösung von 1 Mol.-Gew. Glykolsäure-o-Toluid mit 2 Mol.-Gew. PCl_5, übergossen mit Chloroform (B., W., *A.* **279**, 61). Man wäscht mit Wasser und verdampft das Chloroform. — Amorphes Pulver aus Chloroform. Schmelzp: 168—170°. Unlöslich in Benzol, Ligroïn und CS_2, schwer löslich in Aether, Alkohol und Aceton, löslich in verdünnter Kalilauge.

Phosphorsäuretriglykolsäure-o-Toluid-Ester $C_{27}H_{30}O_7N_3P = (CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2.O)_3PO$. *B.* Analog dem Phosphorsäuretriglykolsäureanilidester (S. 203) (B., W., *A.* **279**, 61). — Mikroskopische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 143°.

Thiodiglykolsäuredi-o-Toluid $C_{18}H_{20}O_2N_2S = (CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2)_2.S$. *B.* Analog dem entsprechenden Anilid (S. 204) (GROTHE, *Ar.* **238**, 601). — Nadeln. Schmelzpunkt: 190°.

Sulfondiessigsäure-o-Toluid $C_{18}H_{20}O_4N_2S = (CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2)_2SO_2$. Monokline Säulen. Schmelzp.: 225—226°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Aether (G., *Ar.* **238**, 605).

Rhodanacettoluid $CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2.SCN$ *s. S. 252.*

***Milchsäure-o-Toluid** $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3.CH(OH).CO.NH.C_7H_7$ (*S. 466*). *B.* Beim Erhitzen von 200 g Milchsäure (Spl. Bd. I, S. 221) mit 236,6 g o-Toluidin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 82). Beim Erhitzen des Lactids (Spl. Bd. I, S. 222) mit o-Toluidin (B., W.). — Schmelzp.: 75—76° (B., W.). $Kp_{44,4}$: 254°. Mit PCl_5 entsteht bei 100° Brenztraubensäure-o-Toluid (s. u.). Mit PCl_5 + Benzol entsteht α-Chlorpropionsäure-o-Toluid (S. 252), mit PCl_5 + $POCl_3$ Phosphorsäuretrimilchsäure-o-Toluidester (s. u.).

Phosphorsäuretrimilchsäure-o-Toluid-Ester $C_{30}H_{36}O_7N_3P = PO[O.CH(CH_3).CO.NH.C_7H_7]_3$. *B.* Beim Eintragen von 11,7 g PCl_5 in die siedende Lösung von 5 g Milchsäure-o-Toluid in Benzol (B., W., *A.* **279**, 87). Man neutralisirt unter Kühlung mit Soda. — Krystalle aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 177°. Sehr wenig löslich in Wasser, Benzol, Ligroïn und kaltem Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Aether und CS_2.

α-Oxybuttersäure-o-Toluid (vgl. Spl. Bd. I, S. 224) $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3.CH_2.CH(OH).CO.NH.C_7H_7$. Blättchen aus Aether. Schmelzp.: 57° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 105). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

α-Oxyisobuttersäure-o-Toluid (vgl. Spl. Bd. I, S. 225) $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C(OH).CO.NH.C_7H_7$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 88° (B., W., *A.* **279**, 115). Mit PCl_5 entstehen α-Chlorisobuttersäure-o-Toluid (S. 252) und Phosphorsäuretrisoxyisobuttersäure-o-Toluidester (s. u.).

Phosphorsäuretrisoxyisobuttersäure-o-Toluid-Ester $C_{33}H_{42}O_7N_3P = PO[O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_7H_7]_3$. *B.* Entsteht neben α-Chlorisobuttersäure-o-Toluid aus 1 Mol.-Gew. α-Oxyisobuttersäure-o-Toluid und 2 Mol.-Gew. PCl_5 + Chloroform (B., W., *A.* **279**, 115). — Mikroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 194—196°. Leicht löslich nur in heissem Eisessig, löslich in viel heissem Chloroform und Alkohol.

Brenztraubensäure-o-Toluid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3.CO.CO.NH.C_7H_7$. (*Die im Hptw. Bd. II, S. 466, Z. 28 v. u. unter diesem Namen aufgeführte Verbindung ist die bimere Verbindung, s. unten.*) *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° von 5 g Milchsäure-o-Toluid (s. o.) mit 11,7 g PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 83). — Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 70—71°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Geht mit Natronlauge schon in der Kälte in die bimere Verbindung $(C_{10}H_{11}O_2N)_2$ (s. u.) über.

***Bimere Verbindung** $C_{20}H_{22}O_4N_2 = (CH_3.CO.CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$ (*S. 466, Z. 28 v. u.*). *B.* Beim Auflösen von Brenztraubensäure-o-Toluid in Natronlauge (B., W., *A.* **279**, 84). Man fällt durch Säuren. — Schwer löslich in Benzol, Ligroïn und kaltem Chloroform.

Tolilbrenztraubensäure $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3.C(:N.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Scheidet sich zunächst aus beim Vermischen der Lösungen von o-Toluidin und Brenztraubensäure

(Spl. Bd. I, S. 235) in absolutem Aether (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 476). — Schmelzp.: 146° (unter Zersetzung).

* **Oxaltoluid** $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$ (*S. 466*). Beim Erwärmen mit PCl_5 auf 100° entsteht das Chlorid $C_{16}H_{14}N_2Cl_2 = C_7H_7.N:CCl.CCl:N.C_7H_7$ [Lange, gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 130—131°. Schwer löslich in Wasser. Durch Kochen mit Eisessig in Oxaltoluid übergehend.] (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 180).

* **3,5-Tetranitrooxal-o-Toluid** $C_{16}H_{12}O_{10}N_6 = [.CO.NH.C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2]_2$ (*S. 467*). *B.* Bei der Einwirkung von heisser, conc. Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure auf Oxal-o-Toluid (GALLINEK, D.R.P. 74058; *Frdl.* **III**, 36). — Sehr wenig löslich. Schmilzt noch nicht bei 300°. Wird von Zinn + Salzsäure zu m,m-Diaminodimethyl-αα-Dibenzimidazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1332) reducirt.

a-Dimethylbernsteintolilsäure $C_{13}H_{17}O_3N = CO_2H.C_2H_2(CH_3)_2.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus a-Dimethylbernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 295) und o-Toluidin in ätherischer oder benzolischer Lösung (KERP, *B.* **30**, 615). — Sechskantige Tafeln. Der Schmelzpunkt wird zwischen 148° und 155° gefunden.

a-Dimethylsuccintolil $C_{13}H_{15}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_2C & CO \\ \vdots & \\ CH_2.CO & \end{matrix}\!\!>N.C_7H_7$. Schmelzp.: 58—59°. Kp_{12}: 108° (K., *B.* **30**, 617).

Tolylmaleïnamidsäure $C_{11}H_{11}O_3N = CO_2H.CH:CH.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Maleïnsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 323) und o-Toluidin in Chloroform (DUNLAP, PHELPS, *Am.* **19**, 495). — Dicke, hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 117,5—118°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Camphersäuretoluid $C_{24}H_{30}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO.NH.C_7H_7)_2$. *B.* Aus Camphersäure (Spl. Bd. I, S. 341) und ab-o-Ditolylharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 464) bei 220° (HALLER, *B.* **26**, Ref. 87). — Schmelzp.: 218°.

* **Aepfelsäuretoluid** $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_7H_7.NH.CO.CH(OH).CH_2.CO.NH.C_7H_7$ (*S. 468*). Schmelzp.: 179°. $[\alpha]_D$: — 61,8° in 5%iger Pyridinlösung (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467). Für c = 2 ist $[\alpha]_D$: — 65,0° in Eisessig (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 250).

β-Acetglutarsäureketolactontolil $C_{14}H_{15}O_3N = \begin{matrix} CH_2.CO.N.C_6H_4.CH_3 \\ CH\text{——}C.CH_3 \\ CH_2.CO.O \end{matrix}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. β-Acetylglutarsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 378) und 1 Mol.-Gew. o-Toluidin bei 115° (EMERY, *A.* **295**, 118). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 138°.

* **Weinsäuretoluid** $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_2H_4O_2(CO.NH.C_7H_7)_2$ (*S. 468*). Schmelzp.: 200°. $[\alpha]_D$: + 239° in 5%iger Pyridinlösung (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467).

* **Tricarballylanhydrotoluidsäure** $C_{13}H_{13}O_4N = CH_3.C_6H_4.N{<}^{CO}_{CO}{>}C_3H_5.CO_2H$ (*S. 468, Z. 24 v. u.*). Schmelzp.: 152°.

* **Benzolsulfonsäuretoluid** $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_7H_7$ (*S. 468*). Kp_{60}: 290° bis 295° (RABAUT, *Bl.* [3] **13**, 633).

Benzolsulfonsäure-3,5-Dinitrotoluid $C_{13}H_{11}O_6N_3S = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von Benzolsulfonsäure-o-Toluid mit Salpetersäure (D: 1,1) (R., *Bl.* [3] **13**, 634). — Schmelzp.: 168°. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° entsteht 3,5-Dinitro-o-Toluidin (S. 247).

m-Toluolsulfonsäure-o-Toluid $C_{14}H_{15}O_2NS = C_7H_7.SO_2.NH.C_7H_7$. Schmelzp.: 108° (GRIFFIN, *Am.* **19**, 198).

*o-Toluidosäuren (*S. 468—473*). ***o-Tolylglycin** $C_9H_{11}O_2N = C_7H_7.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 468*). *Darst.*: HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **60**, 80. — *B.* Entsteht fast quantitativ aus o-Toluidin und Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) in siedendem Wasser (STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 491). — Schmelzp.: 160°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Erleidet beim Kochen mit organischen Mitteln (Chloroform), Wasser und Mineralsäuren (verdünnter Salpetersäure) Abspaltung von CO_2. Die mineralsauren Salze werden durch Wasser sehr leicht zersetzt. Die Metallsalze sind beständig. — *Calciumsalz, in Alkohol sehr leicht löslich, lässt sich bei 100° ohne Zersetzung entwässern. Destillation liefert reines o-Toluidin.

* **Aethylester** $C_{11}H_{15}O_2N = C_7H_7.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 469*). Durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 26°. Kp: 280° (H., *J. pr.* [2] **60**, 82). Wird aus salzsaurer Lösung nicht durch Wasser, wohl aber durch Ammoniak gefällt.

Amid $C_9H_{12}ON_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Nitril, welches aus o-Toluidin, Formaldehyd und Blausäure erhältlich ist, durch kalte, conc. Schwefelsäure (ST.,

J. pr. [2] **62**, 493). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 140°. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich.

* o-Tolylglycintoluid $C_{16}H_{18}ON_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CO.NH.C_7H_7$ (*S. 469*). *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen auf 100° von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin, gelöst in verdünntem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Glyoxalnatriumbisulfit (Hptw. Bd. I, S. 966) (Hinsberg, Rosenzweig, *B.* **27**, 3253). — Schmelzp.: 94°.

o-Tolylglycylurethan $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch kurze Einwirkung von o-Toluidin auf Chloracetylurethan (Spl. Bd. I, S. 714) unter Zusatz von etwas Alkohol (Frerichs, Beckurts, *Ar.* **237**, 340). — Nadeln. Schmelzp.: gegen 120° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht löslich in Wasser, sehr leicht in verdünnten Säuren.

o-Tolylglycylharnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_7H_7.NH.CH_2.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von o-Toluidin auf Chloracetylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 732) (F., B.). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 196°.

o-Tolylglycylphenylharnstoff $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_7H_7.NH.CH_2.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus o-Toluidin und Chloracetylphenylharnstoff (S. 188) (F., B.). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 175°.

Dichlor-o-Tolylglycin $C_9H_9O_2NCl_2 = C_7H_5Cl_2.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus o-Tolylglycin, in rauchender Salzsäure suspendirt, durch Chlor (Hentschel, *J. pr.* [2] **60**, 83). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 160—162°. Schwer löslich in verdünnter Salzsäure. Erhitzen über den Schmelzpunkt liefert CO_2 und Dichlormethyl-o-Toluidin (S. 247).

Aethyl-o-Tolylglycin $C_{11}H_{15}O_2N = C_7H_7.N(C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Aethyl-o-Toluidin (S. 248) mit Chloressigsäure auf 100—120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 61712; *Frdl.* **III**, 277). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 63—64°.

*α-o-Toluidopropionsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3.C_6H_4.NHCH(CH_3).CO_2H$ (*S. 471*). *B.* Aus o-Toluidin und α-Brompropionsäure (Spl. Bd. I, S. 173) in Wasser bei 100° (Steppes, *J. pr.* [2] **62**, 499). — Schmelzp.: 118°.

* Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CN$ (*S. 471*). *B.* Aus o-Toluidin durch Blausäure und Acetaldehyd in Aether neben einem in derben Nadeln krystallisirenden Product vom Schmelzpunkt 96° (St., *J. pr.* [2] **62**, 500). — Nädelchen aus Aether. Schmelzp.: 81°. Sehr leicht löslich in Aether; in Salzsäure von 20% löslich.

5-Nitro-α-Toluidopropionsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^5.NH^2.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Gelbe, kleine Prismen aus siedendem Ligroïn und Alkohol. Schmelzpunkt: 103—104° (Bischoff, *B.* **30**, 2770).

S. 472, Z. 16 v. u. streiche: „Der Aethylester schmilzt bei 108—110° (B., M.)“.

α-o-Toluidoisovaleriansäureäthylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_7H_7.NH.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus o-Toluidin und α-Bromisovaleriansäureester (Hptw. Bd. I, S. 485) durch Erhitzen auf 170—180° (9 Stunden) (Bischoff, *B.* **30**, 2465). — Krystalle. Schmelzp.: 30°. Kp: 282—284°. Giebt bei der Verseifung die entsprechende Säure (Schmelzp.: 110°), welche bei der Destillation in CO_2 und Isobutyl-o-Toluidin (S. 248) zerfällt.

* o-Toluidin und Aldehyde (*S. 473*). Methylendi-o-tolyldiimid $C_{15}H_{18}N_2 = CH_2(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Man trägt 77 Thle. 39%ige Formaldehydlösung in ein auf 100° erwärmtes Gemisch von 214 Thln. o-Toluidin, 40 Thln. Kali und 55 Thln. Alkohol ein (Eberhard, Walter, *B.* **27**, 1807). o-Toluidin (10 g) wird in Wasser (1—1½ L.) gelöst und (3,3 g) Formaldehydlösung (42%) zugesetzt (Eibner, *A*, **302**, 349). — Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erwärmen mit salzsaurem o-Toluidin entsteht Diaminoditolylmethan (Hptw. Bd. IV, S. 984, Nr. 2). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Anhydroformaldehyd-o-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 473).

Base $C_{32}H_{36}N_4$(?). *B.* Aus o-Toluidin (30 g) und Chlormethylalkohol (21 g) (Spl. Bd. I, S. 78) in Benzol (250 ccm) (Grassi, Schiavo-Leni, *G.* **30 II**, 118). — Oel. Sehr leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroïn. — Platinsalz $C_{32}H_{36}N_4.H_2PtCl_6$. Gelber Niederschlag. Geht beim Erhitzen auf 110° in das Salz $C_{32}H_{36}N_4.PtCl_4$ (hellgrüner Niederschlag) und bei Behandlung mit siedendem Wasser in das Salz $C_{32}H_{34}N_4.PtCl_2$ (dunkelgrüner Niederschlag) über.

Hochschmelzendes Aethyliden-o-Toluidin $(C_9H_{11}N)_2$. *B.* Entsteht bei langem Stehen einer wässerigen Lösung von Acetaldehyd und o-Toluidin bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf 60°; ferner durch Condensation der Componenten in salzsaurer oder essigsaurer Lösung. Aus dem niedrigschmelzenden Isomeren (S. 259) entsteht es bei 4-stdg. Erhitzen auf 120—125° oder bei Behandlung der ätherischen Lösung mit Jod (Eibner, Peltzer, *B.* 33, 3460). — Platten oder Tafeln mit einer Auslöschung von 32° (Muthmann). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Toluol,

ziemlich in heissem Alkohol, schwer in Petroleumäther. Liefert beim Destilliren 8-Methylchinaldin (Hptw. Bd. IV, S. 329). — $C_{18}H_{22}N_2.2HCl$. Krystallinisches Pulver. — $C_{18}H_{22}N_2.2HNO_3$. Prismen. Schmelzp.: 155°.

Dinitrosoderivat $C_{18}H_{20}O_2N_4$. Bernsteingelbe Krystalle. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht o-Tetrahydromethylchinaldin (Hptw. Bd. IV, S. 208) und 2,5-Toluylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 608) (E., P.).

Diacetylderivat $C_{22}H_{26}O_2N_2$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen der Base mit Essigsäure-Anhydrid. Schmelzp.: 155° (E., P.).

Benzoylderivat $C_{25}H_{26}ON_2$. Pulver, aus atlasglänzenden Blättchen bestehend. Schmelzp.: 230° (E., P.).

Nitrosobenzoylderivat $C_{25}H_{25}O_2N_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 190° (E., P.).

Niedrigschmelzendes Aethyliden-o-Toluidin $(C_9H_{11}N)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen einer wässerigen Lösung von Acetaldehyd und o-Toluidin (EIBNER, PELTZER, *B.* 33, 3460). — Sehr kleine Nädelchen oder rhombenförmige zu Drusen oder Kugeln vereinigte Krystalle. Schmelzp.: 90—92°. In kaltem Alkohol und Aether schwerer löslich als die isomere Verbindung. Liefert beim Destilliren 8-Methylchinaldin. — $C_{18}H_{22}N_2.2HNO_3$.

Dinitrosoverbindung $C_{18}H_{20}O_2N_4$. Gelbe, aus Nadeln bestehende Aggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Schwerer löslich in Alkohol als die isomere Verbindung. Bei der Reduction entsteht o-Tetrahydromethylchinaldin und 2,5-Toluylendiamin (E., P.).

Benzoylderivat $C_{25}H_{26}ON_2$. Nadeln. Schmelzp.: 179°. Lässt sich nitrosiren (E., P.).

S. 473, Z. 9 v. u. statt: „$C_{12}H_{17}N_3O$" lies: „$C_{12}H_{17}N_3O_2$".

o-Toluidin und Nitrile, Cyanderivate des o-Toluidins (*S. 473—474*). **Carboditolylimid** *s. Hptw. Bd. II, S. 459 u. Spl. Bd. II, S. 249.*

***Toluidincyanid** $C_{16}H_{18}N_4 = (C_7H_7.NH_2.CN)_2$ (*S. 474*). **Verbindung** $C_{34}H_{38}ON_8$. *B.* Aus Acetylchlorid und Toluidincyanid (MEVES, *J. pr.* [2] **61**, 462). — $C_{34}H_{38}ON_8.2HCl$. Dunkler, zersetzlicher Niederschlag.

Hydrocyan-Carbodi-o-tolylimid $C_{16}H_{15}N_3 = C_7H_7.NH.C(:N.C_7H_7).CN$. *B.* Aus Di-o-Tolylthioharnstoff (S. 254), Cyankalium und Bleiweiss (GEIGY & Co., D.R.P. 116563; *C.* **1900** II, 1250). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

Hydrocyan-Carbophenyl-o-tolylimid $C_{15}H_{13}N_3 = (C_6H_5)(C_7H_7)CN_2H.CN$. *B.* Aus ab-Phenyl-o-Tolylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 465) (G. & Co., D.R.P. 116563; *C.* **1900** II, 1250). — Schwach gelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 90—91°.

o-Tolylderivate des Hydroxylamins. **o-Tolylhydroxylamin** $C_7H_9ON = CH_3.C_6H_4.NH.OH$. *B.* Aus o-Nitrotoluol (S. 54) in 60%igem Alkohol mittels Zinkstaub unter Zusatz von wenig $CaCl_2$ und von so viel Aether, dass der Kp. des Reactionsgemenges auf 65° herabgesetzt wird (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 293). Durch elektrolytische Reduction von o-Nitrotoluol in verdünnter Essigsäure (HABER, *C.* **1898** II, 635). Durch Oxydation von o-Toluidin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1677). — Oel. Erstarrt erst in einem Gemisch von fester CO_2 und Aether zu einem Harz (B., *B.* **28**, 248). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Bei der Oxydation entsteht o-Nitrosotoluol (S. 45). Beim Vermischen mit Thionylanilin (S. 163) in Benzollösung entsteht phenylsulfaminsaures o-Toluidin (Spl. zu Bd. II, S. 570) und o-Azoxytoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1339) (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 990).

Glyoxim-N-o-Tolyläther $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.N.CH.HC.N.C_6H_4.CH_3$ (with O bridges from each N: N—O, O—N). *B.* Aus o-Nitrosotoluol (S. 45) und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) in ätherischer Lösung (v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 559). — Gelbe Nadeln oder Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 188°.

2) ****m-Toluidin*** (*S. 474—479*). Kp_{760}: 203,3°. D^{20}_4: 0,98912. Dispersion, Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 621, 648. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216. Kp: 203° (i. D.). D^4_4: 1,0041. D^{15}_{15}: 0,9961. D^{25}_{25}: 0,990. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,21 bei 15° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1245). Umsetzungsverhältnisse mit verschiedenen bromirten Säureestern: BISCHOFF, *B.* **30**, 2467; **31**, 3026.

*S. 474, Z. 16 v. u. statt: „A. 172—180" lies: „A. **172**, 180".*

*Salze. — *Chlorhydrat. Schmelzp.: 228°. Kp_{728}: 247,8°. Kp_{760}: 249,8° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). — $(C_7H_9N.HCl)_2.ZnCl_2$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (BASE, *Am.* **20**, 654). — $(C_7H_9N.HCl)_3.ZnCl_2$. Nädelchen. Etwas weniger löslich als das vorige (B.). — $C_7H_9N.HCl.2HgCl_2$. Tafeln. Schwer löslich (SWAN, *Am.* **20**, 624). — $C_7H_9N.HCl.HgCl_2$. Tafeln (Sw.). — $(C_7H_9N.HCl)_2.HgCl_2$. Blättchen (Sw.). — $C_7H_9N.HCl.SnCl_4.{}^1/_2H_2O$. Silberweisse Blättchen (STAGLE, *Am.* **20**, 642). — $(C_7H_9N.HCl)_2.SnCl_4$.

H_2O. Monokline (SMITH) Tafeln (ST.). — $(C_7H_9N.HCl)_2.SbCl_3.H_2O$ (HIGBEE, *Am.* **23**, 150). — $(C_7H_9N.HCl)_3.SbCl_3$. Rhombische Tafeln (H.). — $(C_7H_9N.HBr)_2.ZnBr_2.4H_2O$. Prismen (BASE, *Am.* **20**, 658). — $(C_7H_9N.HBr)_3.ZnBr_2$. Nadeln und Prismen. In kaltem Wasser weniger löslich als die entsprechende Chlorverbindung (B.). — $(C_7H_9N.HBr)_2.SbBr_3.H_2O$. (H., *Am.* **23**, 150). — $(C_7H_9N.HJ)_3.2SbJ_3$ (H.).

Trifluor-m-Toluidin, m-Aminobenzotrifluorid $C_7H_6NFl_3 = CFl_3.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus $1^1,1^1,1^1$-Trifluor-3-Nitrotoluol (S. 56) durch Zinnchlorür (SWARTS, *C.* **1898** II, 26). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 187,5°. $D^{12,3}$: 1,30467. n: 1,4847. Wird durch Diazotiren und Verkochen mit Kaliumkupfercyanür in Trifluor-m-Tolunitril (Spl. zu Bd. II, S. 1336) übergeführt. — $C_7H_6Fl_3N.HCl$. Fast unlöslich in Salzsäure. — Nitrat. Krystallinisches Pulver.

* Chlor-m-Toluidin $C_7H_8NCl = CH_3{}^1.C_6H_3Cl.NH_2{}^3$ (*S. 475*).

S. 475, Z. 13 v. o. hinter A. ***168****, 206 schalte ein: „Goldschmidt, Hönig, B.* ***19****, 2443“.*

d) ***2-Chlortoluidin.*** *B.* Aus 2-Chlor-3-Nitrotoluol (S. 57) (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**). — Kp: 228—229°.

Dichlortoluidin $C_7H_7NCl_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.NH_2$. a) ***4,6-Dichlortoluidin.*** *B.* Durch Verseifen der Acetverbindung (S. 261) mittels Salzsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2504). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 85°. Austausch von NH_2 gegen Chlor führt zum 2,4,5-Trichlortoluol (Hptw. Bd. II, S. 48). — Das Chlorhydrat ist ziemlich schwer löslich.

b) ***5,6-Dichlortoluidin.*** *B.* Aus 2,3-Dichlor-5-Nitrotoluol (S. 58) (W., G., *P. Ch. S.* Nr. **154**,). — Nadeln. Schmelzp.: 88°. Kp: 292°.

* Nitro-m-Toluidin $C_7H_8O_2N_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CH_3$ (*S. 476*). a) ****2-Nitro-3-Toluidin*** (*S. 476*). Betreffs der Constitution vgl.: STÄDEL, KOLB, *A.* **259**, 216; NÖLTING, STÖCKLIN, *B.* **24**, 564.

6-Nitro-Methyl-m-Toluidin $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^6(NH.CH_3)^3$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf das Nitrosamin (s. u.) (STÖRMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2535). — Gelbbraune Blätter mit blauer Oberflächenfarbe. Schmelzp.: 92—93°.

Nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^6[N(NO).CH_3]^3$. *B.* Durch 6-stdg. Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyl-m-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 476) (ST., H., *B.* **31**, 2534). — Gelbliche Blätter. Schmelzp.: 73—74°.

S. 477, Z. 7 v. o. streiche: „208° (Reinhardt, Städel, B. ***16****, 31)“.*

Bromtolyltrimethylammoniumjodid $C_{10}H_{15}NBrJ = (CH_3)^1C_6H_3Br^6[N(CH_3)_3J]^3$. Blättchen. Zersetzt sich bei 178—179° (corr.). Schwer löslich in kaltem Wasser (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1970).

Aethylendi-m-tolyldiamin $C_{16}H_{20}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_2H_4.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* m-Toluidin wird mit Na_2CO_3 und Aethylenbromid am Rückflusskühler auf 150° erhitzt (FRANCIS, *Soc.* **71**, 426). — *Darst.*: MILLS, *Soc.* **77**, 1022. — Tafeln. Schmelzp.: 58,5°. Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. — Salzsaures Salz. Nadeln. Schmelzpunkt: 128°. Wird durch warmes Wasser dissociirt. — $C_{16}H_{20}N_2.2HNO_3$. Schmelzp.: 153° (corr.) (M.). — Verbindung mit $HgCl_2$. *B.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Ditolyläthylendiamin und $HgCl_2$ (M., *Soc.* **77**, 1024). Rosettenfarbige Krystalle. Schmelzp.: 79—80°.

Dinitrosoderivat $C_{16}H_{18}O_2N_4 = C_2H_4[N(NO).C_6H_4.CH_3]_2$. Rothgelbe Tafeln. Schmelzpunkt: 112°. Fast unlöslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Alkohol (FRANCIS, *Soc.* **71**, 427).

Tetranitroderivat $C_{16}H_{16}O_8N_6$. *B.* Durch Nitriren von Aethylenditolyldiamin (MILLS, *Soc.* **77**, 1022). — Schmelzp.: 57°.

N-Ditolylpiperazin $C_{18}H_{22}N_2 = CH_3.C_6H_4.N{<}{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}{>}N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Nebenproduct der Bildung von Aethylenditolyldiamin (s. o.) (FRANCIS, *Soc.* **71**, 427). — Tafeln. Schmelzp.: 126°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

m-Tolylbiguanid $C_9H_{13}N_5 = NH_2.C(:NH).NH.C(:NH).NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Analog der o-Verbindung (S. 250) (BEUTEL, *A.* **310**, 343). — Schüppchen mit $3H_2O$. Schmelzp. (wasserhaltig): 76° (Zersetzung), (wasserfrei) 129°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. — $C_9H_{13}N_5.HCl + {}^1/_2H_2O$. Monokline Krystalle, die das Krystallwasser schon an der Luft verlieren. Schmelzp. (wasserfrei): 211° (uncorr.). In Wasser und Alkohol leichter löslich als die o-Verbindung.

*Säurederivate des m-Toluidins (*S. 477—479*). **Chlorphosphotetra-m-Toluid** $C_{28}H_{32}N_4ClP = PCl(NH.C_6H_4.CH_3)_4$ (GILPIN, *Am.* **19**, 363).

*Acet-m-Toluid $C_9H_{11}ON = CH_3.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ (*S. 478*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 455.

Glykocoll-m-Toluid $C_9H_{12}ON_2 = H_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Analog dem Glykocollanilid (S. 170) (MAJERT, D.R.P. 59121, 59874; *Frdl.* **III**, 916, 918). — Spiesse aus Wasser. Schmelzp.: 74°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Diglykolamidsäure-m-Toluid $C_{18}H_{21}O_2N_3 = NH(CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diglykolamidsäureanilid (S. 171) (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916). — Schmelzpunkt: 150,5°.

Acettrifluortoluid $C_9H_8ONFl_3 = CFl_3.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 103°. Kp: 287°. Löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht verändert (SWARTS, *C.* **1898 II**, 26).

*Acetchlortoluid $C_9H_{10}ONCl$ (*S. 478*). b) ***5-Chlortoluid*** $CH_3.C_6H_3Cl.NH.C_2H_3O$ (*S. 478*). Schmelzp.: 151° (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**).

c) ***6-Chlortoluid*** $CH_3.C_6H_3Cl.NH.C_2H_3O$ (*S. 478*). *Darst.* Man löst 18 g m-Acettoluid in 60 ccm Eisessig, fügt 17 ccm Salzsäure hinzu und lässt unterhalb + 20° eine Lösung von 5,2 g Natriumchlorat in 20 ccm Wasser einlaufen (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2503).

d) ***2-Chlortoluid*** $CH_3.C_6H_3Cl.NH.C_2H_3O$. Schmelzp.: 132° (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**).

e) ***1¹-Chlortoluid, m-Acetaminobenzylchlorid*** $CH_2Cl.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus N-m-Acetaminobenzylpiperidin (Spl. zu Bd. IV, S. 640) und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219), neben Kohlensäure-Dipiperidid (KÜHN, *B* **33**, 2903). — Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 89°.

Acetdichlortoluid $C_9H_9ONCl_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.NH.C_2H_3O$. a) ***4,6-Dichlortoluid.*** *B.* Durch Chloriren von 18 g m-Acettoluid, gelöst in 60 ccm Eisessig, mit 12 g Natriumchlorat und 35 ccm Salzsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2504). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 156°.

b) ***5,6-Dichlortoluid.*** Schmelzp.: 187° (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**).

*Acettrichlortoluid $C_9H_8ONCl_3$ (*S. 478*). b) ***2,4,6-Trichlortoluid(?).*** *B.* Durch Chloriren von 18 g m-Acettoluid, gelöst in 60 ccm Eisessig, mit 24 g Natriumchlorat und 80 ccm Salzsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2504). — Schmelzp.: 181°.

S. 478, Z. 15 v. u. statt: ***„4-Nitroderivat(?)“*** *lies:* ***„6-Nitroderivat“.***

S. 478, Z. 12 v. u. statt: ***„6-Nitroderivat“*** *lies:* ***„2-Nitroderivat“.***

Propiontoluid $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 81° (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **51**, 569). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

α-Brompropiontoluid $C_{10}H_{12}ONBr = CH_3.CHBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln aus wässerigem Alkohol. Schmelzp.: 80° (BISCHOFF, *B.* **31**, 3237).

α-Brombutyrtoluid $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3.CH_2.CHBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 79° (B., *B.* **31**, 3237).

Isobutyrtoluid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH.CO.NH.C_7H_7$. Spiesse aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 85° (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **51**, 570). Aeusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

α-Bromisobutyrtoluid $C_{11}H_{14}ONBr = (CH_3)_2CBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 91° (BISCHOFF, *B.* **31**, 3237).

α-Bromisovalertoluid $C_{12}H_{16}ONBr = (CH_3)_2CH.CHBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Schmelzpunkt: 135° (B., *B.* **31**, 3237).

m-Tolylcarbamidsäure-2-Methylbutanol(1)-Ester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3.C_6H_4.NH.CO_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Molekulares Drehungsvermögen $[M]_\alpha$: 8,51° (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 396).

*m-Tolylharnstoff $C_8H_{10}ON_2 = NH_2.CO.NH.C_7H_7$ (*S. 478*). *Darst.* Aus m-Toluidin und KCNO in essigsaurer Lösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 275).

aa-Tolylnitrosoharnstoff $C_8H_9O_2N_3 = NH_2.CO.N(NO).C_7H_7$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 80°. Löslich in Aether, unlöslich in Petroleumäther (W., W. *J. pr.* [2] **59**, 283).

ab-Allyltolylharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = C_3H_5.NH.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115° (MENNE, *B.* **33**, 663).

N-m-Tolyl-Propylenpseudoharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.O \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.NH.C_7H_7$. Schmelzp.: 86—87° (MENNE, *B.* **33**, 663). — $(C_{11}H_{14}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Orangeroth. Schmelzpunkt: 157° unter Zersetzung. — $C_{11}H_{14}ON_2.HAuCl_4$. Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 115°. — Pikrat $C_{11}H_{14}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Amorphes Pulver.

*ab-Phenyltolylharnstoff $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_7H_7$ (*S. 479*). Schmelzpunkt: 173—174° (DIXON, *Soc.* **67**, 562).

ab-Phenyltolylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_7H_7$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 91—92° (DIXON, *Soc.* **67**, 557). Leicht löslich in Aether, Chloroform, CS_2 und Benzol.

S. 479, Z. 24 v. u. statt: „$C_{15}H_{14}ClN_2S$" *lies:* „$C_{15}H_{14}Cl_2N_2S$".

ab-Tolylpropionylthioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO.C_2H_5$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 86—87° (D., *Soc.* **69**, 858).

Aepfelsäure-m-Toluid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_4H_4O_3(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. Schmelzp.: 153°. $[\alpha]_D$: — 75,9° in 5%iger Pyridinlösung (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467).

Weinsäuretoluid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_4H_4O_4(NH.C_7H_7)_2$. Schmelzp.: 182°. $[\alpha]_D$: + 233° in 5%iger Pyridinlösung (G., B., *C.* **1899** I, 467).

α-m-Toluidopropionsäureäthylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3C_6H_4NH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus m-Toluidin und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2467). — Schwach gelblich gefärbtes Oel. Kp_{767}: 271—276°.

α-m-Toluidobuttersäureäthylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3.C_6H_4.NH.CH(C_2H_5).CO.O.C_2H_5$. Gelbliches Oel. Kp_{745}: 281—285° (B., *B.* **30**, 2467).

m-Tolylderivate des Hydroxylamins. **m-Tolylhydroxylamin** $C_7H_9ON = CH_3.C_6H_4.NH.OH$. Blätter. Schmelzp.: 68° (BAMBERGER, *B.* **28**, 248). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol, ziemlich in heissem Wasser, schwer in Ligroïn. Oxydirt sich, in wässeriger Lösung an der Luft, rasch zu m-Azoxytoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1340), Liefert bei der Oxydation m-Nitrosotoluol (S. 45).

Nitrosoderivat $C_7H_8O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.N(NO).OH$. Glänzende Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 54—54,5° (B.). Ziemlich leicht löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

Methylen-N,N-Di-m-Tolylhydroxylamin $C_{15}H_{18}O_2N_2 = CH_2[N(OH).C_6H_4.CH_3]_2$. *B.* Aus m-Tolylhydroxylamin und Formaldehyd in der Kälte (B., *B.* **33**, 951). Aus m-Tolylhydroxylamin und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) (B., TSCHIRNER, *B.* **33**, 958). — Nadeln aus Chloroform + Petroleumäther. Schmelzp.: 118°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform, schwer in Petroleumäther und Ligroïn.

o-Tolyl-Nitroso-m-Tolylhydroxylamin, 2,3'-Dimethyl-4'-Nitrosodiphenylhydroxylamin $C_{14}H_{14}O_2N_2 + H_2O = CH_3.C_6H_4.N(OH).C_6H_3(CH_3).NO + H_2O$. *B.* Durch Auflösen von o-Nitrosotoluol (S. 45) in kalter conc. Schwefelsäure (B., BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1517). — Glänzende, hellgelbe Nadeln; schmilzt bei 110—115°; zersetzt sich bei ca. 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Ligroïn, sehr wenig in kaltem Wasser, in Alkalien mit tiefrother Farbe löslich. Wird von Zinkstaub und Wasser zu 4-Amino-2',3-Dimethyldiphenylamin (Spl. zu Bd. IV, S. 609) reducirt.

3) ****p-Toluidin*** (*S. 479—513*). {*B.* Bei der Reduction von p-Nitrobenzylchlorid.... (RUDOLPH,....} D.R.P. 34 234; *Frdl.* **I**, 15). Aus p-Aminobenzylalkohol (Spl. zu Bd. II, S. 1062) durch ½-stdg. Erwärmen mit Zinnchlorürlösung auf dem Wasserbade (THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 121). Durch Reduction von polymerem Anhydro-p-Aminobenzylalkohol mit Zinkstaub und Salzsäure (KALLE & Co., D.R.P. 83544; *Frdl.* **IV**, 52). — Zur Trennung von o-Toluidin kann man das Gemenge der Chlorhydrate in wässeriger Lösung mit Formaldehyd behandeln, wodurch o-Toluidin in Diaminoditolylmethan übergeführt wird, während p-Toluidin dann nach dem Alkalisiren abgeblasen werden kann (Höchster Farbw., D.R.P. 87615; *Frdl.* **IV**, 66). {Trennung von o-Toluidin nach WÜLFING}: D.R.P. 37 932, 40 424; *Frdl.* **I**, 16, 18).

Aenderung des Schmelzpunkts durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 650; HEYDWEILLER, *W.* **64**, 728. Kp_{760}: 200,4°. Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 621. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. 1 L. Wasser löst bei 20,8° 7,39 g (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 410). Dissociationsconstante k: $20,6 \times 10^{-10}$ (L., *Ph. Ch.* **25**, 394). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 451; AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 43. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216. Schmelzp.: 42,8°. Kp: 200,3° (i. D.). D^{50}_{50}: 0,973. D^{70}_{70}: 0,967. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,87 bei 50° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1245). *Bei der Oxydation von p-Toluidin mit einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali oder mit Chromsäuregemisch entstehen pp'-Azotoluol* (Hptw. Bd. IV, S. 1378), *Aminotoluchinonditolylimid* (Hptw. Bd. III, S. 359) *und andere Producte* (vgl. GREEN, *B.* **26**, 2772). Erhitzt man 2 Thle. p-Toluidin mit 1,2 Thln. Schwefel auf über 180°, so entstehen die schwerlöslichen „Primulinbasen", deren Sulfosäuren als Alkalisalze das „Primulin" des Handels — einen gelben, auf der Faser diazotirbaren und dann mit Phenolen oder Aminen combinirbaren Farbstoff — bilden (vgl.: GREEN, *B.* **22**, 968; JACOBSON, *B.* **22**, 330; GATTERMANN, *B.* **22**, 422; PFITZINGER, G., *B.* **22**, 1063. — Die Patentlitteratur vgl. in *Frdl.* **II**, 286 ff.). Beim Zufügen von Schwefel zu einem Gemisch von p-Toluidin

und CS_2 erstarrt die Mischung alsbald unter Bildung von p-tolyldithiocarbamidsaurem p-Toluidin (S. 273) (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2246). Ueber die Einwirkung von Chloressigsäure vgl.: STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 484. Umsetzungsverhältnisse mit Säuren (Toluidbildung) und bromirten Säuren (Toluidosäurebildung): BISCHOFF, *B.* **30**, 2469.

*Salze: *$C_7H_9N.HCl$. Nadeln aus Eisessig + Aether. Schmelzp.: 238—240° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 134); 236° (KRAFFT, *B.* **32**, 1601). Schmelzp.: 243°. Kp_{728}: 255,5°. Kp_{760}: 257,5° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). — *$C_7H_9N.H_2SO_4$ hält 1 H_2O (HITZEL, *Bl.* [3] **11**, 1054). — Sulfamidsaures p-Toluidin $C_7H_9N.OH.SO_2.NH_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 139° (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3163). — Nitrosocyanessigester-p-Toluidin (vgl. Spl. Bd. I, S. 678) $2CN.C(:N.OH).CO_2.C_2H_5 + C_7H_9N$. Krystallinisch. Schmelzp.: 93—94° (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 515). — p-Toluolsulfinsaures (vgl. S. 67) p-Toluidin $C_7H_9N.C_7H_8O_2S$. Nadeln. Schmelzp.: 140° (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 217). — Pikrat $C_7H_9N.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 169° (unter Zersetzung) (SMOLKA, *M.* **6**, 923). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 185 Thln. Wasser und bei 18° in 4,29 Thln. Alkohol (von 95%).

*Additionsproducte und Doppelsalze (*S. 481*). $(C_7H_9N)_2.MgCl_2$ (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 397). — *$(C_7H_9N.HCl)_2.ZnCl_2$. Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser (BASE, *Am.* **20**, 656). — $(C_7H_9N.HCl)_3.ZnCl_2$. Triklin (B.). — *$2C_7H_9N.CdCl_2$ (T.). — $C_7H_9N.HCl.HgCl_2$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, löslich in Alkohol (SWAN, *Am.* **20**, 626). — $C_7H_9N.HCl.SnCl_2.{}^1/_2H_2O$. Hellgelbe Krystalle (STAGLE, *Am.* **20**, 644). — $(C_7H_9N.HCl)_2.SnCl_2$ (ST.). — *$(C_7H_9N.HCl)_2.SnCl_4$ (*S. 480, Z. 3 v. u.*). Hellgelbe Krystalle (ST.). — $(C_7H_9N.HCl)_5.2SbFl_5$. *B.* Durch Eindampfen einer mit $SbFl_5$-Lösung versetzten, verdünnten, salzsauren p-Toluidinlösung (REDENZ, *Ar.* **236**, 273). Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). — $(C_7H_9N.HCl)_7.3SbFl_5$. Blättchen. Schmelzp.: 232° (aus salzsäurehaltigem Wasser) (R.). — $(C_7H_9N.HCl)_2.SbCl_3.{}^1/_2H_2O$ (HIGBEE, *Am.* **23**, 150). — $(C_7H_9N.HCl)_3.SbCl_3.H_2O$ (H.). — $(C_7H_9N.HCl)_3.BiCl_3$ (HAUSER, VANINO, *B.* **33**, 2271). — *$2C_7H_9N.ZnBr_2$ (*S. 481, Z. 20 v. u.*) (T., *A. ch.* [7] **21**, 433). — $(C_7H_9N.HBr)_2.ZnBr_2$. Blättchen. Wird durch Wasser zersetzt (BASE, *Am.* **20**, 659; TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 433). — *$2C_7H_9N.CdBr_2$ (T.). — $(C_7H_9N.HBr)_2.SbBr_3.H_2O$ (HIGBEE). — $(C_7H_9N.HBr)_3.SbBr_3$ (H.). — $(C_7H_9N.HBr)_4.SbBr_3$ (H.). — $(C_7H_9N.HJ)_2.CdJ_2$ (T.). — $C_7H_9N.HJ.SbJ_3$ (H.). — *$2C_7H_9N.AgNO_3$ (*S. 481, Z. 29 v. u.*) (T.). — $2C_7H_9N.MgSO_4$ (T.). — $2C_7H_9N.CdSO_4$ (T.). — $2C_7H_9N.Zn(C_2H_3O_2)_2$ (T.).

Natrium-p-Tolylamid $C_7H_7.NHNa$. *B.* Aus p-Toluidin und Natramid (TITHERLEY, *Soc.* **71**, 465). — Amorph.

*Substitutionsproducte des p-Toluidins (*S. 481—483*).

*Chlortoluidin $C_7H_8NCl = CH_3{}^1.C_6H_3Cl.NH_2{}^4$ (*S. 481—482*). a) ****2-Chlortoluidin*** (*S. 481*). Kp: 245° (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**). *Die im Hptw. S. 481, Z. 9 v. u. sub b) aufgeführte Verbindung ist mit dem im Hptw. S. 475, Z. 12 v. o. sub c) aufgeführten 6-Chlor-m-Toluidin identisch und daher hier zu streichen.*

c) ****3-Chlortoluidin*** (*S. 481*). *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf p-Nitrosotoluol (S. 45), neben anderen Producten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 218). — *Darst.* 22,5 g p-Acettoluid werden in 75 ccm Eisessig gelöst, 35 g Salzsäure zugegeben und dann eine Lösung von 10 g Natriumchlorat in 45 ccm Wasser unter Kühlung zugetropft; nach 12 Stunden fällt man mit Wasser und verseift die umkrystallisirte Acetverbindung mit Salzsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2500). Zur Darstellung siehe auch: CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 792.

*Dichlortoluidin $C_7H_7NCl_2 = C_7H_5Cl_2.NH_2$ (*S. 482*). a) ****3,5-Dichlortoluidin*** $CH_3{}^1.C_6H_2Cl_2{}^{3,5}.NH_2{}^4$ (*S. 482*). *B.* Durch Einwirkung von Salzsäure auf p-Nitrosotoluol (S. 45) neben anderen Producten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 218).

b) ***?-Dichlor-p-Toluidin*** $C_7H_7NCl_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf p-Nitrosotoluol, neben anderen Producten (B., B., S., *B.* **32**, 219, 221). — Schmelzp.: 91—92°.

*Bromtoluidin $C_7H_8NBr = CH_3{}^1.C_6H_3Br.NH_2{}^4$ (*S. 482*). b) ****3-Bromtoluidin*** (*S. 482*). *B.* Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf p-Nitrosotoluol, neben anderen Producten (B., B., S., *B.* **32**, 219).

*Dibromtoluidin $C_7H_7NBr_2 = CH_3{}^1.C_6H_2Br_2.NH_2{}^4$ (*S. 482*). a) ****3,5-Dibromtoluidin*** (*S. 482*). *B.* Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf p-Nitrosotoluol, neben anderen Producten (B., B., S., *B.* **32**, 219). — *Darst.* Aus p-Toluidin in conc. Salzsäure durch Brom in Bromkalium (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 326).

p-Tolylnitramin $CH_3.C_6H_4.NH.NO_2$ und Substitutionsproducte desselben, s. *Diazotoluolsäure $CH_3.C_6H_4.NH.NO_2$ Hptw. Bd. IV, S. 1532—1533 und Spl. dazu.*

*Nitrotoluidin $C_7H_8O_2N_2 = CH_3{}^1.C_6H_3(NO_2).NH_2{}^4$ (*S. 482—483*). b) ****3-Nitro-***

toluidin (*S. 483*). *B.* Bei der Umlagerung von p-Diazotoluolsäure (Bamberger, Hoff, *B.* **30**, 1258; H., *A.* **311**, 93). Bei der Einwirkung von N_2O_5 auf p-Toluidin neben anderen Producten (H.).

*Dinitrotoluidin $C_7H_7O_4N_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ (*S. 483*). a) ****3,5-Dinitrotoluidin*** (*S. 483*). {*B.* Beim Eintragen von 1 Thl. p-Acettoluid in 4 Thle. abgekühlte Salpetersäure (49° Bé.) (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **158**, 341)} und Zerlegen des gebildeten Acetylderivats durch Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,44) (Jackson, Ittner, *Am.* **19**, 6). Aus 3-Nitro-4-Diazotoluolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1533, Z. 3 v. o.) durch Umlagerung (Bamb., Voss, *B.* **30**, 1257; H., *A.* **311**, 112). Giebt mit alkoholischer Kalilauge keine Rothfärbung und, mit Zink und Salzsäure reducirt, mit Phenanthrenchinon keine Eurhodinreaction (H.). Verwendung als Azocomponente: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 87 618; *Frdl.* **IV**, 721.

b) ****2,6-Dinitrotoluidin*** (*S. 483*). *Darst.* Man versetzt 50 g 2,4,6-Trinitrotoluol (S. 56) mit 100 ccm 95%igem Alkohol und fügt langsam unter Rühren und Kühlen 60 ccm einer Ammoniumsulfhydratlösung hinzu, welche durch Sättigen von 20%igem Ammoniak mit H_2S gewonnen ist (Holleman, Böseken, *R.* **16**, 425). — Schmelzp.: 171°.

S. 483, Z. 25 v. u. statt: „2-Chlor-5-Nitro" lies: „3-Chlor-6-Nitro".

S. 483, Z. 21 v. u. statt: „2-Chlor-6-Nitroderivat" lies: „3-Chlor-5-Nitroderivat".

S. 483, Z. 17 v. u. statt: „3-Chlor-6-Nitroderivat" lies: „2-Chlor-5-Nitroderivat".

*Alkylderivate des p-Toluidins (*S. 483—487*). ***Methyltoluidin** $C_8H_{11}N = CH_3.C_6H_4.NH.CH_3$ (*S. 483—484*). *B.* Aus p-Toluidin und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) (v. Pechmann, *B.* **28**, 858). Einwirkung von salpetriger Säure: Störmer, Hoffmann, *B.* **31**, 2535.

***Nitrosamin, Nitrosomethyltoluidin** $C_8H_{10}ON_2 = CH_3.C_6H_4.N(NO).CH_3$ (*S. 484*). Einwirkung von Salmiak: Pinnow, *B.* **30**, 842.

Nitromethyltoluidin** $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3^1.C_6H_3(NO_2).NH^4.CH_3$ (*S. 484*). a) ****3-Nitromethyltoluidin (*S. 484*). *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Lösung von N-Methyl-p-Tolylnitramin (Spl. zu Bd. IV, S. 1532) in Eisessig: P., *B.* **30**, 835. — *Darst.* Durch Oxydation von 3-Nitrodimethyltoluidin (S. 265) mit Chromsäure in Eisessig (P., *B.* **30**, 3121; *J. pr.* [2] **62**, 514).

b) ***2-Nitromethyltoluidin.*** *B.* Entsteht durch Nitrirung von 1 Mol.-Gew. Methyl-p-Toluidin, gelöst in 10 Thln. Schwefelsäure, mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,4), verdünnt mit 2 Mol.-Gew. Schwefelsäure, unterhalb 0° (P., *B.* **28**, 3040). Durch Methyliren von 2-Nitro-4-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 482) (Jaubert, *Bl.* [3] **21**, 19). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 45° (J.). Feine, rothe Nadeln oder derbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 57° (P.).

Nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(NO).CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 8 g $NaNO_2$, gelöst in 30 ccm Wasser, in die Lösung von 2-Nitrodimethyl-p-Toluidin (S. 265) in 122 g Salzsäure (20%ig) (neben anderen Producten) (P., *B.* **28**, 3039). — Feine, hellgelbe Nadeln oder derbe Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 55°. Leicht löslich in Aceton, Aether, Chloroform, Essigäther und warmem Alkohol, schwer in Ligroïn.

*Dinitromethyltoluidin $C_8H_9O_4N_3 = CH_3^1.C_6H_2(NO_2)_2(NH.CH_3)^4$ (*S. 484*). a) ****3,5(α)-Dinitroderivat*** (*S. 484*). *B.* Beim Kochen von 3,5-Dinitrotolyl-4-Methylnitramin (s. u.) mit wenig Phenol (Romburgh, *B.* **29**, 1015). Bei der Umlagerung des N-Methylesters der 3-Nitro-4-Diazotoluolsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1533, Z. 6 v. o.) mit Säuren (Bamberger, Voss, *B.* **30**, 1258). Durch 6-stdg. Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyl-p-Toluidin (Störmer, Hoffmann, *B.* **31**, 2535).

***Nitrosoderivat** $C_8H_8O_5N_4 = CH_3C_6H_2(NO_2)_2.N(NO).CH_3$ (*S. 484*). *B.* Beim Eintragen von $NaNO_2$ in die salpetersaure oder eisessigsaure Lösung von 3,5-Dinitro-Methyl-p-toluidin (Romburgh, *B.* **29**, 1016; Pinnow, *B.* **30**, 840). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 128—128,5°.

***3,5-Dinitrotolyl-4-Methylnitramin** $C_8H_8O_6N_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3).NO_2$ (*S. 484*). *B.* {. . . . *R.* **3**, 404; Gattermann, *B.* **18**, 1488}; vgl. auch P., *B.* **30**, 842. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 3,5-Dinitrodimethyl-p-Toluidin (S. 265) (P., Matcovich, *B.* **31**, 2518). Bei allmählichem Eintragen von 50 ccm Salpetersäure (D: 1,48) in die Lösung von 5 ccm Dimethyltoluidin in 5 ccm Eisessig (Romburgh, *B.* **29**, 1015). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung von 3-Nitrodimethyl-p-Toluidin (S. 265) in 40%iger Salpetersäure (P., *B.* **28**, 3044). Beim Auflösen unter Kühlung von 2 g Methyl-p-Tolylnitrosamin (s. o.) in 8 ccm Eisessig + 9 ccm Salpetersäure (D: 1,4) (P.). — Schmelzp.: 126° (P.); 138° (R.). Beim Kochen mit Phenol entsteht Dinitro-p-Methyltoluidin (s. o.).

b) ***2,5(β)-Dinitromethyltoluidin*** $C_8H_9O_4N_3$. *B.* Man nitrirt Dimethyl-p-Toluidin (S. 265) in conc. Schwefelsäure, führt dann durch weitere Behandlung mit Sal-

petersäure in Gegenwart von etwas $NaNO_2$ das Product in Dinitrotolylmethylnitramine über, spaltet aus letzteren durch Kochen mit Phenol und Schwefelsäure in Amylalkohol die an Stickstoff gebundene NO_2-Gruppe ab und trennt das nun erhaltene Gemisch von β- und γ-Dinitromethyltoluidin durch Krystallisation (P., *B.* **28**, 3040; **30**, 836, 840; *J. pr.* [2] **62**, 507). — Feuerrothe Prismen mit grünlichem Reflex aus Aceton. Schmelzpunkt: 184,5—185,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther und heissem Aceton, schwer in Aether und Ligroïn. Wird, ebenso wie die γ-Verbindung, beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,52) bereits in der Kälte in Trinitrotolylmethylnitramin (Schmelzp.: 156,5—157°) übergeführt. Wird durch alkoholisches Schwefelammonium zu 2-Amino-5-Nitro-4-Methyltoluidin reducirt. Durch Zinn und Salzsäure entsteht bei niederer Temperatur hauptsächlich Diamino-Methyl-p-toluidin, bei höherer Temperatur Methyldiaminokresol (P., *J. pr.* [2] **62**, 507).

Nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = C_6H_2(NO_2)_2(CH_3).N(CH_3).NO$. Schmelzp.: 123—124° (P., *B.* **30**, 840).

c) ***2,3(γ)-Dinitromethyltoluidin.*** *B.* S. o. sub b die β-Verbindung (P.). — Orangefarbene, längliche Blätter von bläulichem Oberflächenschimmer aus Chloroform. Schmelzp.: 158,5—159,5°. Sehr leicht löslich in heissem Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester, mässig in Aether und heissem Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn. Geht beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,52) in Trinitrotolylmethylnitramin über. Liefert mit alkoholischem Schwefelammonium in schlechter Ausbeute γ-Nitroaminomethyltoluidin, mit Zinn und Salzsäure γ-Diaminomethyltoluidin (P., *J. pr.* [2] **62**, 507).

Nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = C_6H_2(NO_2)_2(CH_3).N(CH_3).NO$. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 128—128,5° (P., *B.* **30**, 840).

2,3,5-Trinitromethyltoluidin $C_8H_8O_6N_4 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.NH\,CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. gelinden Sieden von 2 g 2,3.5-Trinitro-p-Tolylmethylnitramin (Spl. zu Bd. IV, S. 1533) mit 2 g Phenol, 15 ccm Fuselöl und 10 Tropfen conc. Schwefelsäure (P., *B.* **30**, 838). — Orangefarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 129,5—130°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform.

Nitrosamin $C_8H_7O_7N_5 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.N(NO).CH_3$. Hellgelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 108—109°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, unlöslich in kaltem Ligroïn (P., *B.* **30**, 839).

*Dimethyl-p-Toluidin $C_9H_{13}N = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 484*). *B.* Neben Dimethylenditoluidin (S. 284) bei der elektrolytischen Reduction von 10 g p-Nitrotoluol in 80 ccm Alkohol und 35 ccm rauchender Salzsäure bei Gegenwart von 35 ccm 40%ig. Formaldehyd (Spannung 4—4,5 Volt) (Löb, *C.* **1898 I**, 987). — Kp_{760}: 209,5°. D^{20}_4: 0,92870. Dampfspannungscurve und Dispersion: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 623, 646. Kp: 211,2°. D^4_4: 0.9502. D^{15}_{15}: 0,9424. D^{25}_{25}: 0,9364. Magnetisches Drehungsvermögen: 22,84 bei 15,4° (Perkin, *Soc.* **69**, 1245). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218. — Chlorhydrat. Magnetisches Drehungsvermögen: 18,46 bei 18° (P., *Soc.* **69**, 1246).

Dimethyl-p-Toluidinoxyd $C_9H_{13}ON = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2O$. *B.* Durch Einwirkung von H_2O_2 auf Dimethyl-p-Toluidin bei 60—70° (Bamberger, Tschirner, *B.* **32**, 353). — Pikrat $C_9H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Glänzende, schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt: 106—107°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

Nitrodimethyltoluidin $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3{}^1.C_6H_3(NO_2).[N(CH_3)_2]^4$. a) ***2-Nitrodimethyltoluidin.*** *B.* Durch Nitriren von Dimethyl-p-Toluidin in schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 69188; *Frdl.* **III**, 398). — Orangerothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 35°. Unlöslich in Wasser.

b) ***3-Nitrodimethyltoluidin.*** *B.* Beim Eintragen (während 2 Stunden unter Kühlung) von 49 g $NaNO_2$, gelöst in wenig Wasser, in die Lösung von 30 g Dimethyl-p-Toluidin in 400 ccm Salzsäure (D: 1,06) (Pinnow, *B.* **28**, 3041; **30**, 3119). — Sechsseitige Säulen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 24,5—25°. Liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure neben Dimethyltoluylendiamin einen chlorhaltigen Körper und Dimethylbenzimidazol $CH_3.C_6H_3{<}^{N(CH_3)}_{N}{>}CH$.

Dinitrodimethyltoluidin $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3{}^1.C_6H_2(NO_2)_2.[N(CH_3)_2]^4$. a) ***3,5-Dinitrodimethyltoluidin.*** *B.* Durch Einwirkung von 30%iger Salpetersäure auf in verdünnter Schwefelsäure gelöstes Dimethyl-p-Toluidin (P., Matcovich, *B.* **31**, 2518). — Feuerrothe Nadeln aus Ligroïn. Vierkantige Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 95°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, sonst leicht löslich. Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure entsteht 3,5-Dinitro-p-Tolylmethylnitramin.

b) ***2,x-Dinitrodimethyltoluidin.*** *B.* Entsteht neben anderen Producten bei

der Behandlung von 2-Nitro-Dimethyl-p-toluidin, gelöst in Salzsäure, mit $NaNO_2$ (P., *B.* **28**, 3041). — Rothe, goldglänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 103,5—104°.

Brom-p-tolyltrimethylammoniumjodid $C_{10}H_{15}NBrJ = (CH_3)^1C_6H_3Br^3[N(CH_3)_3J]^4$. Zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen 192—195° (corr.) (FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1970).

Nitro-Aethyl-p-toluidin** $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3{}^1.C_6H_3(NO_2)(NH.C_2H_5)^4$ (*S. 484*). a) ****2-Nitroderivat (*S. 484*). *B.* Durch Aethylirung von 2-Nitro-4-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 482) (JAUBERT, *Bl.* [3] **21**, 20). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 50°.

***o-Nitrophenyl-p-Toluidin** $C_{13}H_{12}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 486*). *B.* {20 g o-Bromnitrobenzol, 25 g p-Toluidin (SCHÖPFF, ...)} und 30 g Alkohol werden 4—5 Stunden im geschlossenen Rohre auf 180° erhitzt (JACOBSON, LISCHKE, *A.* **303**, 377). — Schmelzp.: 69—70°.

Phenyldinitrotoluidin** $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3{}^1.C_6H_2(NO_2)_2(NH.C_6H_5)^4$ (*S. 486*). a) *Die im Hptw. Bd. II, S. 486, Z. 23 v. o. beschriebene Verbindung ist als* ***Phenyl-3,6-Dinitrotoluidin *zu formuliren, falls sie überhaupt ein Derivat des Para-Toluidins ist.*

b) ***Phenyl-3,5-Dinitrotoluidin*** $CH_3{}^1.C_6H_2(NO_2)_2{}^{3,5}(NH.C_6H_5)^4$. *B.* Aus 4-Brom-3,5-Dinitrotoluol (S. 58) und überschüssigem Anilin (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 10, 199, 205; *B.* **28**, 3063). — Orangefarbene Nadeln aus Benzol + Alkohol. Schmelzp.: 169°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Giebt mit Natriumäthylat eine sehr unbeständige, grüne Färbung.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{10}O_5N_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO).C_6H_5$. Tafeln aus Chloroform. Schmelzp.: 128° (unter Zersetzung) (J., I.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, CS_2 und Aceton.

Tribromphenyl-3,5-Dinitrotoluidin $C_{13}H_8O_4N_3Br_3 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_6H_2Br_3$. *B.* Aus Phenyl-3,5-Dinitrotoluidin und Brom (J., I., *Am.* **19**, 28). — Gelbe Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 238°. Unlöslich in Alkohol und Ligroïn, löslich in Aether und Benzol. Giebt mit Natriumäthylat eine unbeständige, purpurfarbene Färbung (J., I., *Am.* **19**, 199, 206).

S. 486, Z. 15 v. u. statt: „o-Nitroditolylamin“ lies: „2-Nitroditolylamin (CH_3 = 1)“.
S. 486, Z. 12 v. u. statt: „Dinitroditolylamin“ lies: „3,3′-Dinitroditolylamin CH_3 in 1 bezw. 1′“.

Trinitro-p-Ditolylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = C_{14}H_{12}N(NO_2)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen eines Gemisches aus 200 ccm Eisessig und 100 g Salpetersäure (D: 1,53) in die Lösung von 50 g p-Ditolylamin (Hptw. Bd. II, S. 486) in 300 ccm Eisessig (JAUBERT, *B.* **28**, 1649). Man lässt 24 Stunden lang stehen. — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 268°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

*Diamine (*S. 487—488*). ***Aethylendi-p-tolyldiamin** $C_{16}H_{20}N_2 = C_2H_4(NH.C_7H_7)_2$ (S. *487*). Schmelzp.: 95° (MILLS, *Soc.* **77**, 1022). — $C_{16}H_{20}N_2.2HNO_3$. Schmelzp.: 166,5° (corr.) (M.) — Verbindung mit $HgCl_2$. $C_{16}H_{20}N_2.HgCl_2$. Schmelzp.: 133° (corr.) (M.).

Dinitrosamin $C_{16}H_{18}O_2N_4 = C_2H_4[(NO)N.C_6H_4.CH_3]_2$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Essigsäure und Salzsäure nicht umgelagert, sondern in salzsaures Aethylenditolyldiamin zurückverwandelt (FRANCIS, *Soc.* **71**, 428).

***3,3′-Dinitroäthylenditolyldiamin** $C_{16}H_{18}O_4N_4 = C_2H_4[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$ (S. 487, Z. 11 v. o.). *B.* Durch Nitriren von Aethylenditolyldiamin (MILLS, *Soc.* **77**, 1022). — Schmelzp.: 195°—196° (corr.).

***Trimethylenmonotolyldiamin** $C_{10}H_{16}N_2 = NH_2.(CH_2)_3.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 487, Z. 7 v. u.*). *B.* Beim Kochen von p-Toluidopropylphtalimid (Spl. zu Bd. II, S. 1803) mit 20%iger Salzsäure (FRÄNKEL, *B.* **30**, 2499). — Flüssig. Kp_{763}: 286—287°. D^{15}: 1,0253. Färbt sich leicht gelb. Riecht unangenehm ammoniakalisch. Sehr wenig löslich mit stark alkalischer Reaction in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zieht CO_2 an. Die wässerige Lösung wird von $FeCl_3$ himbeerroth gefärbt. — *$C_{10}H_{16}N_2.HCl$. Kleine Säulen. Schmelzp.: 257°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{10}H_{16}N_2.H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 205°. — Pikrat $C_{10}H_{16}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Säulchen aus Alkohol. Schmelzp.: 113°.

Nitrosamin $C_{10}H_{15}ON_3 = NH_2.(CH_2)_3.N(NO).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Trimethylenmonotolyldiamin und salpetriger Säure (FR., *B.* **30**, 2502). — Gelbes Oel; riecht aromatisch; reagirt stark alkalisch; zieht CO_2 an; flüchtig mit Wasserdampf; zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung eines höchst unangenehmen, isonitrilartigen Geruches. Spaltet beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure die NO-Gruppe ab. — $C_{10}H_{15}ON_3.HCl$. Röthlichweisse, einseitig zugespitzte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Essigester, leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{15}ON_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Carbamidsäurederivat $C_{11}H_{17}ON_3 = NH_2.CO.NH.(CH_2)_3.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Trimethylenmonotolyldiamin und Kaliumcyanat (FR., *B.* **30**, 2500). — Prismatische Säulen.

Schmelzp.: 152° unter Entwickelung von Ammoniak. Unlöslich in Ligroïn, sonst ziemlich leicht löslich. Geht beim Erhitzen auf 212° in p-Tolyltrimethylenharnstoff (S. 272) über.

Dithiokohlensäurederivat $C_{11}H_{16}N_2S_2$ = SH.CS.NH.C_3H_6.NH.C_7H_7. Das Trimethylentolyldiaminsalz $C_{11}H_{16}N_2S_2.NH_2.C_3H_6.NH.C_7H_7$ entsteht durch Einwirkung von CS_2 auf Trimethylenmonotolyldiamin. — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, schwer in Aether und Benzol. Geht beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser in p-Tolyl-Trimethylenthioharnstoff (S. 273) über (Fr., *B.* **30**, 2501).

Trimethylenditolyldiamin $C_{17}H_{22}N_2$ = $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* 50,5 g Trimethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 43) werden mit 107 g p-Toluidin erwärmt (Bischoff, *B.* **31**, 3247). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 73°.

Diisobutyläthylendi-p-tolyldiamin $C_{24}H_{36}N_2$ = $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH.C_6H_4.CH_3).CH(NH.C_6H_4.CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Man reducirt die aus Isovaleraldehyd und p-Toluidin entstehende, bitertiäre Base $(C_{12}H_{17}N)_2$ (vgl. S. 284) mit Aethylalkohol und Natrium (Eibner, Purucker, *B.* **33**, 3662). — Oel. Kp: ca. 270°. — $C_{24}H_{36}N_2.2HCl$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Nitrosamin $C_{24}H_{34}O_2N_4$ = $C_4H_9.CH[N(NO).C_7H_7].CH[N(NO).C_7H_7].C_4H_9$. Blassgelbe Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich (E., P., *B.* **33**, 3662).

*p-Tolylamidine (*S. 488*). **Phenyltolylmethanamidin** $C_{14}H_{14}N_2$ = C_6H_5.NH.CH(:N.C_7H_7) = C_7H_7.NH.CH(:N.C_6H_5). *B.* Es entsteht das nämliche Product, wenn ein Gemisch von p-Formotoluid (S. 269) mit Anilin und PCl_3 oder von Formanilid (S. 166) mit p-Toluidin und PCl_3 behandelt wird (Wheeler, *Am.* **19**, 367). Aus dem O-Aethyläther des Formanilids (S. 168) und p-Toluidin oder aus dem O-Aethyläther des p-Formotoluids (S. 269) und Anilin in Aether (W., Johnson, *B.* **32**, 35). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 86°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Petroleumäther, unlöslich in Wasser.

Ueber angebliche isomere Formen desselben vgl.: Walther, *J. pr.* [2] **55**, 41, 552; W., Zwingenberger, *J. pr.* [2] **57**, 209; vgl. Wheeler, Johnsohn, *B.* **32**, 35.

***Methan-Di-p-tolylamidin** $C_{15}H_{16}N_2$ = C_7H_7.NH.CH(:N.C_7H_7) (*S. 488*). *B.* Aus Orthoameisenäther (Spl. Bd. I, S. 117) und p-Toluidin (Walter, *J. pr.* [2] **53**, 474). — *$(C_{15}H_{16}N_2HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 211° (Zwingenberger, W., *J. pr.* [2] **57**, 225). — Pikrat $C_{15}H_{16}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 211° (Z., W.).

***Phenyl-p-Tolyl-Aethanamidin** $C_{15}H_{16}N_2$ = CH_3.C(:N.C_7H_7).NH.C_6H_5 (*S. 488*). *B.* Bei 9-stdg. Erhitzen auf 125° von 80 g Thiacetanilid (S. 176) mit 76 g salzsaurem p-Toluidin (v. Pechmann, *B.* **28**, 873). Beim Erhitzen auf 140° von 60 g p-Thiacettoluid (Hptw. Bd. II, S. 491) mit 46 g salzsaurem Anilin (v. P.). — Säulen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 82°—83° (v. P.). — Pikrat. Schmelzp.: 146—147°.

Ditolyl-Aethanamidin** $C_{16}H_{18}N_2$ = CH_3.C(:N.C_7H_7).NH.C_7H_7 (*S. 488*). a) ****pp-Ditolyläthanamidin (*S. 488*). *B.* Durch Erwärmen von Vinyliden-p-Oxaltoluid (S. 276) mit alkoholischer Kalilauge, neben Kaliumoxalat (v. P., Ansel, *B.* **33**, 618).

b u. c) ****op-Ditolyläthanamidin*** $CH_3.C(:N.C_7H_7)_p(NH.C_7H_7)_o$ = $CH_3.C(:N.C_7H_7)_o(NH.C_7H_7)_p$ (*S. 488*). *Die beiden *Verbindungen b u. c sind identisch.* *B.* Aus Aethylisothioacet-p-Toluidid (Hptw. Bd. II, S. 491) und o-Toluidin, sowie aus Aethylisothioacet-o-Toluidid (Hptw. Bd. II, S. 461) und p-Toluidin (Marckwald, *A.* **286**, 355; vgl. Wallach, Wüsten, *B.* **16**, 148). — Schmelzp.: 144—145°.

Bromäthan-p-Ditolylamidin $C_{16}H_{17}N_2Br$ = CH_2Br.C(:N.C_7H_7).NH.C_7H_7. *B.* Durch 1/4-stdg. Kochen von Bromvinyliden-p-Oxaltoluid (S. 276) mit alkoholischem Kali, neben Kaliumoxalat (v. P., A., *B.* **33**, 619). — Blättchen aus Alkohol, die sich bei 160° bräunen und bei 166—167° schmelzen. Löslich in verdünnten Säuren. — Pikrat. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 148°.

Di-p-tolylamidin des Acetylmalonsäuremonäthylesters $C_{21}H_{24}O_3N_2$ = $CH_3.C_6H_4$.NH.C(:N.$C_6H_4.CH_3$).CH(CO.CH_3).$CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Carboditolylimid (S. 285) und Acetessigester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. Traube, Eyme, *B.* **32**, 3178). — Krystalle. Schmelzp.: 97°.

Ditolylamidin des Methantricarbonsäurediäthylesters $C_{22}H_{26}O_4N_2$ = $CH_3.C_6H_4$.NH.C(:N.$C_6H_4.CH_3$).CH$(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Carboditolylimid (S. 285) und Malonester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. T., E., *B.* **32**, 3178). — Nadeln. Schmelzp.: 125°.

Ditolylamidin der Acetylacetoncarbonsäure $C_{20}H_{22}O_2N_2$ = $CH_3.C_6H_4$.NH.C(:N.$C_6H_4.CH_3$).CH$(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus p-Carboditolylimid (S. 285) und Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. T., E., *B.* **32**, 3178). — Schmelzp.: 149°.

*Triamine (*S. 488—489*). ***Diphenyl-p-Tolylguanidin** $C_{20}H_{19}N_3$ = $(C_6H_5.NH)_2$C:N.C_7H_7 = $(C_6H_5.NH)(C_7H_7.NH)$C:N.C_6H_5 (*S. 488*). *Die im Hauptwerk sub a und b aufgeführten Verbindungen sind identisch.* *B.* Entsteht sowohl aus Thiocarbanilid (S. 197)

durch Behandeln mit PbO in Alkohol bei Gegenwart von p-Toluidin, wie aus Phenyl-p-Tolylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 498) durch analoge Behandlung bei Gegenwart von Anilin, wie durch Einwirkung von Anilin auf Carbophenyl-p-tolylimid (Hptw. Bd. II, S. 512) oder von p-Toluidin auf Carbodiphenylimid (S. 240) (Marckwald, *A.* **286**, 357; vgl. {Hofmann, *B.* **2**, 459; Huhn, *B.* **19**, 2409)}. — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 128—129°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Aceton, schwer in Ligroïn. — $C_{20}H_{19}N_3.HCl$. Mikroskopische Kryställchen. Schmelzp.: 221—222°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_2Pt.Cl_4$. Krystallinischer, orangefarbener Niederschlag. Prismen aus Alkohol. Bräunt sich gegen 230°, ohne zu schmelzen.

Tetramine und Pentamine. **Aminodi-p-tolylguanidin** $C_{15}H_{18}N_4 = NH_2.NH.C(:N.C_6H_4.CH_3).NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Di-p-tolylthioharnstoff (S. 273) und Hydrazinhydrat in Gegenwart von alkoholischer Kalilauge (Busch, Bauer, *B.* **33**, 1072). — Wasserhelle Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in heissem Benzol, ziemlich schwer in Aether.

Thiocarbanil-Aminodi-p-tolylguanidin $C_{22}H_{23}N_5S = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.C(:N.C_6H_4.CH_3).NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Aminodi-p-tolylguanidin und Phenylsenföl in conc. alkoholischer Lösung (B., B., *B.* **33**, 1073). — Nadeln. Schmelzp.: 148°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

p-Tolylbiguanid $C_9H_{13}N_5 = NH_2.C(:NH).NH.C(:NH).NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Analog der o-Verbindung (S. 250) (Beutel, *A.* **310**, 344). — Krystallwasserhaltige Tafeln oder Blättchen, die aus heisser Lösung ohne Krystallwasser anschiessen. Schmelzp. (wasserfrei): 152° (uncorr.). — $C_9H_{13}N_5.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Wasserhelle, monokline Spiesse, die das Krystallwasser schon an trockner Luft verlieren. Schmelzp. (wasserfrei): 235° (uncorr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether. — $(C_9H_{13}N_5)_2.H_2SO_4$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $(C_9H_{13}N_5)_3.H_2CrO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 166° ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Tetraphenyl-p-Tolylbiguanid $C_{33}H_{29}N_5 = CH_3.C_6H_4.N[C(:N.C_6H_5)(NH.C_6H_5)]_2$. *B.* Entsteht neben Diphenyl-p-Tolylguanidin bei 2-tägigen Stehen von 2 Mol.-Gew. Carbodiphenylimid (S. 240) mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin, gelöst in Alkohol (Marckwald, *A.* **286**, 360). — Kryställchen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und heissem Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $C_{33}H_{29}N_5.HCl$. Schmelzpunkt: 156° unter Zersetzung. — $(C_{33}H_{29}N_5HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 136°.

*Säurederivate des p-Toluidins (*S. 489—504*). ***p-Thionyltoluidin** $C_7H_7ONS = CH_3.C_6H_4.N:SO$ (*S. 489*). *B.* {. . . . (Michaelis, ...}; D.R.P. 59062; *Frdl.* **III**, 990).

Toluidophosphorsäurediäthylester, Toluidin-N-Phosphinsäurediäthylester $C_{11}H_{18}O_3NP = C_7H_7.NH.PO(OC_2H_5)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 98° (Michaelis, Schulze, *B.* **27**, 2576).

Toluidophosphorsäuredianilid, Dianilin-p-Toluidin-N-Phosphinoxyd $C_{19}H_{20}ON_3P = CH_3.C_6H_4.NH.PO(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. p-Toluidin-N-Oxychlorphosphin (Hptw. Bd. II, S. 490, Z. 6 v. o.) (M., S., *B.* **27**, 2577). — Kurze Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 168°.

***Ditoluidophosphorsäure** $C_{14}H_{17}O_2N_2P = (CH_3.C_6H_4.NH)_2PO.OH$ (*S. 490*). *B.* Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einer Lösung von Di-p-Toluidin-N-Oxychlorphosphin (s. u.) (M., S., *B.* **27**, 2577). Neben Orthophosphorsäure-p-Toluid, durch Schütteln von p-Toluidin mit $POCl_3$ in 10%iger Natronlauge (Autenrieth, Rudolph, *B.* **33**, 2107). — Schuppen. Schmelzp.: 170° (M., S.), 195° (A., R.). Unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. — $Cu(C_{14}H_{16}O_2N_2P)_2$. Nadeln aus Wasser.

Ditoluidophosphorsäurechlorid, Ditoluidin-N-Oxychlorphosphin $C_{14}H_{16}ON_2ClP = (C_7H_7.NH)_2POCl$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (M., S., *B.* **27**, 2577). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 210°.

Oxyphosphazo-p-Toluoltoluid $C_{14}H_{15}ON_2P = CH_3.C_6H_4.N:PO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei 15—18 stdg. Erhitzen auf 100° und dann allmählichem Erhitzen auf 180° von 2 Mol.-Gew. salzsaurem p-Toluidin mit 1 Mol. $POCl_3$ und 1 Vol. Xylol (Michaelis, Silberstein, *B.* **29**, 725). Beim Erhitzen von Di-p-Toluidin-N-Oxychlorphosphin (s. o.) auf 180° oder von Orthophosphorsäure-p-Toluid (S. 269) (M., S.). — Pulver. Schmelzp.: 328°. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

Anilin-Di-p-Toluidin-N-Phosphinoxyd $C_{20}H_{22}ON_3P = C_6H_5.NH.PO(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Analog dem o-Toluidinderivat (S. 251) (M., Schulze, *B.* **27**, 2575). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 168°.

* **Orthophosphorsäure-p-Toluid** $C_{21}H_{24}ON_3P = PO(NH.C_7H_7)_3$ (*S. 490*). *B.* Neben Di-p-Toluidophosphorsäure, beim Schütteln von p-Toluidin mit $POCl_3$ in 30—40%iger Sodalösung (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2106). — Schmelzp.: 192—194°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in Oxyphosphazo-p-Toluoltoluid (s. o.) und p-Toluidin (M., SILBERSTEIN, *B.* **29**, 725).

Chlorphosphotetra-p-Toluid $C_{28}H_{32}N_4ClP = PCl(NH.C_6H_4.CH_3)_4$ (GILPIN, *Am.* **19**, 363).

Oxyphosphazo-3-Brom-p-toluol-Bromtoluid $C_{14}H_{13}ON_2Br_2P = CH_3.C_6H_3Br.N:PO.NH.C_6H_3Br.CH_3$. *B.* Analog dem Oxyphosphazo-p-Toluoltoluid (S. 268) (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 725).

* **Orthophosphorsäure-Bromtoluid** $C_{21}H_{21}ON_3Br_3P = OP(NH.C_6H_3Br.CH_3)_3$ (*S. 490*). a) * ***Tris-2(?)-Brom-p-Toluidin-N-Phosphinoxyd*** (*S. 490, Z. 16 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Orthophosphorsäure-p-Toluid (s. o.) (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2106). — Nadeln aus viel Alkohol. Schmelzp.: 222°. Ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig, sonst schwer löslich.

b) ***Tris-3-Brom-p-Toluidin-N-Phosphinoxyd.*** *B.* Aus Oxyphosphazo-3-Brom-p-toluol-Bromtoluid (s. o.) und heissem Eisessig (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 726). — Nadeln. Schmelzp.: 268°.

Dinitroditoluidophosphorsäurenitranilid $C_{20}H_{19}O_7N_6P = C_6H_4(NO_2).NH.PO[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 1 Vol. Anilindi-p-Toluidin-N-Phosphinoxyd (S. 268), gelöst in Eisessig, mit 1 Vol. starker Salpetersäure (M., SCHULZE). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 220°. Kaum löslich in Aether, leicht in Chloroform.

Tolylimidthionphosphorsäure $C_7H_8ONSP = C_7H_7N:PS.OH$. **Aethylester, Thiophosphazo-p-Toluoläthyläther** $C_9H_{12}ONSP = C_7H_7N:PS.OC_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Thiophosphazo-p-Toluolchlorid (s. u.) und Natriumäthylat (M., KÄRSTEN, *B.* **28**, 1245). — Federförmige Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 176°.

Chlorid, Thiophosphazotoluolchlorid $C_7H_7NClSP = CH_3.C_6H_4N:PS.Cl$. *B.* Bei 2—3-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew- $PSCl_3$ (M., K., *B.* **28**, 1245). — Monokline Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Benzol und Xylol, ziemlich schwer in Alkohol.

Toluid, Thiophosphazo-p-Toluol-p-Toluid $C_{14}H_{15}N_2SP = C_7H_7.N:PS.NH.C_7H_7$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. p-Toluidin, gelöst in Benzol, und 1 Mol.-Gew. Thiophosphazo-p-Toluolchlorid (MICHAELIS, KÄRSTEN, *B.* **28**, 1245). — Gelbliches Pulver. Schmelzp.: 182°. Schwer löslich in Aether.

* **Orthothiophosphorsäure-p-Toluid** $C_{21}H_{24}N_3SP = PS(NH.C_6H_4.CH_3)_3$ (*S. 490*). Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 186° (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2114).

***Formo-p-toluid** $C_8H_9ON = HCO.NH.C_7H_7$ (*S. 490*). — $Hg(C_8H_8ON)_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von 10 g Formotoluid und 14 g $HgBr_2$ in 40 ccm Alkohol (von 95%) mit der Lösung von 1,7 g Natrium in 40 ccm Alkohol und fällt nach dem Umschütteln durch das gleiche Volumen Wasser (WHEELER, MACFARLAND, *Am.* **18**, 545). Nadeln aus Wasser. — $HgCl(C_8H_8ON)$. Nadeln (W., M.). — $(C_8H_9ON)_2.HBr.Cu_2Br_2$. Farblose Prismen (COMSTOCK, *Am.* **20**, 79).

O-Aethyläther des Formotoluids $C_{10}H_{13}ON = C_7H_7.N:CH.O.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 5 g p-Tolylisocyanid (Hptw. Bd. II, S. 1342) mit der Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol auf 120° (SMITH, *Am.* **16**, 377). Aus dem Ag-Salz des Formotoluids und Jodäthyl in Aether (WHEELER, JOHNSON, *B.* **32**, 37). — Schmelzp.: 8°. Kp_{743}: 231—232° (S.). Kp: 239—240 (W., J.). Salzsäure erzeugt Methan-Di-p-tolylamidin (S. 267).

Formonitrotoluid $C_8H_8O_3N_2 = HCO.NH.C_6H_3(NO)_2.CH_3$. a) ***2-Nitroderivat.*** Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 460.

b) ***3-Nitroderivat.*** Kryoskopisches Verhalten: A., *Ph. Ch.* **23**, 460.

S-Aethyläther des Thioformotoluids, p-Tolyliminothioformäthyläther $C_{10}H_{13}NS = C_7H_7.N:CH.S.C_2H_5$. *B.* Bei ½-stdg. Erhitzen auf 100° von 5 g p-Tolylisocyanid (Hptw. Bd. II, S. 1342) mit 2,5 g Aethanthiol (Spl. Bd. I, S. 127) (SMITH, *Am.* **16**, 377). — Flüssig. Kp: 250—252°. Salzsäure erzeugt Methan-Di-p-Tolylamidin (S. 267).

p-Tolylisocyanid $C_8H_7.NC$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1342, Z. 19 v. u.*

***Acet-p-toluid** $C_9H_{11}ON = CH_3.CO.NH.C_7H_7$ (*S. 490—491*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 455. Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* **13**, 288. — $C_9H_{11}ON.AlCl_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] **11**, 926). — Verbindung mit Natriummethylat $C_9H_{11}ON + CH_3.ONa$ (COHEN, ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 93). — $C_9H_{11}ON + C_2H_5.ONa$ (C., A.).

N-Chlorderivat, Tolylacetylstickstoffchlorid $C_9H_{10}ONCl = CH_3.C_6H_4.NCl.CO.CH_3$. *B.* Aus p-Acettoluid in Chloroform und Kaliumhypochloritlösung beim Schütteln (CHATTA-

WAY, ORTON, *Soc.* **77**, 791). — Vierseitige Prismen aus Chloroform-Petroleumäther. Schmelzp.: 91—92°. Giebt beim Erwärmen in Chloroformlösung Acet-3-Chlor-p-Toluid (s. u.).

N-Bromderivat $C_9H_{10}ONBr = CH_3.C_6H_4.NBr.CO.CH_3$. Gelbe, vierseitige Prismen aus Chloroform-Petroleumäther. Schmelzp.: 94—95° (C., O., *Soc.* **77**, 795). Geht beim Erhitzen auf 95° in Acet-3-Brom-4-Toluid (s. u.) über.

*Chloracettoluid $C_9H_{10}ONCl = CH_2Cl.CO.NH.C_7H_7$ (*S. 491*). *B.* Aus Glykolsäure-p-Toluid (S. 274) und PCl_5 wie das o-Derivat (S. 251) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 65). Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf chloressigsaures p-Toluidin (GROTHE, *Ar.* **238**, 589). — Schmelzp.: 164°.

Glykocoll-p-Toluid $C_9H_{12}ON_2 = H_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch 12—24-stdg. Erhitzen von Chloracet-p-Toluid (s. o.) mit überschüssigem, concentrirtem, alkoholischem Ammoniak auf 50—60°, neben Diglykolamidsäure-p-Toluid (MAJERT, D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916). Durch 5—6-stdg. Erhitzen von Glykokoll-Estern oder -Amid mit p-Toluidin auf 130—150°. — Wasserhaltige Nadeln vom Schmelzp.: 94—95°. Schmilzt wasserfrei bei 107° (M., D.R.P. 59874; *Frdl.* **III**, 918).

*Diglykolamidsäure-p-Toluid $C_{18}H_{21}O_2N_3 = NH(CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$ (*S. 493, Z. 17 v. u.*). *B.* Durch 12—24-stdg. Erhitzen von Chloracet-p-Toluid mit der berechneten Menge alkoholischen Ammoniaks auf 50—60°, neben Glykokoll-p-Toluid (s. o.) (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916). — Schmelzp.: 150,5°.

Cyanacet-p-Toluid $C_{10}H_{10}ON_2 = CN.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracet-p-Toluid (s. o.) mit Cyankalium in alkoholischer Lösung (GROTHE, *Ar.* **238**, 608). — Monokline Blättchen. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Rhodanacet-p-Toluid $C_{10}H_{10}ON_2S = CNS.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 125—126° (G., *Ar.* **238**, 611).

*Acetchlortoluid $C_9H_{10}ONCl$ (*S. 491*). a) ****Acet-3-Chlortoluid*** (*S. 491, Z. 8 v. u.*) $CH_3.C_6H_3Cl.NH.C_2H_3O$. *B.* Durch Chloriren von p-Acettoluid in Eisessig mit $NaClO_3$ und HCl (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2506).

N-Chlorderivat $C_9H_9ONCl_2 = CH_3.C_6H_3Cl.NCl.CO.CH_3$. *B.* Aus Acet-3-Chlortoluid in Eisessig beim Schütteln mit Chlorkalklösung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 792). — Kurze Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 48°. Giebt beim Erwärmen in Eisessiglösung Acet-3,5-Dichlor-p-Toluid (Hptw. Bd. II, S. 491).

b) ***Acet-2-Chlortoluid*** $CH_3.C_6H_3Cl.NH.C_2H_3O$. Schmelzp.: 86° (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* Nr. **154**).

c) ***Acet-1¹-Chlortoluid, p-Acetaminobenzylchlorid*** $CH_2Cl.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *B.* Bei der Einwirkung von Phosgen auf N-p-Acetaminobenzylpiperidin (Spl. zu Bd. IV, S. 640), neben Kohlensäure-Dipiperidid (KÜHN, *B.* **33**, 2902). — Rhombische Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 155°.

3,5-Dichlortolyl-Acetylstickstoffchlorid $C_9H_8ONCl_3 = (CH_3)^1C_6H_2Cl_2{}^{3,5}(NCl.CO.CH_3)^4$. Vierseitige, dünne Prismen. Schmelzp.: 72° (CH., O., *Soc.* **77**, 793).

*Acet-3-Brom-4-Toluid $C_9H_{10}ONBr = CH_3.C_6H_3Br.NH.C_2H_3O$ (*S. 492*). $C_9H_{10}ONBr.AlCl_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] **11**, 927). — Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_9H_{10}ONBr + NaOH$. Krystallinisch (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 160). — $C_9H_{10}ONBr + KOH$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Aether (C., B., *Soc.* **73**, 160).

N-Bromderivat $C_9H_9ONBr_2 = CH_3.C_6H_3Br.NBr.CO.CH_3$. Gelbe, vierseitige Platten aus Chloroform-Petroleumäther. Schmelzp.: 87° (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 795). Liefert beim Erhitzen auf 100° Acet-3,5-Dibrom-p-Toluid (Hptw. Bd. II, S. 492).

3,5-Dibromtolyl-Acetylstickstoffbromid $C_9H_8ONBr_3 = (CH_3)^1C_6H_2Br_2{}^{3,5}(NBr.CO.CH_3)^4$. Gelbe, vierseitige Prismen aus Chloroform-Petroleumäther. Schmelzp.: 118° (CH., O., *Soc.* **77**, 796).

*Acetnitrotoluid $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3.CO.NH)^4.C_6H_3(NO_2).(CH_3)^1$ (*S. 492*). a) ****2-Nitroacettoluid*** (*S. 492*). Methyl-2-Nitroacettoluid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_3O.N(CH_3).C_6H_3(NO_2).CH_3$. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 128—128,5° (PINNOW, *B.* **28**, 3040).

b) ****3-Nitroacettoluidid*** (*S. 492*). Ueber die Beziehungen der beiden Formen vgl.: SCHAUM, *A.* **300**, 224; *B.* **31**, 129. Umwandlungspunkt: SCHENCK, *Ph. Ch.* **33**, 450. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 460.

Methylacetdinitrotoluid $C_{10}H_{11}O_5N_3 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3).CO.CH_3$. a) ***2,3-Dinitroderivat*** $(CH_3)^1C_6H_2(NO_2)_2{}^{2,3}[N(CH_3).CO.CH_3]^4$. *B.* Aus γ-Dinitromethyltoluidin (S. 265) durch siedendes Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure (PINNOW, *J. pr.* [2] **62**, 520). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 90,5°. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in anderen organischen Mitteln.

b) ***2,5-Dinitroderivat*** $(CH_3)^1C_6H_2(NO_2)^{2,5}[N(CH_3).CO.CH_3]^4$. *B.* Aus β-Dinitromethyl-p-Toluidin (S. 264) durch siedendes Acetanhydrid und wenig Schwefelsäure (P.,

J. pr. [2] **62**, 516). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 151°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Aether.

Diacetylderivat des Diisobutyläthylenditolyldiamins (vgl. S. 267) $C_{28}H_{40}O_2N_2$ = $C_4H_9.CH[N(C_2H_3O)(C_7H_7)].CH[N(C_2H_3O)(C_7H_7)].C_4H_9$. Monokline Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Petroleumäther (Eibner, Purucker, *B.* **33**, 3662).

***Diacet-p-Toluid** $C_{11}H_{13}O_2N$ = $CH_3.C_6H_4.N(C_2H_3O)_2$ (*S. 493*). Schmelzpunkt: 48° (Zeiser, *B.* **28**, 1665).

***Propiontoluid** $C_{10}H_{13}ON$ = $C_3H_5O.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 493*). Schmelzp.: 126° (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 172).

α-Chlorpropiontoluid $C_{10}H_{12}ONCl$ = $CH_3.CHCl.CO.NH.C_7H_7$. Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 124° (B., W., *A.* **279**, 92).

α-Dichlorpropiontoluid $C_{10}H_{11}ONCl_2$ = $CH_3.CCl_2.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus Milchsäure-p-Toluid (S. 274) und 2 Mol.-Gew. PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 93). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 84—86°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Di-α-Bromdipropionyltrimethylenditolyldiamin $C_{23}H_{28}O_2N_2Br_2$ = $CH_3.CHBr.CO.N(C_6H_4.CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.N(C_6H_4.CH_3).CO.CHBr.CH_3$. Seideglänzende Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 127° (B., *B.* **31**, 3248).

Isobuttersäuretoluid $C_{11}H_{15}ON$ = $(CH_3)_2CH.CO.NH.C_7H_7$. Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 109° (B., Walden, *A.* **279**, 173).

Di-α-Bromdiisobutyryltrimethylenditolyldiamin $C_{25}H_{32}O_2N_2Br_2$ = $(CH_3)_2CBr.CO.N(C_6H_4.CH_3).[CH_2]_3.N(C_6H_4.CH_3).CO.CBr(CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 113° (B., *B.* **31**, 3248).

α-Bromisovalertoluid $C_{12}H_{16}ONBr$ = $(CH_3)_2CH.CHBr.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Schmelzpunkt: 124° (B., *B.* **31**, 3237).

Di-α-bromdiisovaleryl-Aethylendi-p-tolyldiamin $C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2$ = $[.CH_2.N(C_6H_4.CH_3).CO.CHBr.CH(CH_3)_2]_2$. Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 109° (B., *B.* **31**, 3246).

3-Methylpentansäuretoluid $C_{13}H_{19}ON$ = $C_2H_5.CH(CH_3).CH_2.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 75° (Bentley, *Soc.* **67**, 268).

2,3-Dimethylbutansäuretoluid $C_{13}H_{19}ON$ = $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CO.NH.C_7H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 103—104° (Crossley, Perkin, *Soc.* **73**, 17).

***Oenanthsäuretoluid** $C_{14}H_{21}ON$ = $C_7H_{13}O.NH.C_7H_7$ (*S. 494*). Tafeln aus verdünntem Alkohol. Mässig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. (Kipping, Russell, *Soc.* **67**, 506).

2,4-Dimethylpentansäuretoluid $C_{14}H_{21}ON$ = $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_7H_7$. Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 86° (Burrows, Bentley, *Soc.* **67**, 512). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol.

Aethylisopropylacettoluid $C_{14}H_{21}ON$ = $(C_2H_5)(C_3H_7)CH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 122,5—123°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien (Crossley, Le Sueur, *Soc.* **77**, 94).

Diisobutylessigsäuretoluid $C_{17}H_{27}ON$ = $(C_4H_9)_2CH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Prismen. Schmelzp.: 140—141°. Schwer löslich in kaltem Petroleumäther (Bentley, Perkin, *Soc.* **73**, 63).

*S. 494, Z. 11 v. o. statt: „Bl. [3] **9**, 422" lies: „A. ch. [7] **2**, 183".*

Isolauronolsäure-p-Toluid (vgl. Spl. Bd. I, S. 211) $C_{16}H_{21}ON$ = $C_8H_{13}.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser (Blanc, *A. ch.* [7] **18**, 232).

***p-Tolylcarbamidsäure** $C_8H_9O_2N$ = $CH_3.C_6H_4.NH.CO_2H$ (*S. 494*).

S. 494, Z. 23 v. o. statt: „$C_8H_8NO.C_2H_5$" lies: „$C_8H_8NO_2.C_2H_5$".

2-Methylbutanol(1)ester (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) $C_{13}H_{19}O_2N$ = $C_8H_8NO_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Molekulares Drehungsvermögen $[M]_D$: +9,88° (Goldschmidt, Freund, *Ph. Ch.* **14**, 397).

Nitrotolylcarbamidsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $(CH_3)^1.C_6H_3(NO_2).NH^4.CO_2.C_2H_5$.
a) ***2-Nitroderivat.*** Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Ziemlich löslich in Benzol, schwer in Aether, unlöslich in siedendem Ligroïn (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 592).

b) ***3-Nitroderivat.*** Prismatische, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Ligroïn, löslich in siedendem Wasser (V., *Bl.* [3] **21**, 590).

Ditolylcarbamidsäurechlorid $C_{15}H_{14}ONCl$ = $(CH_3.C_6H_4)_2N.COCl$. *B.* Aus p-Ditolylamin (Hptw. Bd. II, S. 486) und Phosgen in Chloroformlösung und in Gegenwart von Pyridin (Erdmann, Huth, *J. pr.* [2] **56**, 12). — Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 102°.

Di-p-tolyl-Trimethylendicarbamidsäurechlorid $C_{19}H_{20}O_2N_2Cl_2$ = $[CH_3.C_6H_4.N(CO.Cl).CH_2]_2CH_2$. *B.* Aus Trimethylendi-p-tolyldiamin (S. 267) und Phosgen in Toluol (Scholtz, *B.* **32**, 2256). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 82°.

S. 494, S. 28 v. u. statt: „C_8H_7N" lies: „C_8H_7ON".

Nitrotolylcarbonimid $C_8H_6O_3N_2 = (CH_3)^1.C_6H_3(NO_2).N^4.CO$. a) ***2-Nitroderivat.*** Weisse Prismen. Schmelzp.: 49—50°. Löslich in Benzol, Aether und siedendem Ligroïn (V., *Bl.* [3] **21**, 592).

b) ***3-Nitroderivat.*** Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 57—58°. Löslich in Benzol, Aether und siedendem Ligroïn, schwer löslich in kaltem Ligroïn (V., *Bl.* [3] **21**, 590).

* p-Tolylharnstoff $C_8H_{10}ON_2 = C_7H_7.NH.CO.NH_2$ (*S. 494*). *Darst.* Aus p-Toluidin und KCNO in essigsaurer Lösung (Walther, Wlodkowski, *J. pr.* [2] **59**, 275). — Schmelzpunkt: 181—182°. 100 ccm der Lösung in Wasser enthalten bei 45° 0,307 g, in Aceton bei 23° 2,66 g, in Aether bei 22,5° 0,062 g und in Benzol bei 44,2° 0,043 g (Walker, Wood, *Soc.* **73**, 626).

Nitroso-p-Tolylharnstoff $C_8H_9O_2N_3 = C_7H_7.N(NO).CO.NH_2$. Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 83°. Löslich in Aether, unlöslich in Petroleumäther (Walther, Wlodkowski, *J. pr.* [2] **59**, 283).

a-β-Chlorpropyl-b-Tolylharnstoff $C_{11}H_{15}ON_2Cl = CH_3.CHCl.CH_2.NH.CO.NH.C_7H_7$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 138° (Menne, *B.* **33**, 663).

a-Allyl-b-Tolylharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = C_3H_5.NH.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 139° (M., *B.* **33**, 663).

N-Tolyl-Propylenpseudoharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} CH_3.CH—O \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!>\! C.NH.C_7H_7$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 118° (M., *B.* **33**, 664). — $(C_{11}H_{14}ON_2)_2.H_2PtCl_6$. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 185°. — $C_{11}H_{14}ON_2.HAuCl_4$. Schmelzp.: 167—168°. — Pikrat $C_{11}H_{14}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 184°.

a-Phenyl-b-Tolylharnstoff $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Beim Erhitzen von p-Tolylcarbamidsäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 494) mit Anilin (Dixon, *P. Ch. S.* Nr. **229**). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 212° (Paal, Vanvolxem, *B.* **27**, 2426; D., *Soc.* **67**, 562); 213—214° (D., *P. Ch. S.*).

* ab-Ditolylharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CO(NH.C_7H_7)_2$ (*S. 495*). a) ***pp-Derivat*** (*S. 495*). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 10 g p-Toluidin mit 4 g Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) auf 190—200° (Manuelli, Ricca-Rosellini, *G.* **29** II, 133; vgl. Dixon, *P. Ch. S.* Nr. 229). — Schmelzp.: 260° (M., R.).

b) ***op-Derivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 263—264° (D., *Soc.* **67**, 562). Schwer löslich in heissem Alkohol.

* ab-Dinitrodi-p-tolylharnstoff $C_{15}H_{14}O_5N_4 = CO[NH^4.C_6H_3(NO_2)(CH_3)^1]_2$ (*S. 495*). b) ***2,2'-Dinitroderivat.*** *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von 5 g 2-Nitro-4-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 482) mit 2 g Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) auf 210—220° (M., R., *G.* **29** II, 134). Aus 2-Nitrotoluidin und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in Toluol bei 130° (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 663). — Lamellen aus Essigsäure. Gelbe Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 251° bis 252° (V.); 245° (M., R.). Schwer löslich in Aether und Benzin, löslich in conc. Essigsäure.

c) ***3,3'-Dinitroderivat.*** *B.* Aus 3-Nitro-p-Toluidin (S. 263—264) und Chlorkohlenoxyd in Toluol bei 130° (V., *Bl.* [3] **21**, 661). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 244—245°. Leicht sublimirbar. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

O-Methyl-NN-Di-p-tolylisoharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2 = C_7H_7NH.C(:N.C_7H_7)O.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des p-Carboditolylimids (S. 285) mit Methylalkohol auf 180—200° (daneben entsteht ein Körper vom Kp_{14}: 86—88°) (Dains, *Am. Soc.* **21**, 146). Durch Einwirkung von Natriummethylat auf das Monochlorid des p-Carboditolylimids (D.). — Dickes Oel. Kp_{15}: 220°.

O-Propyl-NN-Di-p-tolylisoharnstoff $C_{18}H_{22}ON_2 = C_7H_7.NH.C(:N.C_7H_7)O.C_3H_7$. *B.* Durch Erhitzen des p-Carboditolylimids mit n-Propylalkohol auf 180° (D., *Am. Soc.* **21**, 147). — Oel. Kp_{16}: 221°.

p-Tolyltrimethylenharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = CO\!<\!\begin{matrix} N(C_6H_4.CH_3).CH_2 \\ NH \quad\quad\quad\quad CH_2 \end{matrix}\!>\!CH_2$. *B.* Beim längeren Erhitzen des Carbamidsäurederivats vom Trimethylenmonotolyldiamin (S. 266) auf 212° (Fränkel, *B.* **30**, 2500). — Viereckige Täfelchen. Schmelzp.: 207°. Unzersetzt destillirbar. Das Chlorhydrat wird durch Wasser zerlegt.

aa-Acetyltolylharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_7H_7.N(CO.CH_3).CO.NH_2$. *B.* Aus p-Tolylharnstoff (s. o.) und Acetylchlorid in Pyridinlösung (Walther, Wlodkowski, *J. pr.* [2] **95**, 275). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 199—200°.

ab-Isobutyryltolylharnstoff $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_7H_7.NH.CO.NH.CO.CH(CH_3)_2$. Seideglänzende Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 138—139° (corr.) (Dixon, *Soc.* **69**, 864).

ab-Palmityltolylharnstoff $C_{24}H_{40}O_2N_2 = C_7H_7.NH.CO.NH.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Thioharnstoffs (S. 273) mit Alkohol und $AgNO_3$ (D., *Soc.* **69**, 1597). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 89—90°.

***Tolyldithiocarbamidsäure** $C_8H_9NS_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CS.SH$ (*S. 496*). p-Toluidinsalz $C_8H_9NS_2.C_7H_9N$. *B.* Beim Zufügen von Schwefel zu einer Mischung von p-Toluidin und CS_2 (Hugershoff, *B.* **32**, 2246). — Schuppen. Schmelzp.: 54° (unter Zersetzung). Wird von Alkohol unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Geht an der Luft in Di-p-Tolylthioharnstoff (s. u.) über.

***p-Tolylsenfölsulfid** $C_{16}H_{14}N_2S_3 = (CH_3.C_6H_4.N:CS)_2S$ (*S. 497*). *B.* Aus p-Tolylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 497) durch $AlCl_3$ (Gattermann, *J. pr.* [2] **59**, 577). — Hellgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 183—184°.

Tolyl-Trimethylenthioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = CS\!<\!{N(C_6H_4.CH_3).CH_2 \atop NH \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot CH_2}\!>\!CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethylen-p-Tolyldiamin (S. 266) mit Rhodankalium auf 140° (Fränkel, *B.* **30**, 2501). Aus dem Trimethylen-p-tolyldiaminsalz des Dithiokohlensäurederivats des Trimethylentolyldiamins (S. 267) beim Kochen mit Wasser oder Erhitzen über den Schmelzpunkt (F.). — Rhombische Prismen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 188°. Löslich in $CHCl_3$, Essigester, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

N-Tolyl-Trimethylenpseudothioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = CH_2\!<\!{CH_2.N \atop CH_2.S}\!>\!C.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus γ-Jodpropylamin (Spl. Bd. I, S. 604) und p-Tolylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 497) in ätherischer Lösung (F., *B.* **30**, 2508). — Irisirende, viereckige Täfelchen aus Wasser. Schmelzp.: 135°. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Fast unlöslich in Benzol, sonst ziemlich leicht löslich. — $(C_{11}H_{14}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 208°. — $C_{11}H_{14}N_2S.HJ$. Glänzende Täfelchen aus kaltem Wasser. Schmelzp.: 200°. — Pikrat $C_{11}H_{14}N_2S.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 170°.

N-Tolyl-Brompropylenpseudothioharnstoff $C_{11}H_{13}N_2BrS = {CH_2Br.CH-S \atop CH_2.N}\!\geqslant\!C.NH.C_7H_7$. Zur Constitution vgl. Gadamer, *Ar.* **234**, 45. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen einer Lösung von 2,3-Dibrompropylsenföl (Spl. Bd I, S. 724) in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin (Dixon, *Soc.* **69**, 27). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 124—125°.

Ditolylthioharnstoff** $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)_2$ (*S. 498*). a) ****op-Derivat (*S. 498*). Schmelzp.: 172—173° (D., *Soc.* **67**, 558).

b) ****pp-Derivat*** (*S. 498*). *B.* Durch Erwärmen von p-tolyldithiocarbamidsaurem p Toluidin (s. o.) mit Alkohol (Hugershoff, *B.* **32**, 2247). — *Darst.* Durch Kochen von p-Toluidin mit CS_2 in Alkohol unter Zusatz von Schwefel (H., *B.* **32**, 2246).

ab-Acetyltolylthioharnstoff** $C_{10}H_{12}ON_2S$ (*S. 499*). a) ****Isoverbindung $C_7H_7.N:C(SH).NH.CO.CH_3$ oder $C_7H_7.N:C(SH).N:C(OH)CH_3$ (*S. 499, Z. 22 v. u.*). *B.* Aus der normalen Verbindung (s. u.) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (Hugershoff, *B.* **32**, 3660). — Schmelzp.: 176°. Wird von Natronlauge in p-Tolylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 497) und Essigsäure gespalten (H., König, *B.* **33**, 3035).

b) ***Normale Verbindung*** $C_7H_7.NH.CS.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus p-Tolylthioharnstoff und Acetanhydrid bei gelindem Erwärmen (H., *B.* **32**, 3660). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 137°. Geht bei stärkerem Erhitzen in die Isoverbindung über. Liefert bei der Einwirkung von Natronlauge p-Tolylthioharnstoff und Essigsäure, neben Spuren von Rhodanwasserstoff (H., K., *B.* **33**, 3035).

Acetyl-Di-p-tolylisothiocarbamid $C_{17}H_{18}ON_2S = CH_3.C_6H_4.N:C(SH).N(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Di-p Tolylthioharnstoff (s. o.) und Acetanhydrid bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade (H., *B.* **32**, 3657). — Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 108°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in CS_2.

ab-Propionyltolylthioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 127—128,5° (corr.) (Dixon, *Soc.* **69**, 858).

Propionylditolylisothiocarbamid $C_{18}H_{20}ON_2S = C_7H_7.N:C(SH).N(CO.C_2H_5).C_7H_7$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 105° (Hugershoff, *B.* **32**, 3657).

ab-Isobutyryltolylthioharnstoff $C_{12}H_{16}ON_2S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO.CH(CH_3)_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 134—135° (corr.) (Dixon, *Soc.* **69**, 864).

ab-Isovaleryltolylthioharnstoff $C_{13}H_{18}ON_2S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 187—188° (D., *Soc.* **67**, 1043).

ab-Palmityltolylthioharnstoff $C_{24}H_{40}ON_2S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen in Benzol von Palmitylrhodanid $C_{15}H_{31}.CO.N:CS$ (Spl. Bd. I, S. 723, Z. 11 v. o.) und p-Toluidin (D., *Soc.* **69**, 1597). — Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 75—76°.

Tolylthioallophansäureäthylester, ab-Carboxyäthyltolylthiocarbamid $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Analog dem entsprechenden Anilinderivat (S. 198) (Doran, *Soc.* **69**, 328). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 148—149°.

c-Methyl-c-Phenyl-a-Tolylthiobiuret $C_{16}H_{17}ON_3S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Aus Methylphenylcarbamidsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 373) durch folgeweise Behandlung mit Quecksilberrhodanid und p-Toluidin (DIXON, *Soc.* **75**, 402). — Tafeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 156—157° (corr.).

c-Aethyl-c-Phenyl-a-Tolylthiobiuret $C_{17}H_{19}ON_3S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. Schmelzp.: 174° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 406).

a-Tolyl-cc-Diphenylthiobiuret $C_{21}H_{19}ON_3S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurerhodanid (S. 188) und p-Toluidin (D., *Soc.* **75**, 396). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—172,5° (corr.). Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol.

p-Methylthiuret $C_9H_9N_3S_2 = \underset{S\text{———}S}{HN{:}C.NH.C{:}N.C_6H_4.CH_3}$. *B.* Durch Oxydation von p-Tolyldithiobiuret (Hptw. Bd. II, S. 500, Z. 23 v. u.) (BAYER & Co., D.R.P. 68 697; *Frdl.* III, 993). — Blassgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 101°. — Chlorhydrat. Prismen. Schmelzp.: 200°. Ziemlich löslich in Wasser. — Jodhydrat. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 218° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. — Salicylat. Schwer löslicher Niederschlag. Schmelzp.: 114°. — o-Kresotinat. Schmelzpunkt: 116°.

Glykolsäure-p-Toluid $C_9H_{11}O_2N = OH.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Analog dem o-Derivat (S. 256) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 63). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in heissem Wasser, Chloroform und Benzol, sehr leicht in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn, Aether und CS_2. Liefert mit wenig $POCl_3$ Phosphorsäuretriglykolsäuretoluid-Ester (s. u.) und Chloracettoluid (S. 270). Beim Erhitzen auf 100° mit PCl_5 entstehen $\alpha\gamma$-Dichlor-β-p-Tolilacetessigsäure-p-Tolylimidchlorid (S. 275) und eine Säure $C_{18}H_{21}O_6N_2P$ (s. u.). Bei längerem Kochen mit 5 Mol.-Gew. PCl_5 + Benzol entsteht Oxaltoluid (S. 275).

Säure $C_{18}H_{21}O_6N_2P$. *B.* Aus Glykolsäure-p-Toluid und PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 66). — Schmelzp.: 255—257°.

Phosphorsäuretriglykolsäuretoluid-Ester $C_{27}H_{30}O_7N_3P = (C_7H_7.NH.CO.CH_2.O)_3PO$. *B.* Analog dem o-Derivat (S. 256) (B., W., *A.* **279**, 65) — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig.

Thiodiglykolsäure-Di-p-toluid $C_{18}H_{20}O_2N_2S = (CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2)_2S$. *B.* Analog dem Anilid (S. 204) (GROTHE, *Ar.* **238**, 602). — Nadeln. Schmelzp.: 194°.

Sulfondiessigsäure-Di-p-toluid $C_{18}H_{20}O_4N_2S = (CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2)_2.SO_2$. Blättchen. Schmelzp.: 221° (GROTHE, *Ar.* **238**, 605).

***Milchsäuretoluid** $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3.CH(OH).CO.NH.C_7H_7$ (*S. 500*). Schmelzp.: 107° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 89). — Mit PCl_5 entsteht Brenztraubensäure-p-Toluid (s. u.), α-Chlorpropiontoluid (S. 271) und Phosphorsäuretrimilchsäuretoluid-Ester (s. u.).

Phosphorsäuretrimilchsäuretoluid-Ester $C_{30}H_{36}O_7N_3P = [CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH(CH_3)O]_3PO$. *B.* Aus Milchsäure-p-Toluid, gelöst in Benzol oder in $POCl_3$, und PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 91). Man fällt mit Ligroïn. — Krystallkörner. Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in CS_2.

3-Tolyl-2-Imino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin $C_{11}H_{12}ON_2S = C_7H_7.N{<}{\substack{CO.CH_2\\C(:NH).S}}{>}CH_2$. *B.* Beim Kochen von p-Tolylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 497) mit β-Jodpropionsäure und Essigsäureanhydrid (LANGLET, Privatmittheilung). — Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 153°. — $C_{11}H_{12}ON_2S.HCl$. Krystalle. — $(C_{11}H_{12}ON_2S.HCl)_2PtCl_4$. Hellorangefarbene, feine Nadeln.

α-Oxybuttersäure-p-Toluid $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3.CH_2.CH(OH).CO.NH.C_7H_7$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 112—113° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 105). — Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, sehr wenig in Ligroïn, leicht in kalter, verdünnter Natronlauge und Salzsäure. Mit PCl_5 und Chloroform entsteht Propionylameisensäure-p-Toluid (S. 275).

***α-Oxyisobuttersäuretoluid** $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C(OH).CO.NH.C_7H_7$ (*S. 500*). Liefert mit PCl_5 α-Chlorisobuttersäure-p-Toluid (?) (Schmelzp.: 70°) und Phosphorsäuretrioxyisobuttersäure-p-toluid-Ester (s. u.).

Phosphorsäuretrioxyisobuttersäuretoluid-Ester $C_{33}H_{42}O_7N_3P = [CH_3.C_6H_4.NH.CO.C(CH_3)_2.O]_3PO$. *B.* Entsteht neben α-Chlorisobuttersäure-p-Toluid aus α-Oxyisobuttersäure-p-Toluid und PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 117). — Nadeln aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 160—162°. Leicht löslich in heissem Wasser, Benzol und Chloroform.

*p-Toluidin und Brenztraubensäure (*S. 501*). **Brenztraubensäure-p-Toluid** $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3.CO.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Beim Vermischen von p-Tolylisocyanid (Hptw. Bd. II, S. 1342) mit Acetylchlorid (SMITH, *Am.* **16**, 384). Aus 1 Mol.-Gew. Milchsäure-

p-Toluid (S. 274) gelöst in Benzol und 2 Mol.-Gew. PCl_5 analog dem o-Derivat (S. 256) (B., W., *A.* **279**, 90). — Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 108°. Schwer löslich in Ligroïn und CS_2, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Chloroform. Geht durch Lösen in Wasser oder Natron in eine bimere Modification über (s. u.).

Bimere Verbindung $(C_{10}H_{11}O_2N)_2$. *B.* Beim Auflösen von Brenztraubensäure-p-Toluid in kalter, verdünnter Natronlauge (B., W., *A.* **279**, 91). Man fällt durch Salzsäure. — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 207°. Schwerer löslich als Brenztraubensäure-p-Toluid.

Tolilbrenztraubensäure $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3.C(:N.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Analog dem isomeren o-Derivat (S. 256) (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 472). — Schmelzp.: 127°. Geht beim Schmelzen in p-Toliluvitoninsäure über.

Säure $C_{20}H_{20}O_3N_2 = CH_3.C(:N.C_7H_7).CO.CH_2.C(:N.C_7H_7)CO_2H$(?). **Aethylester** $C_{22}H_{24}O_3N_2 = C_{20}H_{19}N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Brenztraubensäureäthylester und p-Toluidin (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 494). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 197°.

Isoamylester $C_{25}H_{30}O_3N_2 = C_{20}H_{19}N_2O_3.C_5H_{11}$. Schmelzp.: 140° (S.).

$\alpha\gamma$-Dichlor-β-p-Tolilacetessigsäure-p-Tolylimidchlorid $C_{18}H_{17}N_2Cl_3 = CH_2Cl.C(:N.C_6H_4.CH_3).CHCl.CCl:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von Glykolsäure-p-Toluid (S. 274) mit PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 63). — Hochgelbe Krystalle aus Aceton. Zersetzt sich bei 270°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Liefert bei längerem Erhitzen mit verdünntem Alkohol, rascher mit Sodalösung, die Verbindung $C_{18}H_{16}N_2Cl_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{16}N_2Cl_2 = CH_3.C_6H_4.N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl}{CHCl}>C:N.C_6H_4.CH_3$ (?). *B.* Beim Kochen von $\alpha\gamma$-Dichlor-β-p-Tolilacetessigsäure-p-Tolylimidchlorid mit verdünntem Alkohol (+ Sodalösung) (B., W., *A.* **279**, 64). — Nädelchen aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzpunkt: 133°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Propionylameisensäure-p-Toluid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3.CH_2.CO.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Oxybuttersäure-p-Toluid (S. 274), gelöst in Chloroform, und 2 Mol.-Gew. PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 106). Man behandelt das Product mit Wasser. — Monokline (Doss) Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 130—131°. Leicht löslich in Aether. Mit verdünnter Natronlauge entsteht die bimere (?) Verbindung (s. u.).

Bimere (?) Verbindung $(C_{11}H_{13}O_2N)_2$(?). *B.* Beim Auflösen von Propionylameisensäure-p-Toluid in kalter, verdünnter Natronlauge (B., W., *A.* **279**, 106). — Dünne, rhombische Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 192°.

γ-Acetylbuttersäure-p-Toluid $C_{13}H_{17}O_2N = CH_3.CO.C_3H_6.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Acetylbuttersäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 243) mit p-Toluidin auf 100° (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 321). — Blättchen aus kochendem Wasser. Schmelzpunkt: 123°.

Glycerinsäure-p-Toluid $C_{10}H_{13}O_3N = CH_2(OH).CH(OH).CO.NH.C_7H_7$. *B.* Bei ½-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Glycerinsäure (Spl. Bd. I, S. 269) mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin (B., W., *A.* **279**, 95). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 120—122°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in Benzol, Ligroïn und CS_2.

*Toluide der Oxalsäure (*S. 501—502*). **Halb-Tolylimidooxalsäuredimethylester** $C_{11}H_{13}O_3N = C_7H_7.N:C(O.CH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Dichlorglykolsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 221) und p-Toluidin bei 100° in Xylol (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 14). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 145°.

Aminotoluidooxalsäuredimethylester $C_{11}H_{16}O_3N_2 = C_7H_7.NH.C(O.CH_3)(NH_2).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Halb-p-Tolylimidooxalester (s. o.) und Ammoniak in Aether (A., S., *A.* **306**, 26). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 236°.

Ditoluidooxalsäuredimethylester $C_{18}H_{22}O_3N_2 = (C_7H_7.NH)_2C(O.CH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Dichlorglykolsäuremethylester und p-Toluidin in kaltem Aether (A., S., *A.* **306**, 12). — Federförmige Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 105°. — Dichlorhydrat $C_{18}H_{24}O_3N_2Cl_2$. — $C_{18}H_{24}O_3N_2PtCl_6$.

2-Nitrotolyloxamidsäure $C_9H_8O_5N_2 = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^2.NH^4.CO.CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-4-Toluidin (1 Mol.-Gew.) (Hptw. Bd. II, S. 482) und (2 Mol.-Gew.) Oxaläther (Spl. Bd. I, S. 279) in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von (4 Mol.-Gew.) Natriumäthylat (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 395). Der Aethylester entsteht bei 2-stdg. Kochen von 2-Nitro-4-Toluidin mit der 10-fachen Menge Oxaläther (R., SCH.). — Weisse, gelatinöse Masse aus Wasser, die hartnäckig Wasser zurückhält. Schmelzp.: 179°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol und $CHCl_3$. — $Na.C_9H_7O_5N_2$. Hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol.

***Oxaltoluid** $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$ (*S. 501*). *B.* Bei längerem Kochen von 1 Mol.-Gew. Glykolsäure-p-Toluid (S. 274), gelöst in Benzol, mit 5 Mol.-Gew. PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 66).

Tritolyl-Oxalsäureamidinamid $C_{23}H_{23}ON_3 = CO(NH.C_6H_4.CH_3).C(:N.C_6H_4.CH_3)(NH.C_6H_4.CH_3)$. *B.* Aus Halborthooxalester (Hptw. Bd. I, S. 737, Z. 5 v. o.) durch p-Toluidin bei 100° (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 21). — Asymmetrische (HINTZE, HARTMANN), gelbe Würfel. Schmelzp.: 182°.

2,2′-Dinitrooxaltoluid $C_{16}H_{14}O_6N_4 = [-CO.NH^4.C_6H_3(CH_3)^1.(NO_2)^2]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-p-Toluidin, 1 Mol.-Gew. Oxaläther und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung, neben Nitrotolyloxamidsäure (S. 275) (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 396). — Nadeln aus viel Eisessig. Sehr wenig löslich.

Vinylidenoxaltoluid $C_{18}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix}CO.N(C_6H_4.CH_3)\\ \vdots \\ CO.N(C_6H_4.CH_3)\end{matrix}\!\!>C:CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Glyoxim-N-p-Tolyläther (S. 285) mit 6 Thln. Acetanhydrid + $^1/_2$ Thl. Natriumacetat bis zum Sieden (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 618). — Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

Bromvinylidenoxaltoluid $C_{18}H_{15}O_2N_2Br = \begin{matrix}CO.N(C_6H_4.CH_3)\\ \vdots \\ CO.N(C_6H_4.CH_3)\end{matrix}\!\!>C:CHBr$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Vinyliden-p-Oxaltoluid in Chloroform (v. P., A., *B.* **33**, 619). — Prismen aus Alkohol, die sich oberhalb 140° bräunen und bei 160° schmelzen.

***Di-p-Tolylparabansäure** $C_{17}H_{14}O_3N_2 = CO\!<\!\begin{matrix}N(C_7H_7).CO\\ \vdots \\ N(C_7H_7).CO\end{matrix}$ (*S. 502*). *Darst.* Ditolylthioparabansäure (s. u.) wird in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat entschwefelt (ANDREASCH, *C.* **1899** II, 806; *B.* **31**, 138). — Nadeln. Schmelzp.: 145°.

Ditolylthioparabansäure $C_{17}H_{14}O_2N_2S = CS\!<\!\begin{matrix}N(C_7H_7).CO\\ \vdots \\ N(C_7H_7).CO\end{matrix}$. *B.* In die heisse alkoholische Lösung von pp-Ditolylthioharnstoff (S. 273) wird Cyan geleitet und das entstandene Cyanid mit verdünnter Salzsäure zersetzt (A., *C.* **1899** II, 806; *B.* **31**, 138). — Bronzefarbene Nädelchen. Schmelzp.: 236°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

*p-Toluide der Bernsteinsäure (*S. 502*). ***Tolylsuccinamidsäure, Succintolilsäure** $C_{11}H_{13}O_3N = C_7H_7.NH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 502*). *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Bernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 284) und p-Toluidin in heissem Chloroform (AUWERS, *A.* **292**, 183). — Flache Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 179—180° (langsam erhitzt) (vgl. A., *A.* **309**, 345). Schwer in löslich Chloroform und Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

Dibromsuccintolilsäure $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = C_7H_7.NH.CO.CHBr.CHBr.CO_2H$. *B.* Analog der Dibromsuccinanilsäure (S. 210) (A., *A.* **292**, 235). — Nädelchen. Schmelzp.: 153°.

***Tolylsuccinimid** $C_{11}H_{11}O_2N = C_4H_4O_2:N.C_7H_7$ (*S. 502*). Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 als Hauptproduct Dichlormaleïn-p-Tolildichlorid (S. 280) neben einer, bei 237° schmelzenden Verbindung $C_{11}H_{10}O_2NCl_4P$ (ANSCHÜTZ, GÜNTHER, *A. A.* **295**, 44). Wird durch rauchende Salpetersäure in eine Mononitroverbindung (Schmelzpunkt: 137°) verwandelt, welche die NO_2-Gruppe metaständig zum Stickstoff enthält (MIOLATI, LOTTI, *G.* **27** I, 298).

Chlorbernsteinsäuretolil $C_{11}H_{10}O_2NCl = \begin{matrix}CHCl.CO\\ \vdots \\ CH_2\,.\,CO\end{matrix}\!\!>N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, neben salzsaurem p-Toluidin, aus p-Tolylmalamid (S. 280) und PCl_5 bei 50° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 136). — Feine Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 156—158°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, Aether und Ligroïn.

***2-Nitrotolylsuccinimid, Succin-2-Nitrotolil** $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_4H_4O_2:N^4.C_6H_3(NO_2)^2(CH_3)^1$ (*S. 502*). Orangegelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 137° (MIOLATI, LOTTI, *G.* **27** I, 298).

***Tolylsuccinamid** $C_{11}H_{14}O_2N_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH.C_7H_7$ (*S. 502*). *B.* Beim Erhitzen von p-Tolylsuccinimid (s. o.) mit starkem, wässerigem Ammoniak auf 100° (AUWERS, *A.* **292**, 189). — Blättchen und Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 207° (vgl. A., *A.* **309**, 345).

Chlorsuccintoluid $C_{18}H_{19}O_2N_2Cl = C_7H_7.NH.CO.CH_2.CHCl.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus 10 g p-Tolylmalamid (S. 280), suspendirt in 400 g Benzol, und 20 g PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 136). — Wärzchen aus Eisessig. Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Methylbernsteintolilsäure, Brenzweintoluidsäure $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3.C_2H_3(CO.NH.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Aus Brenzweinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 292) und p-Toluidin in Benzol (AUWERS, MAYER, *A.* **309**, 327). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Geht durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder durch Digestion mit Acetylchlorid in das Tolil (s. u.) über.

Citradibrombrenzweintolilsäure $C_{12}H_{13}O_3NBr_2 = CH_3.C_3HBr_2(CO.NH.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Analog der Dibromsuccinanilsäure (S. 210) (A., *A.* **292**, 236). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methylbernsteinsäuretolil $C_{12}H_{13}O_2N = C_7H_7.N\langle{}^{CO.CH(CH_3)}_{CO.CH_2}$. *B.* s. die Tolilsäure (A., M., *A.* **309**, 327). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn und Wasser.

a-Dimethylbernsteintolilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 295) $C_{13}H_{17}O_3N = C_7H_7.NH.CO.C_2H_2(CH_3)_2.CO_2H$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 185—190° (A., *A.* **292**, 186; **309**, 325; vgl. KERP, *B.* **30**, 618). Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit Acetylchlorid dasselbe p-Tolil (Schmelzp.: 113°), das beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt entsteht (A., SCHLEICHER, *A.* **309**, 331).

a-Dimethylbernsteinsäuretolil $C_{13}H_{15}O_2N = {}^{(CH_3)_2C—CO}_{CH_2.CO}\rangle N.C_7H_7$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 112—113° (A.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn.

αα'-(s-)Dimethylsuccintolilsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_7H_7.NH.CO.CH(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$ (vgl. Spl. Bd. I, S. 294). a) ***Derivat der fumaroïden Dimethylbernsteinsäure.*** *B.* Aus dem Anhydrid und Toluidin in Benzol (A., OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 231). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmilzt rasch erhitzt bei 198°, langsam erhitzt bei etwa 194°. Wird aus heisser, alkalischer Lösung durch heisse Salzsäure unverändert ausgefällt. Geht beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in das fumaroïde Tolil (s. u.) über, durch Digestion mit Acetylchlorid entsteht jedoch das maleïnoïde Tolil. Wird bei längerem Kochen mit conc., wässeriger Kalilauge zu sehr geringem Theile in maleïnoïde p-Tolilsäure umgelagert (A., SCHLEICHER, *A.* **309**, 331).

b) ***Derivat der maleïnoïden Dimethylbernsteinsäure.*** Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 164—165° (A., O., TH.). Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Beim Ansäuern der Lösung in heissem, conc. Alkali mit heisser Salzsäure fällt maleïnoïdes p-Tolil aus. Giebt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit Acetylchlorid maleïnoïdes p-Tolil. Wird durch conc. Alkalilauge in die fumaroïde p-Tolilsäure (s. o.) umgelagert (A., SCH., *A.* **309**, 331).

αα'-(s)-Dimethylbernsteinsäuretolil $C_{13}H_{15}O_2N = {}^{CH_3.CH.CO}_{CH_3.CH.CO}\rangle N.C_7H_7$. a) ***Derivat der fumaroïden Dimethylbernsteinsäure.*** *B.* Beim Erhitzen der fumaroïden Tolilsäure (A., O., TH., *A.* **285**, 231). Entsteht neben dem Ditoluid beim Erhitzen von fumaroïder Dimethylbernsteinsäure mit p-Toluidin (A., O., TH.). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Giebt beim Kochen mit Barytwasser fumaroïde p-Tolilsäure; beim Aufspalten mit wässeriger oder alkoholischer Natronlauge entsteht als Hauptproduct die fumaroïde, daneben eine geringe Menge der maleïnoïden Tolilsäure (A., SCH., *A.* **309**, 331).

b) ***Derivat der maleïnoïden Dimethylbernsteinsäure.*** *B.* Aus der fumaroïden Tolilsäure durch Acetylchlorid, aus der maleïnoïden auch beim Erhitzen (A., SCH., *A.* **309**, 331). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 153° (A., O., TH.). Wird beim Kochen mit Barytwasser fast völlig zur fumaroïden Tolilsäure aufgespalten. Wässerige und alkoholische Natronlauge geben beim Kochen maleïnoide Tolilsäure

α-Methylglutartolilsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_7H_7.NH.CO.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$ oder $C_7H_7.NH.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. a) ***α-Modification.*** *B.* Entsteht neben der β-Modification aus α-Methylglutarsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 296) und p-Toluidin + Benzol (A., *A.* **292**, 212). Man trennt die beiden Säuren durch fractionirte Krystallisation aus Aether. — Nädelchen. Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

b) ***β-Modification.*** *B.* Siehe die α-Modification (A.). — Blättchen. Schmelzp.: 126°. Schwerer löslich als die α-Modification.

α-Methylglutarsäuretolil $(C_{13}H_{15}O_2N)_2 = \left(CH_2\langle{}^{CH(CH_3).CO}_{CH_2 — CO}\rangle N.C_7H_7\right)_2$. *B.* Bei 3 Minuten langem Kochen von einer der beiden Modificationen (s. o.) der α-Methylglutartolilsäure (A., *A.*, **292**, 212). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, sehr wenig in Benzol.

α-Aethylglutartolilsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_7H_7.NH.CO.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CO_2H$ oder $C_7H_7.NH.CO.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. a) ***α-Modification.*** *B.* Entsteht neben der β-Modification aus α-Aethylglutarsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 302) und p-Toluidin +

Benzol (AUWERS, *A.* **292**, 215). Man trennt die beiden Isomeren durch kaltes Benzol. — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp: 145,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

b) ***β-Modification.*** *B.* Siehe die α-Modification (A.). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn + wenig Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Weit löslicher in Alkohol u. s. w. als die α-Säure.

α-Aethylglutarsäuretolil $C_{14}H_{17}O_2N = CH_2 < \begin{matrix} CH(C_2H_5).CO \\ CH_2 \text{———} CO \end{matrix} > N.C_7H_7$. Baumwollfaserartige Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 94—95° (A.). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroïn.

αα-Dimethylglutartolilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 302) $C_{14}H_{19}O_3N = CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. Schmelzp.: 151—152° (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 627).

Mal. s-Dimethylglutartolilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 299) $C_{14}H_{19}O_3N = C_7H_7.NH.CO.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 179° (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 237). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Ligroïn und Aether.

Mal. s-Dimethylglutarsäuretolil $C_{14}H_{17}O_2N = CH_2[CH(CH_3),CO]_2N.C_7H_7$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Mol.-Gew. s-Dimethylglutarsäure mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin (A., *A.* **292**, 199). Entsteht neben dem dimolekularen p-Tolil aus s-Dimethylglutartolilsäure bei kurzem Kochen für sich oder bei gelindem Digeriren mit Acetylchlorid (A.). — Prismen oder Rhomben aus Alkohol. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Aether, Aceton, Essigester und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn. Alkoholische Kalilauge erzeugt s-Dimethylglutar-p-Tolilsäure.

Dimolekulares s-Dimethylglutarsäuretolil $(C_{14}H_{17}O_2N)_2$. *B.* Bei kurzem Sieden von s-Dimethylglutartolilsäure im Vacuum (A., *A.* **292**, 201; vgl. A., O., T., *A.* **285**, 237). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 237°. Leicht löslich in Aceton, warmem Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Aether und Ligroïn. Wird bei tagelangem Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht verändert.

Isopropylbernsteintolilsäure $C_{14}H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH.C_2H_3(CO.NH.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Aus Isopropylbernsteinsäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 677) und p-Toluidin (AUWERS, MAYER, *A.* **309**, 329). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 143—144°. Geht beim Erhitzen sowie durch Digestion mit Acetylchlorid in das Tolil über, welches beim Aufspalten mit Barytwasser eine bei 152—154° schmelzende Tolilsäure liefert.

Isopropylbernsteinsäure-p-Tolil $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{matrix} (CH_3)_2CH.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix} > N.C_7H_7$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 139—140° (A., M., *A.* **309**, 329).

a-Methyläthylbernsteintolilsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_7H_7.NH.CO.C_2H_2(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid (Spl. Bd. I, S. 300, sub Nr. 11) mit p-Toluidin bei 100° (A., FRITZWEILER, *A.* **298**, 176). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Benzol, fast unlöslich in Wasser.

a-Methyläthylbernsteinsäuretolil $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{matrix} (CH_3)(C_2H_5)C\text{—}CO \\ CH_2.CO \end{matrix} > N.C_7H_7$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 64—65°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln, mässig in Ligroïn (A., F., *A.* **298**, 176).

s-Methyläthylbernsteintolilsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_7H_7.NH.CO.C_2H_2(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$. (vgl. Spl. Bd. I, S. 298). a) ***Derivat der fumaroïden Säure.*** *B.* Aus dem durch Acetylchlorid gewonnenen Anhydrid mit p-Toluidin (A., F., *A.* **298**, 163). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 175—176°. Liefert beim Erhitzen fumaroïdes Tolil, beim Digeriren mit Acetylchlorid dagegen maleïnoïdes Tolil (A., MAYER, *A.* **309**, 335).

b) ***Derivat der maleïnoïden Säure.*** *B.* Analog dem Derivat der fumaroïden Säure (A., F.). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 147—148°. Geht durch Ueberhitzung oder beim Digeriren mit Acetylchlorid in das maleïnoïde Tolil über. Wird aus den Lösungen in heissem, starkem Alkali durch Säuren als maleïnoïdes Tolil gefällt und durch längeres Kochen mit starkem Alkali vollständig in die fumaroïde Tolilsäure umgelagert (A., M.).

s-Methyläthylbernsteinsäuretolil $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{matrix} CH_3.CH.CO \\ C_2H_5.CH.CO \end{matrix} > N.C_7H_7$. a) ***Derivat der fumaroïden Säure.*** Schmelzp.: 87—88,5°. Wird beim Kochen mit Barytwasser und wässeriger Natronlauge fast ausschliesslich in fumaroïde Tolilsäure übergeführt, beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge entsteht überwiegend maleïnoïde Tolilsäure. Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure fumaroïde Methyläthylbernsteinsäure (A., M., *A.* **309**, 335).

b) ***Derivat der maleïnoïden Säure.*** *B.* Aus den Tolilsäuren der fumaroïden oder der maleïnoïden s-Methyläthylbernsteinsäure (A., F., *A.* **298**, 163) durch Digestion mit Acetylchlorid. — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 109—110°.

Trimethylbernsteintolilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 300) $C_{14}H_{19}O_3N = C_7H_7.NH.CO.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CO_2H$ (?). Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 126° (A., OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 235).

Trimethylbernsteinsäuretolil $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_2C-CO \\ CH_3.CH.CO\end{matrix}>N.C_6H_4.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 117° (A., O., TH.).

Isobutylbernsteintolilsäure $C_{15}H_{21}O_3N = C_7H_7.NH.CO.C_2H_3(C_4H_9).CO_2H$. *B.* Aus Isobutylbernsteinsäure-Anhydrid (Spl. Bd. I, S. 304) und p-Toluidin in Benzol (HJELT, *B.* **32**, 529). — Blätterige Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Isobutylbernsteinsäuretolil $C_{15}H_{19}O_2N = C_4H_9.C_2H_3O_2:N.C_7H_7$. *B.* Durch Erwärmen von Isobutylbernstein-p-Tolilsäure mit Acetylchlorid (H., *B.* **32**, 529). — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 104—108°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

s-Diäthylbernsteintolilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 304) $C_{15}H_{21}O_3N = C_7H_7.NH.CO.CH(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$. a) ***Derivat der fumaroïden Säure.*** Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 189—190°. Giebt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid in der Wärme und Kälte das maleïnoïde Tolil (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 339).

b) ***Derivat der maleïnoïden Säure.*** Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 148—149°. Wird beim Kochen mit conc. Kalilauge in die fumaroïde Tolilsäure umgelagert. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Digestion mit Acetylchlorid das maleïnoïde Tolil (A., SCH., *A.* **309**, 339).

Maleïnoïdes s-Diäthylbernsteinsäuretolil $C_{15}H_{19}O_2N = \begin{matrix}C_2H_5.CH.CO \\ C_2H_5.CH.CO\end{matrix}>N.C_7H_7$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Giebt beim Aufspalten mit wässeriger oder alkoholischer Natronlauge die maleïnoïde Tolilsäure (A., SCH., *A.* **309**, 340).

Tetramethylbernsteinsäuretolil (vgl. Spl. Bd. I, S. 305) $C_{15}H_{19}O_2N = (CH_3)_4C_2O_2:N.C_7H_7$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 90° (A., *A.* **292**, 176).

s-Diäthylglutartolilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 308) $C_{16}H_{23}O_3N = C_7H_7.NH.CO.CH(C_2H_5).CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 179—180° (A., *A.* **292**, 208). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

s-Diäthylglutarsäuretolil $C_{16}H_{21}O_2N = CH_2<\begin{matrix}CH(C_2H_5).CO \\ CH(C_2H_5).CO\end{matrix}>N.C_7H_7$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. s-Diäthylglutarsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin (A., *A.* **292**, 209). Aus s-Diäthylglutartolilsäure und Acetylchlorid (A.). — Rhomben aus siedendem Ligroïn. Schmelzp.: 76—82°.

Dimolekulares s-Diäthylglutarsäuretolil $(C_{16}H_{21}O_2N)_2$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Sieden der entsprechenden Tolilsäure (A.). — Schmelzp.: 176—178°.

Tetramethylglutartolilsäure $C_{16}H_{23}O_3N = CO_2H.C_7H_{14}.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus dem Anhydrid der s-Tetramethylglutarsäure (Spl. Bd. I, S. 309) und p-Toluidin (MICHAILENKO, JAWORSKI, *Ж.* **32**, 332; *C.* **1900** II, 529). — Schmelzp.: 157—158°.

s-Diisopropylbernsteintolilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 310) $C_{17}H_{25}O_3N = C_7H_7.NH.CO.CH(C_3H_7).CH(C_3H_7).CO_2H$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 172—173° (AUWERS, *A.* **292**, 173).

s-Diisopropylbernsteinsäuretolil $C_{17}H_{23}O_2N = (C_3H_7)_2C_4H_2O_2:N.C_7H_7$. Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 113—115° (A., *A.* **292**, 174). Leicht löslich in Aether und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Maleïn-p-tolilsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_7H_7.NH.CO.CH:CH.CO_2H$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Maleïnsäureanhydrid und p-Toluidin in Chloroform (DUNLAP, PHELPS, *Am.* **19**, 494). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 201° (unter Zersetzung). Löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Maleïnsäuretoluid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_7H_7.NH.CO.CH:CH.CO.NH.C_7H_7$. *B.* Entsteht in geringen Mengen beim Erhitzen von maleïnsaurem p-Toluidin oberhalb 200° (GIUSTINIANI, *G.* **23** I, 182). — Warzen aus Aether. Schmelzp.: 142°.

Dichlormaleïntolil $C_{11}H_7O_2NCl_2 = \begin{matrix}CCl.CO \\ CCl.CO\end{matrix}>N.C_7H_7$. *B.* Aus Dichlormaleïn-p-Tolil-

dichlorid (s. u.) durch Kochen mit Wasser (ANSCHÜTZ, GÜNTHER, *A.* **295**, 47). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 193°.

Dichlormaleïntolildichlorid $C_{11}H_7ONCl_4 = \overset{CCl—CO}{\underset{CCl.CCl_2}{\because}}>N.C_7H_7$. *B.* Als Hauptproduct beim Erhitzen (zunächst auf 80°, dann 120°) von Succin-p-Tolil (30 g) (S. 276) mit PCl_5 (135 g; 4 Mol.-Gew.) (A., G., *A.* **295**, 44). — Durchsichtige, meistens dünntafelige Krystalle. Monosymmetrisch (HARTMANN). Schmelzp.: 156°. Kp_{13}: 205°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, CS_2 und Eisessig, löslich in Aether.

Dichlormaleïntolildimethyläther $C_{13}H_{13}O_3NCl_2 = \overset{CCl.CO}{\underset{CCl.C(O.CH_3)_2}{\|}}>N.C_7H_7$. *B.* Aus Dichlormaleïntolildichlorid (s. o.) mittels warmen, absoluten Methylalkohols (A., G., *A.* **295**, 49). — Schmelzp.: 98°.

Dichlormaleïntolildiäthyläther $C_{15}H_{17}O_3NCl_2 = C_4Cl_2O(:N.C_7H_7)(O.C_2H_5)_2$. Monosymmetrische (HARTMANN) Tafeln (A., G., *A.* **295**, 50). Schmelzp.: 88°.

Dichlormaleïntolilanil $C_{17}H_{12}ON_2Cl_2 = \overset{CCl.CO}{\underset{CCl.C(N.C_6H_5)}{\|}}>N.C_7H_7$. *B.* Aus Dichlormaleïntolildichlorid (1 Mol.-Gew.) (s. o.) und Anilin (3 Mol.-Gew.) in Chloroformlösung (A., G., *A.* **295**, 51). — Gelbe Blättchen oder prismatische Nädelchen. Schmelzp.: 141°.

Dichlormaleïnditolil $C_{18}H_{14}ON_2Cl_2 = \overset{CCl.CO}{\underset{CCl.C:N.C_7H_7}{\|}}>N.C_7H_7$. *B.* Aus Dichlormaleïntolildichlorid (s. o.) und p-Toluidin (A., G., *A.* **295**, 52). — Gelbe Nädelchen aus Aceton. Schmelzp.: 161°.

Brommaleïntolil $C_{11}H_8O_2NBr = \overset{CBr.CO}{\underset{CH.CO}{\because}}>N.C_7H_7$. *B.* Aus Brommaleïntolilsäure (dargestellt durch Erhitzen von Dibromsuccintolilsäure [S. 276]) und Acetylchlorid (AUWERS, *A.* **292**, 235). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144,5°.

Anilinochlormaleïntolil $C_{17}H_{13}O_2N_2Cl = \overset{C_6H_5.NH.C.CO}{\underset{ClC.CO}{\because}}>N.C_7H_7$. *B.* Aus Dichlormaleïntolil (s. o.) durch Erhitzen (Rohr; 100°) mit Anilin in Chloroformlösung (ANSCHÜTZ, GÜNTHER, *A.* **295**, 48). — Gelbe Blättchen aus Aceton. Schmelzp.: 40°.

p-Tolil-Dimethylhydroresorcylsäuremethylester $C_{17}H_{21}O_3N$ = $C_7H_7N:C<\overset{CH_2.C(CH_3)_2}{\underset{CH_2 \quad CO}{}}>CH.CO_2.CH_3$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von Dimethylhydroresorcylsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 350) und p-Toluidin und Alkohol auf 100° (VORLÄNDER, *A.* **294**, 301). — Schmelzp. 147°.

*p-Tolylmalamid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_2H_4O(CO.NH.C_7H_7)_2$ (*S. 503*). Schmelzp.: 206°. $[\alpha]_D$: —92,5° in 5%iger Pyridinlösung (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467). Schmelzp.: 207° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 250). $[\alpha]_D$: —70° in 10%iger Eisessiglösung (W.). Liefert mit PCl_5 salzsaures p-Toluidin, Chlorbernsteinsäuretolil (S. 276) und andere Verbindungen (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 134).

Lacton der αα'-Dimethyl-α-Oxy-α'-Bromglutartolilsäure $C_{14}H_{16}O_3NBr = C_7H_7.NH.CO.C(CH_3).CH_2.CBr(CH_3).CO$ (mit O-Brücke). *B.* Analog dem entsprechenden Anil (S. 220) (AUWERS, *A.* **292**, 232). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 172°. Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Aceton, schwer in Ligroïn.

αα'-Dimethyl-β-Acetoxyglutartolilsäure $C_{16}H_{21}O_5N = CO_2H.CH(CH_3).CH(O.CO.CH_3)CH(CH_3)CO.NH.C_7H_7$. a) ***Derivat der festen Oxysäure*** (vgl. Spl. Bd. I, S. 364). *B.* Aus p-Toluidin und dem Anhydrid (REFORMATSKY, *Ж.* **30**, 460; *C.* **1898** II, 886). — Schmelzp.: 129—130°. Zerfällt beim Erhitzen auf 170° unter Gasentwickelung.

b) ***Derivat der flüssigen Oxysäure.*** Schmelzp.: 181,5—182° (R.).

Trimethylacetoxybernsteintolilsäure $C_{16}H_{21}O_5N = (CH_3)_3(C_2H_3O_2)C_2(CO_2H).CO.NH.C_7H_7$. *B.* Beim Erwärmen von Acetyloxytrimethylbernsteinsäuretolil (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (AUWERS, CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1547). Aus dem Anhydrid der Acetyloxytrimethylbernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 365), gelöst in Benzol und p-Toluidin (A., C.). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 156—157° (langsam erhitzt); 160° (rasch erhitzt). Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht

in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Acetyloxytrimethylbernsteinsäuretolil.

Oxytrimethylbernsteinsäuretolil $C_{14}H_{17}O_3N = \begin{matrix}(CH_3)_2C.CO \\ (CH_3)(OH).C.CO\end{matrix}>N.C_7H_7$. *B.* Analog dem entsprechenden Anilinderivat (S. 220) (A., C., *B.* **29**, 1546; BERGROTH, KOMPPA, *B.* **29**, 1624). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 184—185°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Aceton und Chloroform.

Acetylderivat $C_{16}H_{19}O_4N = (CH_3)_3(C_2H_3O_2)C_4O_2:N.C_7H_7$. *B.* Aus Oxytrimethylbernsteinsäuretolil und Acetylchlorid (A., C., B., K.). Bei kurzem Erhitzen von Acetyloxytrimethylbernsteinsäuretolilsäure (s. o.) über ihren Schmelzpunkt (A., C.). — Glitzernde Nadeln aus siedendem Ligroïn. Schmelzp.: 131°. Schwer löslich in Aether.

$\alpha\alpha,\alpha'\alpha'$**-Tetramethyl-**$\beta$**-Acetoxyglutartolilsäure** $C_{18}H_{25}O_5N$ = OH.CO.C$(CH_3)_2$.CH(O.CO.CH_3).C$(CH_3)_2$.CO.NH.C_7H_7. *B.* Aus dem Anhydrid der symmetrischen Acetyl-Tetramethyl-β-Oxyglutarsäure (Spl. Bd. I, S. 369) mit p-Toluidin (MICHAILENKO, *Ж.* **30**, 466; *C.* **1898** II, 885). — Zarte Härchen. Schmelzp.: 157—159°.

β**-Acetglutarsäureketolacton-p-tolil** $C_{14}H_{15}O_3N = \begin{matrix}CH_2.CO.N.C_7H_7 \\ CH.C \quad CH_3 \\ CH_2.CO.O\end{matrix}$. Farblose Blättchen. Schmelzp.: 135° (EMERY, *A.* **295**, 119).

β**-Acetglutarsäureketotolilimid** $C_{14}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix}CH_2.CO.N.C_7H_7 \\ CH.C \quad CH_3 \\ CH_2.CO.NH\end{matrix}$. Prismen. Schmelzpunkt: 189° (E., *A.* **295**, 119).

Mesoxal-p-Toluidhydrat $C_{17}H_{18}O_4N_2$ = C$(OH)_2$[C(OH):N.$C_7H_7]_2$. *B.* Man vermischt 9,5 g p-Tolylisocyanid, gelöst in dem gleichen Volumen Aether, im Kältegemisch mit 10 ccm $COCl_2$, lässt 36 Stunden lang stehen, verjagt dann das $COCl_2$ und giesst den Rückstand in Wasser (SMITH, *Am.* **16**, 381). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 120—130° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkalien. 1 L. kochendes Wasser löst 0,25 g. Geht beim Erhitzen in Mesoxaltoluid (s. u.) über.

Mesoxaltoluid $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = CO(CO.NH.$C_7H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Hydrats oder Alkoholats (SMITH). — Schmelzp.: 187°. Verbindet sich direct mit Wasser oder Alkohol.

Alkoholat des Mesoxaltoluids $C_{19}H_{22}O_4N_2$ = C(O.C_2H_5)(OH)[C(OH):N.$C_7H_7]_2$. *B.* Beim Auflösen des Einwirkungsproducts von $COCl_2$ auf p-Tolylisocyanid in Alkohol (S.). — Nadeln aus Alkohol.

***Weinsäuretoluid** $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_2H_4O_2$(CO.NH.$C_7H_7)_2$ (*S. 503*). Schmelzp.: 230°. $[\alpha]_D$: + 239° in 5%iger Pyridinlösung (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467). Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 die Verbindungen $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl$, $C_{18}H_{15}ON_2Cl_3$ und $C_{25}H_{24}O_3N_3Cl$ (s. u.). Mit PCl_5 und $POCl_3$ entsteht die Verbindung $C_{25}H_{31}O_7N_3ClP$ (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl = C_7H_7.N<\begin{matrix}CO.C.Cl \\ CO.C.NH.C_7H_7\end{matrix}$ (?). *B.* Bei 2—3-stdg. Erwärmen auf 50° von 1 Mol.-Gew. Weinsäuretoluid mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 144). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 198—199°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn.

Verbindung $C_{18}H_{15}ON_2Cl_3 = \begin{matrix}CHCl.C:N.C_7H_7 \\ | \quad\quad >O \\ CCl_2-C:N.C_7H_7\end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{25}H_{24}O_3N_3Cl$ (s. u.) und der Verbindung $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl$ (s. o.) bei 2—3-stdg. Erwärmen auf 50° von 1 Mol.-Gew. Weinsäureditoluid mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 145). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 192—192,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol u. s. w.

Verbindung $C_{25}H_{24}O_3N_3Cl = \begin{matrix}C_7H_7.NH.CCl.CO.NH.C_7H_7 \\ C_7H_7.N:C.CO_2H\end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Verbindungen, aus Weinsäuretoluid und PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 147). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 186°.

Verbindung $C_{25}H_{31}O_7N_3ClP$. *B.* Aus 1 Thl. Weinsäuretoluid und 1 Thl. PCl_5 und wenig $POCl_3$ (B., W., *A.* **279**, 147). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 220—221°. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt mit verdünnter Natronlauge in Phosphorsäure, Salzsäure, p-Toluidin und andere Producte.

Homocamphorontolilsäure $C_{17}H_{23}O_5N = (CO_2H)_2C_7H_{13}.CO.NH.C_7H_7$. Schmelzp.: 163—164° (unter Zersetzung) (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **75**, 999).

***Benzolsulfotoluid** $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_7H_7$ (*S. 504*). Schmelzp.: 122° (RABAUT, *Bl.* [3] **15**, 1035). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Alkalien.

***Benzolsulfo-3,5-Dinitrotoluid** $C_{13}H_{11}O_6N_3S = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$ (*S. 504*). Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr wird 3,5-Dinitro-p-Toluidin (S. 264) abgespalten (R., *Bl.* [3] **15**, 1035).

m-Toluolsulfo-p-Toluid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus dem Sulfochlorid und p-Toluidin (GRIFFIN, *Am.* **19**, 198). — Kleine Prismen. Schmelzpunkt: 106°.

*p-Toluidosäuren (*S. 504—509*). *p-Toluidoessigsäure, Tolylglycin $C_9H_{11}O_2N = C_7H_7.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 505*). *B.* Durch Verseifung des Amids (s. u.) mit 28%iger Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, SIEBER, *B.* **31**, 2715). Wird bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Chloressigsäure in siedendem Wasser aus den Mutterlaugen der zuerst abgeschiedenen krystallinischen Producte bei längerem Stehen gewonnen (STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 487). — Monokline Platten aus Aether + Petroleumäther (M., P., S.). Schmelzpunkt: 120—121° (ST.). Unlöslich in kaltem Wasser und Petroleumäther, sonst leicht löslich; an der Luft sehr unbeständig.

***Aethylester** $C_{11}H_{15}O_2N = C_9H_{10}NO_2.C_2H_5$ (*S. 505*). Schmelzp.: 52—53° (ST.).

***Amid** $C_9H_{12}ON_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 505*). *B.* Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf das Nitril (s. u.) (v. M., P., S., *B.* **31**, 2714). Aus p-Toluidin (10,7 g) und Chloracetamid (9,3 g) unter Zusatz von trockenem Natriumacetat bei 130° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2473). — Schuppen aus Wasser. Schmelzp.: 168°. Unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Benzol.

***Nitril** $C_9H_{10}N_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CN$ (*S. 505*). *B.* Durch Einwirkung von HCN auf Anhydroformaldehyd-p-Toluidin (S. 283) in ätherischer Lösung (v. M., P., S., *B.* **31**, 2714). — Monokline, derbe Krystalle aus Benzin. Schmelzp.: 61° unter Zersetzung.

Nitroso-Toluidoacetamid $C_9H_{11}O_2N_3 = C_7H_7.N(NO).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Zutropfen von conc. $NaNO_2$-Lösung zur eisgekühlten Lösung des Amids in verdünnter Schwefelsäure (v. M., P., S., *B.* **31**, 2715). — Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 158°.

Tolylglycylurethan $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch kurze Einwirkung von p-Toluidin auf Chloracetylurethan (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 341). — Nadeln. Schmelzp.: zwischen 90° und 100° unter Zersetzung.

Tolylglycylharnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_7H_7.NH.CH_2.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von p-Toluidin auf Chloracetylharnstoff (F., B., *Ar.* **237**, 333). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 178°.

Tolylglycylphenylharnstoff $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_7H_7.NH.CH_2.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und Chloracetylphenylharnstoff (F., B., *Ar.* **237**, 335). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 176°.

Aethyl-p-Tolylglycin $C_{11}H_{15}O_2N = C_7H_7.N(C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Aethyl-p-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 484) mit Chloressigsäure auf 100—120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 63309; *Frdl.* **III**, 278). — Oel.

***α-Tolylhydantoïn** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_7H_7.N{<}\begin{matrix}CH_2.CO\\ \vdots\\ CO.NH\end{matrix}$ (*S. 506, Z. 19 v. u.*). *B.* Analog der entsprechenden Phenylverbindung (S. 189) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 338). — Schmelzp.: 213°.

Die im Hptw. Bd. II, S. 506, Z. 7 v. u. als ***Diglykol-p-Toluylamidsäure (p-Tolyliminodiessigsäure)** *aufgeführte Verbindung ist nach* STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 484 *keine einheitliche Substanz.*

p-Tolyliminodiessigsäureimid $C_{11}H_{12}O_2.N_2 = CH_3.C_6H_4N{<}\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}{>}NH$. *B.* Aus p-Toluidin (10 g) und Chloracetamid (10 g) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2472). — Farblose, stark glänzende Schüppchen aus Alkohol. Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, CS_2, Ligroïn und verdünnten Mineralsäuren, ziemlich leicht in kaltem Eisessig und heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol, Chloroform, Aceton und conc. Mineralsäuren.

*p-Toluidopropionsäure $C_{10}H_{13}O_2N$ (*S. 507—508*). a) ****α-Toluidopropionsäure*** $CH_3.CH(NH.C_7H_7).CO_2H$ (*S. 507*). *B.* Aus α-Brompropionsäure und p-Toluidin in siedendem Wasser (STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 495). — Schmelzp.: 158°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird von verdünnten Alkalien und Mineralsäuren leicht aufgenommen.

*Aethylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_{10}H_{12}NO_2.C_2H_5$ (*S. 507*). Chlorhydrat $C_{12}H_{17}O_2N.HCl$. Schmelzp.: 131—132° (Bischoff, *B.* **30**, 2469).

*Amid $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_7)CO.NH_2$ (*S. 507*). *Darst.* Aus p-Toluidin und Brompropionsäureamid durch Erwärmen bis 80°. (Erhitzt man das Reactionsgemisch weiter, so entsteht Toluidopropionsäuretoluid) (B., *B.* **30**, 2474). — Rhombenförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 145° (B.); 144° (Steppes).

p-Toluid $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CO.NH.C_7H_7$. *B.* Aus p-Toluidin durch Erhitzen mit Brompropionsäureamid oder p-Toluidopropionsäureamid oder Chlorpropionsäure-p-Toluid (B., *B.* **30**, 2474). — Sternchen aus Alkohol. Schmelzp.: 158°.

*Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CN$ (*S. 507*). *B.* Aus p-Toluidin, Acetaldehyd und Blausäure (Steppes, *J. pr.* [2] **62**, 496).

2-Nitrotoluidopropionsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = CH_3.CH[NH^4.C_6H_3(NO_2)^2(CH_3)^1].CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem 2-Nitro-4-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 482) und α-Brompropionsäureester bei 130° (4 Stunden) (B., *B.* **30**, 2769). — Orangegelbe Prismen aus viel kaltem Alkohol. Schmelzp.: 64°.

3-Nitrotoluidopropionsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = CH_3.CH[NH^4.C_6H_3(NO_2)^3(CH_3)^1].CO_2.C_2H_5$. Orangefarbene Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 62° (B., *B.* **30**, 2772).

*p-Toluidobuttersäuren $C_{11}H_{15}O_2N$ (*S. 508—509*). a) *α-***Toluidonormalbuttersäure** $C_7H_7.NH.CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 508*). Amid $C_{11}H_{16}ON_2 = C_7H_7.NH.CH(C_2H_5).CO.NH_2$. *B.* Aus p-Toluidin und Brombuttersäureamid bei 120° (Bischoff, *B.* **30**, 2474). — Nadeln aus heissem Wasser oder Benzol. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Aether, kaltem Benzol und heissem Ligroïn.

c) *β-***Toluidoisobuttersäure** $C_7H_7.NH.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 508*). Amid $C_{11}H_{16}ON_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CH(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Aus p-Toluidin und α-Bromisobuttersäureamid bei 128° unter Umlagerung (B., *B.* **30**, 2475). — Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 144°.

d) γ-**Toluidobuttersäure** $C_7H_7.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Das Lactam (s. u.) entsteht bei der Reduction von Dichlormaleïn-p-Tolildichlorid (S. 280) mit Natriumamalgam und Eisessig und wasserfreiem Aether (Anschütz, Günther, *A.* **295**, 54) ferner durch elektrolytische Reduction von p-Tolylsuccinimid (S. 276) in 95%iger Schwefelsäure bei 40—50° (Tafel, Stern, *B.* **33**, 2235). — Die freie Säure geht leicht in das Lactam über.

Lactam, N-Tolylpyrrolidon $C_{11}H_{13}ON = C_7H_7.N\begin{matrix}<CH_2.CH_2\\ \quad\ \ |\\ <CO.CH_2\end{matrix}$. Nadeln aus 16 Thln. Ligroïn. Prismen aus conc. alkoholischer Lösung. Schmelzp.: 88,5° (T., S.), 82° (A., G.). Kp_{13}: 189° (A., G.,).

α-**Toluidoisovaleriansäure** $C_{12}H_{17}O_2N = C_7H_7.NH.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifung ihres Aethylesters (s. u.) mit wässeriger Kalilauge (Bischoff, *B.* **30**, 2470). — Blätterige Krystalle aus 25%igem Alkohol. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser.

Aethylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_{12}H_6NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und Bromisovaleriansäureester (B., *B.* **30**, 2469). — Oel. K_{753}: 295°.

4-Tolylamino-2-Tolyliminopentansäure $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_7H_7.NH.CH(CH_3).CH_2.C(:N.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Entsteht neben Tolilbrenztraubensäure (S. 275) beim Vermischen der Lösungen von Brenztraubensäure und p-Toluidin in Aether (Simon, *A. ch.* [7] **9**, 475). — Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 238°.

Toluidomethylenacetessigsäuremethylester $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3.CO.C(:CH.NH.C_6H_4.CH_3).CO_2.CH_3$. Weisse Prismen aus siedendem Ligroïn. Schmelzp.: 86—87° (Claisen, *A.* **297**, 34).

p-Toluidomalonsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_7H_7.NH.CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chlor- oder Brom-Malonsäure mit p-Toluidin in alkoholischer Lösung (Blank, D.R.P. 95268). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 117°. Löslich in Alkohol und Wasser.

Diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_7H_7.NH.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Vermischen von Brommalonester mit p-Toluidin in alkoholischer Lösung (B., *B.* **31**, 1815; D.R.P. 95268). — Derbe Krystalle. Schmelzp.: 55°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. Giebt beim Erhitzen auf 250° p-Tolylindoxylsäureester (Spl. zu Bd. IV, S. 240).

*p-Toluidin und Aldehyde (*S. 509—511*). *Anhydroformaldehyd-p-Toluidin $(CH_2:N.C_6H_4.CH_3)_3$? (*S. 509—510*). a) Leicht lösliche Form: Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 127—128°. b) Schwer lösliche Form: Schmelzp.: 225—227° (unter Zersetzung) (Eibner, *A.* **302**, 352). Die niedrigschmelzende Modification geht beim

Sublimiren in die hochschmelzende über; beide scheinen das gleiche Molekulargewicht $C_{24}H_{27}N_3$ zu besitzen (BISCHOFF, *B.* **31**, 3253). Condensation mit Benzaldehyd und KCN vgl.: v. MILLER, PLÖCHL, SIEBER, *B.* **31**, 2711.

*Methylen-Di-p-Toluidin $C_{15}H_{18}N_2 = (CH_3.C_6H_4.NH)_2CH_2$ (*S. 510*). c) ***Krystallisirte Verbindung.*** *B.* Toluidin (30 g) wird in Alkohol (100 ccm) gelöst und mit (10 g) Formaldehydlösung versetzt; nach 5 Minuten wird so viel Wasser zugesetzt, dass gerade Trübung entsteht (EIBNER, *A.* **302**, 350). Aus p-Toluidin und Formaldehyd durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge (EBERHARD, WALTER, *B.* **27**, 1808). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 86° (E., W.), 89° (EIBNER). Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnten Mineralsäuren. Beim Erhitzen entsteht p-Toluidin. Bei längerem Kochen mit Alkohol entsteht Anhydroformaldehyd-p-Toluidin (S. 283). Beim Erhitzen mit salzsaurem p-Toluidin entsteht Diaminoditolylmethan (Hptw. Bd. IV, S. 984, Nr. 4). Liefert mit Formaldehyd polymere Anhydroformaldehyd-p-Toluidine.

*Dimethylenditoluidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3\,C_6H_4.N{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}N.C_6H_4.CH_3$ (*S. 510*). *B.* Neben p-Dimethyltoluidin bei der elektrolytischen Reduction von 10 g p-Nitrotoluol (S. 54) in 80 ccm Alkohol und 35 ccm rauchender Salzsäure bei Gegenwart von 35 ccm 40%iger Formaldehydlösung (Spannung: 4—4,5 Volt) (LÖB, *C.* **1898** I, 987). — Verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 119—125°. Geht mit Essigsäureanhydrid in ein Polymeres über.

Aethyliden-p-Ditolyldiamin $C_{16}H_{20}N_2 = (CH_3.C_6H_4.NH)_2CH.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen des Aethyliden-p-Oxaltoluids (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge, neben Kaliumoxalat (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 619). Aus Acetaldehyd und p-Toluidin in alkalisch-wässeriger Lösung (v. P., A.). — Warzen aus Alkohol. Schmelzp.: 61°.

Aethyliden-p-Oxaltoluid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = \begin{matrix}CO.N(C_6H_4.CH_3)\\ \vdots \\ CO.N(C_6H_4.CH_3)\end{matrix}{>}CH.CH_3$. *B.* Durch Reduction des Vinyliden-p-Oxaltoluid (S. 276) mit Chlorcalcium und Zinkstaub in 90%igem Alkohol (v. P., A., *B.* **33**, 618). — Zugespitzte Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 223°.

*Trichloräthylidenditolyldiamin $C_{16}H_{17}N_2Cl_3 = (CH_3.C_6H_4.NH)_2CH.CCl_3$ (*S. 511*). Oefteres Umkrystallisiren aus Alkohol führt theilweise Zersetzung (Isonitrilbildung) herbei. Giebt mit Acetanhydrid p-Acettoluid, mit Benzoylchlorid Benzoyl-p-Toluidin; conc. Salzsäure liefert salzsaures p-Toluidin (EIBNER, *A.* **302**, 363).

Additionsproduct von Chloral und p-Toluidin $C_9H_{10}ONCl_3 = CCl_3.CH(OH).NH.C_7H_7$. *B.* Durch Zusammenschmelzen der Componenten auf dem Wasserbade (E., *A.* **302**, 364). — Blättchen (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 75°. Geht beim Aufbewahren allmählich in Trichloräthylidenditolyldiamin (s. o.) über.

α-Nitro-ββ-Dinitropropionaldehydtolil $C_{10}H_{10}O_6N_4 = (NO_2)_2CH.CH(NO_2).CH:N.C_7H_7$. *B.* Analog dem Anil (S. 236) (TORREY, BLACK, *Am.* **24**, 461). — $K.C_{10}H_9O_6N_4$. — $K_2.C_{10}H_8O_6N_4 + H_2O$. — $Ba.C_{10}H_8O_6N_4$. — p-Toluidinsalz $C_{17}H_{19}O_6N_5$.

*Isoamylidentoluidin (*S. 511*) ist dimolecular = $(C_{12}H_{17}N)_2$ (EIBNER, PURUCKER, *B.* **33**, 3662).

Nitromalonaldehydmonotolil $C_{10}H_{10}O_3N_2 = NO_2.CH(CHO).CH:N.C_7H_7$. *B.* Aus Natrium-Nitromalonaldehyd (Spl. Bd. I, S. 486) und p-Toluidinchlorhydrat (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 100). — Schmelzp.: 176—177°.

Nitromalonaldehydditolil $C_{17}H_{17}O_2N_3 = NO_2.CH(CH:N.C_7H_7)_2$. *B.* Analog dem Dianil (S. 236) (H., T., *Am.* **22**, 101). — Schmelzp.: 138°.

*Ketonderivate des p-Toluidins (*S. 511*). **Toluidomethylenacetylaceton** $C_{13}H_{15}O_2N = CH_3.CO.C(:CH.NH.C_6H_4.CH_3).CO.CH_3$. Farblose Blättchen und Prismen aus heissem Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 139—140° (CLAISEN, *A.* **297**, 69).

p-Toluid des Dimethyldihydroresorcins (vgl. Spl. Bd. I, S. 536) $C_{15}H_{19}ON =$ $(CH_3)_2C{<}\begin{matrix}CH_2.CO\\ \\ CH_2.C.NH.C_7H_7\end{matrix}{>}CH$. Tafeln aus Essigsäure und Alkohol. Schmelzp.: 200°. Löslich in verdünnter Salzsäure (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 315).

*p-Toluidin und Zuckerarten (*S. 511*). ***Glykose-p-Toluid (Dextrose-p-Toluid)** $C_{13}H_{19}O_5N + {}^1/_2H_2O = OH.CH_2.(CH.OH)_4.CH:N.C_6H_4.CH_3 + {}^1/_2H_2O$ (*S. 511*). Verbindet sich direct mit HCN (STRAUSS, *B.* **27**, 1288).

Hydrocyanid $C_{14}H_{20}O_5N_2 = OH.CH_2.[CH.OH]_4.CH(CN).NH.C_7H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Glykose-p-Toluid mit wässeriger Blausäure im Rohr auf 140° (ST., *B.* **27**, 1288). — Blumenkohlartige Masse. Schmelzp.: 128° unter Zersetzung.

*Galactosetoluid $C_{13}H_{19}O_5N = OH.CH_2.(CH.OH)_4.CH:N.C_7H_7$ (*S. 511*). Verbindet sich direct mit HCN (ST.).

Hydrocyanid $C_{14}H_{20}O_5N_2$ = $OH.CH_2.[CH.OH]_4.CH(CN).NH.C_7H_7$. *B.* Wie Glykosetoluidhydrocyanid (S. 284) (St., *B.* **27**, 1288). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 145° bis 146° unter Zersetzung.

*Cyanderivate des p-Toluidins (*S. 512—513*). ***p-Carboditolylimid** $C_{15}H_{14}N_2$ = $C_7H_7.N:C:N.C_7H_7$ (*S. 512—513*). Blassgelbes Oel. Kp_{20}: 221—223° (Dains, *Am. Soc.* **21**, 146). — Sesquichlorid $C_{30}H_{28}N_4.3HCl$. *B.* Durch Sättigen einer 5%igen Lösung des p-Carboditolylimids in Benzol mit trockenem Salzsäuregas (D., *Am. Soc.* **21**, 155). Krystalle. Schmelzp.: 126—127°. — Monochlorplatinat $C_{30}H_{30}N_4PtCl_6$. *B.* Aus ätherischer Lösung von p-Carboditolylimid und $PtCl_6H_2$ (D.). Gelbes Salz. Schmelzp.: 155—160° unter Zersetzung.

Hydrocyancarboditolylimid $C_{16}H_{15}N_3$ = $(C_7H_7.NH)(C_7H_7.N:)C.CN$. *B.* Aus Di-p-Tolylthioharnstoff (S. 273), Cyankalium und Bleiweiss (Geigy, D.R.P. 116563; *C.* **1900** II, 1250). — Hellgelbe, Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

Hydrocyancarbophenyl-p-tolylimid $C_{15}H_{13}N_3$ = $(C_7H_7)(C_6H_5)CHN_2(CN)$. *B.* Aus ab-Phenyl-p-Tolylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 498) (G. & Co., D.R.P. 116563; *C.* **1900** II, 1250). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°.

p-Tolylhydroxylamin C_7H_9ON = $CH_3.C_6H_4.NH.OH$. *B.* Man trägt in ½ Stunde 100 g Zinkstaub in ein siedendes Gemisch aus 120 g Wasser, 78 g p-Nitrotoluol (S. 54), 210 ccm Alkohol und 7,5 g getrocknetem $CaCl_2$ (Lumière, Seyewitz, *Bl.* [3] **11**, 1040; Bamberger, *B.* **28**, 245, 1221). Durch Oxydation von p-Toluidin mit Sulfomonopersäure (B., Tschirner, *B.* **32**, 1677). Analog dem Phenylhydroxylamin (S. 241) (Wohl, D.R.P. 84138; *Frdl.* **IV**, 45; Kalle & Co., D.R.P. 89978; *Frdl.* **IV**, 48). — Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt: 92—93° (L., S.), 94° (W.), 93,5—94° (B.). 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte etwa 1 Thl., in der Wärme etwa 5 Thle. Fast unlöslich in kaltem Ligroïn, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol. Zersetzt sich bei 115° unter Bildung von p-Azoxytoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1340). Die wässerige Lösung zersetzt sich allmählich. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 p-Nitrosotoluol (S. 45). Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen neben wenig p-Toluidin: p-Azoxytoluol, p-Kresol und Aminokresol, p-Hydrotoluchinon (Hptw. Bd. II, S. 954) und Ammoniak. Beim Vermischen mit Thionylanilin (S. 163), gelöst in Benzol, entstehen phenylsulfaminsaures p-Toluidin (S. 322) und 2,4'-Azotoluol (Hptw. Bd. II, S. 1377) (Michaelis, Petow, *B.* **31**, 988).

Nitroso-p-Tolylhydroxylamin $C_7H_8O_2N_2$ = $CH_3.C_6H_4.N(NO).OH$. *B.* Aus p-Nitrotoluol (S. 54) und Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumäthylat (Angeli, Angelico, *R. A. L.* [5] **8** II, 28). Aus p-Nitrosotoluol (S. 45) durch Einwirkung von nitrohydroxylaminsaurem Natrium (A., A., *R. A. L.* [5] **10** I, 167). — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 59—59,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol und heissem Ligroïn. Geht mit salpetriger Säure wie auch spontan (beim kurzen Stehen im geschlossenen Gefäss) in p-Diazotoluolnitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1530) über (Bamberger).

Methylen-Bis-p-tolylhydroxylamin $C_{15}H_{18}O_2N_2$ = $CH_2[N(OH).C_7H_7]_2$. *B.* Aus Tolylhydroxylamin und Formaldehyd in der Kälte (Bamberger, *B.* **33**, 950). Aus p-Tolylhydroxylamin und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) (B., Tschirner, *B.* **33**, 958). — Nadeln aus Chloroform + Petroleumäther. Schmelzp.: 103°.

Glyoxim-N-p-Tolyläther $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $C_7H_7.N\langle\!\!\!\!\!\underset{O}{}\ CH.HC\ \underset{O}{}\rangle N.C_7H_7$. *B.* Aus p-Nitrosotoluol (S. 45) und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) in ätherischer Lösung (v. Pechmann, Nold, *B.* **31**, 559). Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Methylenbis-p-tolylhydroxylamin (Bamb., *B.* **33**, 950). — Gelbe Blättchen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 218° (v. P.), ca. 208° (B.). Leicht löslich in siedendem Benzol und Pyridin, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Ligroïn. Durch Kochen der mit Eisessig befeuchteten Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Hydrotoluchinon (Hptw. Bd. II, S. 954); mit Salzsäure bilden sich p-Toluidin und 2-Chlor-p-Toluidin (S. 263). Oxydationsmittel erzeugen p-Nitrosotoluol, alkoholische Kalilauge und p-Azoxytoluol (Hptw Bd. IV, S. 1340).

*Toluidinderivate von unbekannter Constitution (*S. 513*). **Chlornitroaminotoluol** $C_7H_7O_2N_2Cl$ = $C_6H_2(CH_3)^1.Cl^3(NH_2)(NO_2)$. *B.* Durch Reduction von 2,4-Dinitro-5-Chlortoluol (S. 57) mittels SO_2 in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (Reverdin, Crépieux, *B.* **33**, 2507). — Gelbe Blättchen (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 120°. — Das Acetylderivat schmilzt bei 262°.

4) ***Benzylamin** $C_6H_5.CH_2.NH_2$ (*513—536*). {*B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Glycin . . . (CURTIUS, LEDERER, ...}; vgl. auch: ERLENMEYER jun., *B.* **30**, 1528; *A.* **307**, 94). Entsteht in geringer Menge, neben Benzaldehyd und Benzylalkohol (?), bei der elektrolytischen Reduction von Benzamid (Hptw. Bd. II, S. 1158) in schwefelsaurer Lösung (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 71). Bei der Reduction von 1^1-Nitrotoluol (S. 55) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, *B.* **28**, 1861). Aus dem Additionsproduct von Hexamethylenamin (Spl. Bd. I, S. 642) und Benzylchlorid (S. 26) durch Zersetzung mit alkoholischer Salzsäure (DELÉPINE, *C. r.* **124**, 292; *Bl.* [3] **17**, 294). — Kp_{749}: 182°. $D^{20}{}_0$: 0,9797. Molekulares Brechungsvermögen: 34,275 (K.). Kp: 184,5° (i. D.). $D^4{}_4$: 0,9957. $D^{15}{}_{15}$: 0,9865. $D^{25}{}_{25}$: 0,9802. $D^{50}{}_{50}$: 0,9676. $D^{100}{}_{100}$: 0,9518. Magnetisches Drehungsvermögen: 13,66 bei 12,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1245). Affinitätsconstante bei verschiedenen Temperaturen: HANTZSCH, SEBALD, *Ph. Ch.* **30**, 297. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 780. Bei Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht Benzaldehyd (DE CONINCK, COMBE, *C. r.* **127**, 1222). Schwefelstickstoff wirkt lebhaft ein und liefert Kyaphenin (Hptw. Bd. II, S. 1215), Ammoniak und Stickstoff; bei überschüssigem Benzylamin und unter Abkühlen wird hauptsächlich Thiobenzthioamid $C_6H_5.CS.NS$ (Spl. zu Bd. II, S. 1292) gebildet, neben Dithiobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1292), Benzaldehyd u. s. w. (SCHENCK, *A.* **290**, 181). Ueber die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Methyl- und Allyl-Bromid vgl.: MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1426. Einwirkung auf Acetessigester, Benzoylessigester, Acetophenon, Benzophenon und Phenylanisylketonchlorid vgl.: HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3003. — $*C_7H_9N.HCl$. Schmelzp.: 246—250° (langsam), 248° (rasch erhitzt) (KONOWALOW). — $*C_7H_7NH.HgCl$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Eingiessen von überschüssigem Benzylamin in eine wässerige Sublimatlösung; man wäscht den Niederschlag mit Kalilauge von $^1/_4$% (PESCI, *G.* **26** II, 59; ANDRÉ, *B.* **24** Ref., 552). Wird von $KJ, NH_4Br, Na_2S_2O_3$ zerlegt: $C_7H_7.NH.HgCl + 2KJ + H_2O = C_7H_7.NH_2 + HgJ_2 + KCl + KOH$. — Trägt man in eine siedende 4%ige Sublimatlösung Benzylamin bis zur bleibenden Trübung ein, so krystallisirt aus der filtrirten Lösung das Salz $C_7H_7.NH.HgCl + C_7H_7.NH_2.HCl + HgCl_2$ in perlmutterglänzenden Täfelchen, die in der Hitze sich zersetzen, ohne zu schmelzen und in den Lösungsmitteln unlöslich sind. H_2S oder KJ scheiden daraus Benzylamin ab. — $*C_7H_9N.HBr$. Schmelzp.: 206° (BISCHOFF, *B.* **30**, 3170). — $C_7H_7.NH.Hg.NO_3 + C_7H_7.NH_2.HNO_3$. Glänzende Tafeln, erhalten durch Erwärmen von Benzylamin mit einer wässerigen Lösung von $Hg(NO_3)_2$ (P.). — $(C_7H_7.NH.Hg)_2SO_4$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen des Acetats $C_7H_7.NH.Hg.C_2H_3O_2 + C_7H_7.NH_2.C_2H_4O_2$ (s. u.) mit Na_2SO_4 (P.). Zersetzt sich in der Hitze ohne zu schmelzen. Baryt scheidet daraus die freie, starke, alkalische Base $C_7H_7.NH.Hg.OH$ ab; dieselbe absorbirt begierig CO_2. — Beim Kochen von Benzylamin mit einer wässerigen Lösung von $HgSO_4$ fällt das amorphe unlösliche Salz $(C_7H_7.NH.Hg)_2SO_4 + (C_7H_7.NH_2)_2H_2SO_4$ aus. — Sulfamidsaures Benzylamin $C_7H_9N.OH.SO_2.NH_2$. Blätter. Schmelzp.: 121° (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 872). Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. — $C_7H_9N.H_3PO_4$. Nadeln (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262). — $(C_7H_9N)_3.H_3PO_4$. Weisse Krystalle, beim Kochen mit Wasser in $C_7H_9N.H_3PO_4$ übergehend (R., SCH.) — Acetat $C_7H_7.NH.Hg.C_2H_3O_2 + C_7H_7.NH_2.C_2H_4O_2$. *B.* Aus Quecksilberoxydacetat und Benzylamin (P.). Glänzende Täfelchen aus heissem Alkohol. — Carbonat $(C_7H_9N)_2.H_2CO_3$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 104° (BISCHOFF, *B.* **30**, 3172). — Bioxalat $C_7H_9N.C_2H_2O_4 + H_2O$ (bei 50°). Dicke Prismen. Wenig löslich in Wasser (HOLLEMAN, *R.* **13**, 411). Schmelzp.: 175°. Zerfällt bei 190° in Dibenzyloxamid (Hptw. Bd. II, S. 529) und Benzylformamid (S. 294). — Saures, traubensaures Benzylamin. Schmelzp.: 178° (WENDE, *B.* **29**, 2720).

Benzylaminhydrat $C_7H_9N + H_2O$. Flüssigkeit. $D^{13,9}$: 0,991 (HENRY, *B.* **27** Ref., 579).

Verbindung mit Oxalessigester $C_8H_{12}O_5.C_7H_9N$. *B.* Durch Vereinigung von Oxalessigester und Benzylamin in eiskalter ätherischer Lösung (W. WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 362). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 88°. Zersetzt sich beim Stehen in ätherischer Lösung unter Bildung von Dibenzyloxamid (Hptw. Bd. II, S. 529) beim Kochen in alkoholischer Lösung unter Bildung einer bei 164° schmelzenden Verbindung $C_{16}H_{18}O_3N_2$.

S. 514, Z. 34 v. o. statt: „Berg, 26 [3], 188", lies: „Berg, B. ***26*** *Ref., 188; A. ch.* [7] ***3****, 328".*

*Nitrobenzylamin $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH_2$ (*S. 514—515*). a) ****o-Nitroderivat*** (*S. 514—515*). — Pikrat $C_7H_8O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Schwer löslich. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 206—208° (GABRIEL, JANSEN, *B.* **24**, 3092).

Nitrobenzylnitramin $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.NO_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1533 und Spl. dazu.*

*Alkylderivate des Benzylamins (*S. 515—523*). Methylbenzylnitramin $C_6H_5.CH_2.N(CH_3).NO_2$ *sowie Nitroderivate desselben s. Hptw. Bd. IV, S. 1532—1533 und Spl. dazu.*

Methyl-p-Nitrobenzylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.CH_3$. *B.* Entsteht neben Bis-p-nitrobenzyl-Methylamin bei 2-stdg. Erhitzen auf 115° von 6 g p-Nitrobenzylchlorid, gelöst in Alkohol, mit 10 g Methylaminlösung von 33% (PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 62). — Gelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_8H_{10}O_2N_2.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 219°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{10}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Gelbrothe Täfelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 220°. — Oxalat $C_8H_{10}O_2N_2.C_2H_2O_4$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 188°. Leicht löslich in heissem Wasser.

*__Dimethylbenzylamin__ $C_9H_{13}N = C_6H_5.CH_2.N(CH_3)_2$ (*S. 515*). *B.* Durch elektrolytische Reduction von Dimethylbenzamid in schwefelsaurer Lösung (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 72). — Kp_{749}: 180—181° (Faden i. D.). Ziemlich leicht löslich in kaltem, weit schwerer in heissem Wasser, leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leitfähigkeit: GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 113.

p-Nitrodimethylbenzylamin $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Nitrobenzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Dimethylamin, gelöst in Alkohol, auf 100° (FRIEDLÄNDER, MOSCZYE, *B.* **28**, 1141). — Hellgelbes Oel; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

p-Nitrobenzyltrimethylammoniumchlorid $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)_3Cl$. Nadeln. Aeusserst löslich in Wasser (Höchster Farbw., D.R.P. 87997. *Frdl.* **IV**, 69).

*__Chloräthylbenzylamin__ $C_9H_{12}NCl = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH_2Cl$ (*S. 515*). — $(C_9H_{12}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 180—184° unter Zersetzung (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2383).

Bromäthylbenzylamin $C_9H_{12}NBr = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH_2.Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° von 2 g Oxäthylbenzylamin (s. u.) mit 8 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (G., S., *B.* **29**, 2383). — Beim Kochen des Hydrobromids mit Kalilauge entstehen „Vinylbenzylamin" (S. 289) und Dibenzylpiperazin (S. 294). Mit KCNS entsteht rhodanwasserstoffsaurer N-Benzyläthylenpseudothioharnstoff (S. 298). — $C_9H_{12}BrN.HBr$. Lange, feine Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 190—191°. — Pikrat $C_9H_{12}NBr.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 147°.

Oxäthylbenzylamin $C_9H_{13}ON = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 25 g Natrium in das siedende Gemisch aus 17 g μ-Phenyloxazolin (Hptw. Bd. II, S. 1160) und ½ L. trockenem Fuselöl (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2382). Entsteht neben Dioxydiäthylbenzylamin (s. d.) aus Benzylamin und Aethylenoxyd (G., S., *B.* **29**, 2385). — Oel. Kp: gegen 280° unter theilweiser Zersetzung. Kp_{62}: 190°. Kp_{40}: 180—182°. Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{13}ON.HCl.AuCl_3$. Täfelchen. Schmelzp.: 105°. — Pikrat $C_9H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 135—136°.

Nitrosoderivat $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).C_2H_4.OH$. Oel (G., S.).

Aethyl-p-Nitrobenzylamin $C_9H_{12}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und Aethylamin (PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 64). — Gelbes, dickflüssiges Oel. — $C_9H_{12}O_2N_2.HCl$. Spiesse aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 226°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $(C_9H_{12}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. — Oxalat $C_9H_{12}O_2N_2.C_2H_2O_4$. Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 207°. Schwer löslich in Alkohol.

*__Diäthylbenzylamin__ $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5)_2$ (*S. 515*). Leitfähigkeit: GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 113.

Bis-Bromäthyl-Benzylamin $C_{11}H_{15}NBr_2 = C_6H_5.CH_2.N(CH_2.CH_2.Br)_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht neben bromwasserstoffsaurem Benzylmorpholin (s. u.) bei 7—8-stdg. Erhitzen auf 100° von 2 g Bisoxäthylbenzylamin (s. u.) mit 8 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2386). Man versetzt das eingedampfte Product mit kaltem Wasser, wobei das bromwasserstoffsaure Bisbromäthylbenzylamin ungelöst bleibt. — Oel. — $C_{11}H_{15}NBr_2.HBr + H_2O$. Kurze Prismen. Schmelzp.: 191°. Geschmolzen rothbraun. — Pikrat $C_{11}H_{15}NBr_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzpunkt: 138—139°.

Bis-Oxäthyl-Benzylamin $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_5.CH_2.N(CH_2.CH_2.OH)_2$. *B.* Man versetzt 20 g Benzylamin mit 10 g Aethylenoxyd, lässt 2—3 Tage stehen und erhitzt dann 3 Stunden lang auf 100° (G., S., *B.* **29**, 2385). Man fractionirt das Product im Vacuum. — Zähflüssiges Oel. Kp: gegen 225—225,5° (i. D.). Mischbar mit Wasser. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 100° entstehen bromwasserstoffsaures Bisbromäthylbenzylamin (s. o.) und Benzylmorpholin (s. u.).

*__Benzylmorpholin__ $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5.CH_2.N{<}{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}{>}O$ (*S. 515*). *B.* Das Hydrobromid entsteht neben bromwasserstoffsaurem Bisbromäthylbenzylamin bei 7—8-stdg. Erhitzen auf 100° von 2 g Bisoxäthylbenzylamin (s. o.) mit 8 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (G., S., *B.* **29**, 2386). Man versetzt das eingedampfte Product mit kaltem

Wasser, und dampft die filtrirte Lösung ein. — Oel. Kp: 260—261° (i. D.). Schwer löslich in Wasser. — *$C_{11}H_{15}ON.HCl$ (bei 100°). Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 244° bis 245° unter Gasentwickelung. — *$(C_{11}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Rhomboëder. Schmelzp.: 211° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{11}H_{15}ON.HCl\,AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 202—203° unter Aufschäumen. Schwer löslich. — $C_{11}H_{15}ON.HBr$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 234—235°. — Pikrat $C_{11}H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 184—185°.

Triäthyl-p-Nitrobenzylammoniumchlorid $C_{13}H_{21}O_2N_2Cl = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_5)_3Cl$. Derbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Höchster Farbw., D.R.P. 87997; *Frdl.* **IV**, 69).

β-Chlorpropylbenzylamin $C_{10}H_{14}NCl = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CHCl.CH_3$. *B.* Durch 8-tägiges Erhitzen von β-Oxypropylbenzylaminchlorhydrat (s. u.) mit 10 Thln. stärkster Salzsäure auf 100° während 8 Tage (Uedinck, *B.* **32**, 970). — $C_{10}H_{14}NCl.HCl$. Schüppchen aus Essigester. Schmelzp.: 158—159°. — Pikrat $C_{10}H_{14}NCl.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen aus Alkohol.

β-Brompropylbenzylamin $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CHBr.CH_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von β-Oxypropylbenzylaminbromhydrat (s. u.) mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (U., *B.* **32**, 971). — $C_{10}H_{14}NBr.HBr$. Schüppchen aus Wasser oder Alkohol. Schmelzpunkt: 170—171°. — Pikrat $C_{10}H_{14}NBr.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 125—126°.

β-Jodpropylbenzylamin $C_{10}H_{14}NJ = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CHJ.CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von β-Oxypropylbenzylaminjodhydrat (s. u.) mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° (U., *B.* **32**, 971). — $C_{10}H_{14}NJ.HJ$. Tafeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 168—169° nach vorhergehender Braunfärbung und Sinterung. — Pikrat $C_{10}H_{14}NJ.C_6H_3O_7N_3$. Tafeln aus 60%igem Alkohol. Schmelzp.: 111—112°.

β-Oxypropylbenzylamin $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch Reduction von β-Methyl-μ-Phenyloxazolin (Hptw. Bd. II, S. 1161) mit Natrium + Alkohol (U., *B.* **32**, 969). — Dickliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_7: 136—140°. Kp_{19}: 151—154°. $D^{17,5}{}_4$: 1,0145. Mässig löslich mit stark alkalischer Reaction in Wasser. Wird an der Luft durch Wasseranziehung zunächst dünnflüssig und geht allmählich in ein strahlig-krystallinisches Carbonat über. — $C_{10}H_{15}ON.HCl$. Tafeln aus Essigester. Schmelzp.: 119—120°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. — $(C_{10}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Tafeln aus wenig Wasser. Schmelzp.: 185° unter Zersetzung. — $C_{10}H_{15}ON.HAuCl_4$. Täfelchen. Schmelzp.: 114°. — $C_{10}H_{15}ON.HBr$. Täfelchen aus Essigester + Alkohol. Schmelzp.: 122°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}ON.HJ$. Schmelzp.: 118—119°. — Pikrat $C_{10}H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Tafeln. Schmelzpunkt: 127—128°.

Nitrosamin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).CH_2.CH(OH).CH_3$. Dunkelgelbes Oel (U., *B.* **32**, 970).

Propyl-p-Nitrobenzylamin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_3H_7$ (Paal, Sprenger, *B.* **30**, 65). — Dickes, gelbes, leicht lösliches Oel. — $C_{10}H_{14}O_2N_2.HCl$. Nadeln, aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $(C_{10}H_{14}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. Feine, gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 177°. — Oxalat $C_{10}H_{14}O_2N_2.C_2H_2O_4$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 228°.

Normalbutylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.NH.C_4H_9$. *B.* Aus dem Condensationsproduct, das aus Benzaldehyd und n-Butylamin entsteht, durch Natriumamalgam in Alkohol (Einhorn, Pfeiffer, *A.* **310**, 226). — Oel. Kp_{715}: 226—230°. Ist in schwefelsaurer Lösung gegen $KMnO_4$ beständig. Giebt ein öliges Nitrosoderivat. — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 241°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Grüngelbliche Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 155°. — Platinsalz. Rothbraunes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 90°.

Secundärbutylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.NH.CH(CH_3).CH_2.CH_3$. *B.* Analog dem Normalbutylbenzylamin (s. o.) (E., Pf., *A.* **310**, 227). — Oel. Kp: 218—225°. — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver aus Wasser. Schmelzp.: 185°.

***Isobutylbenzylamin** $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 516*). Salzsaures Salz. Nadeln. Schmelzp.: 175° (E., Pf., *A.* **310**, 225). — Golddoppelsalz. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 190° (E., Pf.).

Tertiärbutylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.NH.C(CH_3)_3$. *B.* In geringer Menge aus Tertiärbutyljodid und Benzylamin (E., Pf., *A.* **310**, 228). — Oel. Die Nitrosoverbindung ist ölig. — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 228°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Essigester. — Goldsalz. Mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 225°. — Platinsalz. Rothbraun. Schmelzp.: 221°.

***Isoamylbenzylamin** $C_{12}H_{19}N = C_6H_5.CH_2.NH.C_5H_{11}$ (*S. 516*). *B.* Aus Phenyl-Isoamylaminoessigsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1324) durch trockene Destillation (EINHORN, PFEIFFER, *A.* **310**, 221). — Oel. Kp_{720}: 236—239°. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 253°. Schwer löslich in Wasser. — *$(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 203°. — $C_{12}H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 190°.

Isoamyl-p-Nitrobenzylamin $C_{12}H_{18}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_5H_{11}$. Dickes, gelbes Oel (PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 66). — $C_{12}H_{18}O_2N_2.HCl$. Durchsichtige Prismen aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 204°. — $(C_{12}H_{18}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. Orange Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 206°. — Oxalat $C_{12}H_{18}O_2N_2.C_2H_2O_4$ Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 223°. — Pikrat $C_{12}H_{18}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln Schmelzp.: 144°.

Vinylbenzylamin oder Benzyldimethylenimin(?) $C_9H_{11}N = C_6H_5.CH_2.NH.CH:CH_2$ bezw. $C_6H_5.CH_2.N\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Entsteht neben Dibenzylpiperazin (S. 294) beim Destilliren von bromwasserstoffsaurem Bromäthylbenzylamin (S. 287) mit überschüssiger Kalilauge (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2384). — Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure zu Bromäthylbenzylamin.

Allylbenzylamin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Durch Eintropfen von Allylamin (Spl. Bd. I, S. 617) in eine ätherische Lösung von Benzylnitrosoacetamid (S. 295) neben anderen Producten (PAAL, APITZSCH, *B.* **32**, 80). — Flüssig. Kp: 205° bis 208°. Riecht basisch.

Allyl-p-Nitrobenzylamin $C_{10}H_{12}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_3H_5$ (P., SPRENGER, *B.* **30**, 68). Gelbes Oel. — $C_{10}H_{12}O_2N_2.HCl$. Flache Nadeln aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 226°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{12}O_2N_2)_2.H_2PtCl_6$. Rothgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 174°. — Oxalat $C_{10}H_{12}O_2N_2.C_2H_2O_4$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 224°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{12}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Alkohol.

Iso(?)-Allylbenzylamin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5.CH_2.NH.CH:CH.CH_3$ (?). *B.* Durch Einwirkung von Kalilauge auf β-Brompropylbenzylaminbromhydrat (S. 288) neben Dimethyldibenzylpiperazin (Spl. zu Bd. IV, S. 483) und β-Oxypropylbenzylamin (S. 288) (UEDINCK, *B.* **32**, 972). — Aromatisch riechendes Oel. Geht beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 100° in β-Brompropylbenzylaminbromhydrat über.

Menthennitrolbenzylamin $C_{17}H_{26}O_2N = C_{10}H_{18}(NO).NH.C_7H_7$. Schmelzp.: 105,5° bis 106,5° (RICHTMANN, KREMERS, *Am.* **18**, 769). — Optisch inactiv.

***Phenylbenzylamin, Benzylanilin** $C_{13}H_{13}N = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$ (*S. 516*). *B.* Bei der Einwirkung von Nitrosobenzoylbenzylamin (s. Spl. zu Bd. II, S. 1165) auf Anilin, neben anderen Verbindungen (APITZSCH, *B.* **33**, 3521). — Kp: 298—300° (O. FISCHER, *A.* **241**, 330). D^{25}_{25}: 1,0647. D^{15}_{15}: 1,0698. Magnet. Drehungsvermögen: 31,26 bei 19,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1245). Liefert bei der Destillation durch ein rothglühendes Rohr Phenanthridin (Hptw. Bd. IV, S. 407) und Acridin (Hptw. Bd. IV, S. 405) neben einer primären Base (vielleicht p-Aminodiphenylmethan) (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 414). Liefert bei der Einwirkung von Allylbromid Dibenzylanilin (S. 293), neben nur wenig Allylbenzylanilin (S. 291) (WEDEKIND, *B.* **32**, 521). Umsetzung mit α-Bromfettsäure-Estern und -Bromiden: BISCHOFF, *B.* **31**, 2672. Benzylanilin bildet complexe Quecksilberverbindungen, welche den zweiwerthigen Kern $\left(Hg\!<\!\begin{smallmatrix}C_6H_4.NH.C_7H_7\\ Hg\\ C_6H_4.NH.C_7H_7\end{smallmatrix}\right)''$ p-Mercuriodiphenylendibenzylmercuriodiammonium enthalten (PRUSSIA, *G.* **27** I, 14). — $C_{13}H_{13}N.HBr$. Grosse Krystalle, welche sich bei 193° zersetzen (BISCHOFF, *B.* **31**, 2676).

o-Chlorbenzylanilin $C_{13}H_{12}NCl = C_6H_4Cl.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von o-Chlorbenzylidenanilin (Spl. zu Bd. III, S. 29) in absolut-alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgams (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 118). — Schwach olivgrün gefärbtes, dickes Oel. — Chlorhydrat. Glänzende Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzpunkt unscharf bei 186—187°.

Nitrosamin $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl.CH_2.N(NO).C_6H_5$. Hell strohgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 53,5—54° (B., M., *A.* **313**, 119). Wird beim Kochen (1½ Stunde) mit verdünnter Natronlauge nicht merkbar angegriffen.

Nitrophenylbenzylamin** $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 517*). c) ****p-Derivat (*S. 517*). *B.* Aus p-Chlornitrobenzol (S. 50) und Benzylamin bei 180° (v. PECHMANN, TICHWINSKY, *A.* **290**, 294). — Schmelzp.: 147°.

S. 517, Z. 10 v. o. statt: „$C_{13}H_{10}N_3O_3$“ *lies:* „$C_{13}H_{11}O_3N_3$“.

*Phenylnitrobenzylamin, Nitrobenzylaniline $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_5$ (*S. 517*). Das Ortho- und Para-Nitrobenzylanilin wird zweckmässig direct aus dem durch unvollständige Chlorirung oder Bromirung des entsprechenden Nitrotoluols in der Siedehitze erhältlichen Gemisch von Nitrobenzylhaloid und unverändertem Nitrotoluol durch Einwirkung von Anilin gewonnen (Höchster Farbw., D.R.P. 97847; *C.* **1898** II, 696). Die o- und p-Verbindung gehen durch Einwirkung von Schwefelalkalien in Amidobenzylidenaniline (Spl. zu Bd. III, S. 30) über: $2NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5 + Na_2S = Na_2SO_4 + 2NH_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$ (Höchster Farbw., D.R.P. 99542; *C.* **1899** I, 238).

a) ****o-Nitroderivat*** (*S. 517*). *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) mit Anilin auf 100° (Paal, D.R.P. 51712; *Frdl.* II, 125).

Nitrosamin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.N(NO).C_6H_5$. *B.* Aus o-Nitrobenzylanilin mit $NaNO_2 + HCl$ (Busch, *B.* **27**, 2899) oder in essigsaurer Lösung beim Einleiten nitroser Gase (Bamberger, Müller, *A.* **313**, 120). — Glasglänzende Prismen aus Aether. Schmelzp.: 84° (Busch), 80,5—81° (Bamb., M.). Schwer löslich in Ligroïn. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung entsteht p-Nitrosophenyl-o-Nitrobenzylamin (S. 291). Liefert mit Zinn + Salzsäure Phenylindazol (Hptw. Bd. IV, S. 866). Mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht o-Aminobenzylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 625). Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht o-Aminobenzylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1129). Wässerige Aetzlauge greift das Nitrosamin nur äusserst langsam an, dabei entsteht kein (oder doch nur sehr wenig) Isodiazosalz.

b) ****p-Derivat*** (*S. 517*). *B.* Entsteht neben Bis-p-nitrobenzylanilin bei 5—6-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in conc. alkoholischer Lösung (Paal, Sprenger, *B.* **30**, 69; vgl. {Strakosch, *B.* **6**, 1062}). Man trennt die beiden Verbindungen durch Alkohol, in welchem Bis-p-nitrobenzylanilin schwer löslich ist. — Orangefarbene Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 72°. Liefert durch Einwirkung auf die Halogensalze aromatischer Amine in Gegenwart von Eisenchlorür bei 120—140° Farbstoffe der Rosanilingruppe (Baum, D.R.P. 41929; *Frdl.* I, 50). Durch Behandlung mit Aetzalkalien in der Wärme entsteht Azoxybenzylidenanilin (Spl. zu Bd. IV, S. 1345) (Höchster Farbw., D.R.P. 111384; *C.* **1900** II, 612).

Nitrosamin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.N(NO).C_6H_5$. Strohgelbe Blättchen oder Nädelchen. Schmelzp.: 75,5—76° (Bamberger, Müller, *A.* **313**, 122).

c) ***m-Nitroderivat.*** *B.* Beim Erhitzen von m-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.-Gew.) (Hptw. Bd. II, S. 94) mit Anilin (2 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung (Purgotti, Monti, *G.* **30** II, 256). — Aus Alkohol orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 84,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — $C_{13}H_{12}O_2N_2.HCl$. Blättchen oder Schuppen, bei 100—120° sich zersetzend.

*Dinitro-Phenylbenzylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3$ (*S. 517*). b) ****o-Nitrophenyl-p-Nitrobenzylamin*** $NO_2^4.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2^2$ (*S. 517*). *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) und o-Nitranilin (S. 142) durch 10-stdg. Kochen in conc. alkoholischer Lösung oder 1—2-stdg. Erhitzen mit calcinirter Soda auf 130—140° (Paal, Benker, *B.* **32**, 1254). — Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Eisessig. Bleibt bei andauernder Einwirkung von Ameisensäure oder Essigsäureanhydrid unverändert.

c) ***o-Nitrophenyl-o-Nitrobenzylamin*** $NO_2^2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2^2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) mit o-Nitroanilin (S. 142), Alkohol und Na_2CO_3 (Kromschröder, *J. pr.* [2] **54**, 265). — Goldglänzende Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 137°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

d) ***p-Nitrophenyl-o-Nitrobenzylamin*** $NO_2^2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2^4$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. p-Nitranilin (S. 143) und Alkohol (Poller, *J. pr.* [2] **54**, 271). — Bronzeglänzende Blätter aus Eisessig. Schmelzp.: 202°.

e) ***m-Nitrophenyl-p-Nitrobenzylamin*** $NO_2^4.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2^3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid und m-Nitranilin (S. 143) auf 130—140° in Gegenwart von entwässerter Soda, neben Bis-p-Nitrobenzyl-m-Nitranilin (Paal, Benker, *B.* **32**, 1255). — Braunrothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 151°.

f) ***p-Nitrophenyl-p-Nitrobenzylamin*** $NO_2^4.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2^4$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und p-Nitranilin bei 140—145° (P., B., *B.* **32**, 1256). — Nadeln. Schmelzp.: 192°.

*Chlornitro-Phenylbenzylamin $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$ (*S. 517*). a) ****p-Chlorphenyl-o-Nitrobenzylamin*** $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4Cl$ (*S. 517*). Bei der Reduction entstehen o-Aminobenzyl-p-Chloranilin (Hptw. Bd. IV, S. 626) und p-Chlorphenylindazol (Hptw. Bd. IV, S. 866). — $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl.HCl$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 170—172° (Busch, Volkening, *J. pr.* [2] **52**, 380). — $2C_{13}H_{11}O_2N_2Cl.H_2SO_4$. Nadeln aus Alkohol.

Nitrosamin $C_{13}H_{10}O_3N_3Cl = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_4Cl$. Gelbe Prismen aus Aether. Schmelzp.: 100° (B., V., *J. pr.* [2] **52**, 387).

c) ***o-Chlorphenyl-o-Nitrobenzylamin*** $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus

o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) und o-Chloranilin (S. 140) (B., BRUNNER, *J. pr.* [2] **52**, 374). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$. HCl. Feine Nadeln. Schmelzp.: 172°.

d) ***m-Chlorphenyl-o-Nitrobenzylamin*** $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus o-Nitrobenzylchlorid und m-Chloranilin (S. 140) (B., FRANCIS, *J. pr.* [2] **52**, 377). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroïn. Bei der Reduction mit Zink und Eisessig entstehen o-Aminobenzyl-m-Chloranilin (Hptw. Bd. IV, S. 626) und m-Chlorphenylindazol (Hptw. Bd. IV, S. 866).

p-Bromphenyl-o-Nitrobenzylnitrosamin $C_{13}H_{10}O_3N_3Br = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_4Br$. *B.* Aus o-Nitrobenzyl-p-Bromanilin (Hptw. Bd. II, S. 517) und salpetriger Säure (B., HEINEN, *J. pr.* [2] **52**, 394). — Mikroskopische Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

p-Nitrosophenyl-o-Nitrobenzylamin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO$. *B.* Bei Einleiten von trocknem Salzsäuregas in Phenyl-o-Nitrobenzylnitrosamin (S. 290), gelöst in absolutem Aether (B., *B.* **27**, 2899). — Stahlblaue Nadeln. Schmelzp.: 165—167°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Aether.

* **Methylphenylbenzylamin** $C_{14}H_{15}N = C_6H_5.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$ (*S. 517*). *B.* Durch $2^1/_2$-stdg. Erwärmen von Methylanilin (S. 145) mit Benzylchlorid (S. 26) (WEDEKIND, *B.* **32**, 519). — Kp_{60}: ca. 210°.

Methyl-Phenyl-o-Nitrobenzylamin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Bei 18—20-stdg. Kochen von o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) mit überschüssigem aa-Methylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 657) in conc. alkoholischer Lösung (PAAL, FRITZ, *B.* **28**, 932). Aus o-Nitrobenzylchlorid und überschüssigem Methylanilin (S. 145) (P., F.). — Leuchtend rothe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 72°. Destillirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Dimethyl-Phenyl-p-Nitrobenzylammoniumchlorid $C_{15}H_{17}O_2N_2Cl = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(C_6H_5)(CH_3)_2.Cl$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) und Dimethylanilin (S. 148) bei längerem Stehen in der Kälte (WEDEKIND, GONSWA, *A.* **307**, 287; W., *B.* **32**, 516). — Vierseitige Tafeln (aus Alkohol), monoklin (FOCK). Schmelzp.: 118—120°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether und Ligroïn.

***Aethylbenzylanilin** $C_{15}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5).C_6H_5$ (*S. 518*). Verwendung für Triphenylmethan-Farbstoffe: GEIGY & Co., D.R.P. 59811; *Frdl.* **III**, 115.

Allylbenzylanilin $C_{16}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.N(C_3H_5).C_6H_5$. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von Allylanilin (S. 155) mit Benzylchlorid (S. 26) auf 100°, neben viel Dibenzylanilin (WEDEKIND, *B.* **32**, 521). — Schwer bewegliches Oel von eigenthümlichem Geruch. Kp_{42}: 215—225°. — $C_{16}H_{17}N.HCl$. Blättchen aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 220—221°. Unlöslich in Aether und Ligroïn.

Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}ON = (CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)(C_7H_7)N.OH$. a) *α-Modification.* *B.* Das Jodid entsteht aus Methylphenylbenzylamin (s. o.) und Allyljodid (Spl. Bd. I, S. 56) oder aus Methylallylanilin (S. 155) und Benzyljodid (Hptw. Bd. II, S. 75), das Bromid in analoger Weise (W., *B.* **32**, 519, 525). — Lässt sich durch Umkrystallisation des rechtscamphersulfonsauren Salzes aus Aceton in zwei active Modificationen mit entgegengesetztem Drehungsvermögen spalten (POPE, PEACHEY, *C. r.* **129**, 767, *Soc.* **75**, 1127).

Inactive Salze. Chlorid $C_{17}H_{20}NCl$. *B.* Durch Behandlung des α-Jodids mit Ag_2O und Eindampfen der mit Salzsäure übersättigten Lösung des Hydroxyds bei 50—60° unter stark vermindertem Druck (WEDEKIND, *B.* **32**, 3563). — Rhombische Spiesse (FOCK) aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 152—154°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, sonst leicht löslich. Die elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösung nimmt beim Kochen stark zu; die Flüssigkeit reagirt sauer und trübt sich, wahrscheinlich in Folge partiellen Zerfalls des Salzes in Methylallylanilin, Benzylalkohol und Salzsäure. — $(C_{17}H_{20}NCl)_2PtCl_4$. Gelblich weisser Niederschlag, bezw. Nädelchen aus sehr viel Wasser. — Au-Salz. Gelbe Nädelchen aus viel Wasser. Schmelzp.: 90—94°. — Bromid $C_{17}H_{20}NBr$. Prismatische Krystalle des rhombischen Systems (FOCK). Schmelzp.: 161—163° unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol. Die siedende wässerige Lösung riecht nach Benzylbromid (W.). — Jodid $C_{17}H_{20}NJ$. Rhombische (FOCK) Spiesse aus 50%igem Alkohol. Federförmige Aggregate aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 140—142°. Schwer löslich in $CHCl_3$, Ligroïn, Aether und Aceton (W.).

Rechtsdrehende Salze, d-Salze. Bromid $C_{17}H_{20}NBr$. *B.* Aus dem d-camphersulfosaurem Salz und KBr: (POPE, PEACHEY, *Soc.* **75**, 1129). Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 147—149°. $[\alpha]_D$: + 68,6° (0,1454 g in 15 ccm Alkohol). — Jodid $C_{17}H_{20}NJ$. Rhombische Krystalle aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 145—147°. $[\alpha]_D$: + 52,5° (in Aceton + Methylalkohol: 0,1445 g in 15 ccm). — d-Camphersulfonat $C_{17}H_{20}N.SO_3.C_{10}H_{15}O$. *Darst.* Das Jodid der inactiven Base wird mit dem Silbersalz der d-Campher-

sulfonsäure (Spl. zu Bd. III, S. 498) in Aceton-Essigester-Lösung gekocht und das so erhaltene Salz aus Aceton in Fractionen krystallisirt. Farblose Platten. Schmelzp.: 169° bis 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. $[\alpha]_D$: + 44,4° (0,5256 g in 25 ccm Wasser).

Linksdrehende Salze, l-Salze. Bromid $C_{17}H_{20}NBr$. $[\alpha]_D$: — 67,3° (0,2240 g in 15 ccm Alkohol) (P., P.). — Jodid $C_{17}H_{20}NJ$. Krystalle aus 50%igem Alkohol. $[\alpha]_D$: — 51,4° (in Aceton + Methylalkohol: 0,3105 g in 15 ccm) (P., P.). — d-Camphersulfonat. *Darst.* Aus den Mutterlaugen der d-Modification; der Rückstand wird aus Essigester und wenig Aceton umkrystallisirt. Krystallinisches Pulver. $[\alpha]_D$: — 18,6° (0,4295 g in 25 ccm Wasser).

b) ***β-Modification.*** *B.* Das Jodid entsteht aus Allylbenzylanilin (S. 291) und Methyljodid, das Bromid in analoger Weise (WEDEKIND, *B.* **32**, 522, 3565). — Chlorid $C_{17}H_{20}NCl$. *B.* Aus dem β-Jodid mittels Ag_2O und Eindampfen der mit Salzsäure übersättigten Lösung im Vacuum (W., *B.* **32**, 3566). Monokline (FOCK) Prismen aus Alkohol + Aether. Schmelzpunkt: 113—116° unter Zersetzung. — Pt-Salz. Bräunlichgelbe Nadeln aus Wasser. Zersetzungsp.: 198—199° unter Grünfärbung. — Au-Salz. Goldgelbe Nadeln aus viel Wasser, die von 102° sintern, bei 105—107° schmelzen und sich gegen 180° unter Grünfärbung zersetzen. — Bromid $C_{17}H_{20}NBr$. Monokline, wahrscheinlich hemiëdrische Tafeln (FOCK) aus wenig Wasser oder Chloroform + Aceton. Schmelzp.: 105—107° unter Zersetzung. — Jodid $C_{17}H_{20}NJ$. Rhombische (FOCK) Prismen aus Wasser oder 50%igem Alkohol, krystallographisch verschieden von der α-Verbindung. Schmelzp.: 158—159° unter Zersetzung. Specifisch schwerer, als die α-Verbindung.

*Benzyltoluidin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 518*). b) ****p-Derivat*** (*S. 518*). *B.* Bei der Einwirkung von Nitrosobenzoylbenzylamin (Spl. zu Bd. II, S. 1165) auf p-Toluidin (S. 262), neben anderen Verbindungen (APITZSCH, *B.* **33**, 3524). Durch Einwirkung von Benzylchlorid (S. 26) auf p-Toluidin (A.).

*Benzyl-p-Nitrosotoluidin $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_3(NO).CH_3$ (*S. 518*). a) ****o-Toluidinderivat*** (*S. 518*). Verwendung für Phenazinfarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 90565; *Frdl.* **IV**, 379.

*Nitrobenzyl-o-Toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 518*). a) ****o-Nitroderivat*** (*S. 518*). Bei der Reduction mit Zinkstaub + Essigsäure entstehen o-Aminobenzyl-o-Toluidin (Hptw. Bd. IV, S. 627), o-Tolylindazol (Hptw. Bd. IV, S. 867) und o-Azobenzyl-o-Toluidin (Hptw. Bd. IV, S. 1385).

Nitrosamin $C_{14}H_{13}O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_4.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 64—65° (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 276).

c) ***m-Nitrobenzyl-o-Toluidin.*** *B.* Analog dem m-Nitrobenzylanilin (S. 290) (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 258). — Aus siedendem Alkohol leicht gelb gefärbte Schuppen Schmelzp.: 62°.

m-Nitrobenzyl-m-Toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 67° (P., M., *G.* **30** II, 259).

*Nitrobenzyl-p-Toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 518*). a) ****o-Nitroderivat*** (*S. 518*). Nitrosamin $C_{14}H_{13}O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_4.CH_3$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 80° (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 271). — Schwer löslich in Ligroïn.

S. 518, Z. 16 v. u. statt: „Siehe p-Nitrobenzoë-p-Toluid" lies: „Siehe S. 1236, Z. 21 v. u.".

*Dibenzylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5.CH_2)NH$ (*S. 518—519*). *B.* Aus Benzalazin (Hptw: Bd. III, S. 38) durch Zinkstaub und Eisessig (CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 99). — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218. Kp_{250}: 269° (i. D.). D^4_4: 1,0415. D^{15}_{15}: 1,0336. D^{25}_{25}: 1,0281. Magnetisches Drehungsvermögen: 25,87 bei 15,6° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1245). — *$C_{14}H_{15}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 255,5°.

S. 519, Z. 4 v. u. statt: „Siedep.: 300°" lies: „Siedep.: oberhalb 300°".
S. 519, Z. 19 v. o. hinter „Alkohol" schalte ein: „von 93%".
S. 519, Z. 19 v. o. statt: „B. 26 [2] 189" lies: „A. ch. [7] 3, 330".

*Nitrosamin $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_7H_7)_2N.NO$ (*S. 519, Z. 20 v. o.*). Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol entsteht Benzyliden-aa-Dibenzylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 812) neben Dibenzylamin (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2704).

o-Nitrodibenzylamin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 1 Thl. o-Nitrobenzylamin (S. 286) mit 4 Thln. Alkohol und ½ Mol.-Gew. Benzylchlorid (S. 26) (B., *J. pr.* [2] **51**, 258). — $C_{14}H_{14}O_2N_2.HCl$. Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 225°.

*Dinitrodibenzylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2NH$ (*S. 520*). a) ****o-Nitroderivat*** (*S. 520*). Schmelzp.: 102° (B., BIRK, LEHRMANN, *J. pr.* [2] **55**, 360). — *$C_{14}H_{13}O_4N_3.HCl$. Glänzende, weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 236° unter Zersetzung.

*Nitrosamin $C_{14}H_{12}O_5N_4 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.NO$ (*S. 520, Z. 11 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine salzsaure Lösung von a-Bis-o-nitrobenzylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 811) (B., W., *B.* **33**, 2706). — Schmelzp.: 126—127°. Liefert durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol Acetyl-a-Bis-o-aminobenzylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1131).

Methyldi-p-nitrodibenzylamin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.CH_3$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) und Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) (Paal, Sprenger, *B.* **30**, 63). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 104°. Nur schwach basisch.

Aethyldi-p-nitrodibenzylamin $C_{16}H_{17}O_4N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und Aethylamin (Spl. Bd. I, S. 600) (P., Sp., *B.* **30**, 64). — Gelbe Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 68°.

Propyldi-p-nitrodibenzylamin $C_{17}H_{19}O_4N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_3H_7$. Bräunlich-gelbe, tafelförmig geschichtete Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 77° (P., Sp.).

Isoamyldi-p-nitrobenzylamin $C_{19}H_{23}O_4N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_5H_{11}$. Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 57°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn (P., Sp., *B.* **30**, 67).

Allyldi-p-nitrodibenzylamin $C_{17}H_{17}O_4N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_3H_5$. Gelbliche Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 46°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn (P., Sp., *B.* **30**, 69).

*Phenyldibenzylamin, Dibenzylanilin $C_{20}H_{19}N = C_6H_5.N(CH_2.C_6H_5)_2$ (*S. 521*). *B.* Beim Erhitzen von Allylanilin (S. 155) mit Benzylchlorid (S. 26) auf 100°, neben Allylbenzylanilin (Wedekind, *B.* **32**, 521). Aus Benzylanilin (S. 289) und Allylbromid (Spl. Bd. I, S. 50), neben nur wenig Allylbenzylanilin (W.). Bei der Einwirkung von Brompropionsäureester auf Benzylanilin als Nebenproduct (Bischoff, *B.* **31**, 2674). — Prismen. Schmelzp.: 70°. Giebt bei der Oxydation unter Abspaltung von Benzaldehyd Benzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 29) (Höchster Farbw., D.R.P. 110173; *C.* **1900** II, 460).

2,4-Dinitrophenyldibenzylamin $C_{20}H_{17}O_4N_3 = (C_6H_5.CH_2)_2N.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* 10 g Dibenzylanilin (s. o.) werden in 100 g Eisessig gelöst, auf 30° erwärmt und 8 ccm Salpetersäure (D: 1,52) eingetragen (Pinnow, Wiskott, *B.* **32**, 913). — Prismen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 106°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol, schwer in Aether. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 2,4-Dinitranilin (S. 143).

Phenyldi-p-nitrodibenzylamin $C_{20}H_{17}O_4N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_6H_5$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) und Anilin (Paal, Sprenger, *B.* **30**, 69). — Grünlich-gelbe, gerippte Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 169°. Sehr wenig löslich. Nicht basisch.

m-Nitrophenyldi-p-nitrodibenzylamin $C_{20}H_{16}O_6N_4 = (NO_2^4.C_6H_4.CH_2)_2N.C_6H_4.NO_2^3$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des m-Nitrophenyl-p-Nitrobenzylamins (S. 290) (Paal, Benker, *B.* **32**, 1256). — Braunrothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 235°.

Dibenzyl-m-Toluidin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5.CH_2)_2N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Man versetzt ein heisses Gemisch von m-Toluidin (S. 259) und conc. Sodalösung mit überschüssigem Benzylchlorid (S. 26) (Höchster Farbw., D.R.P. 115653; *C.* **1900** II, 1190). — Verwendung für Triphenylmethanfarbstoffe: H. F.

*Bisnitrobenzyl-p-Toluidin $C_{21}H_{19}O_4N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_6H_4.CH_3$ (*S. 521*). c) ***m-Nitroderivat.*** *B.* Beim 3—4-stdg. Kochen der alkoholischen Lösungen von m-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.-Gew.) (Hptw. Bd. II, S. 94) und von p-Toluidin (2 Mol.-Gew.) (S. 262) (Purgotti, Monti, *G.* **30** II, 260). — Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp.: 86°. Sehr leicht löslich in Ligroïn, sehr wenig in kaltem Alkohol, ziemlich in Aether.

*Tribenzylamin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5.CH_2)_3N$ (*S. 521—522*). Verhalten gegen Alkyljodide vgl.: Wedekind, *B.* **32**, 512. — Pikrat $(C_7H_7)_3N.C_6H_3O_7N_3$. Trikline (Fock, *A.* **257**, 231) Prismen. Löslich in 900—1000 Thln. Alkohol (von 90%) bei 17° (Behrend, Leuchs, *A.* **257**, 229).

o-Nitrotribenzylamin $C_{21}H_{20}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzylchlorid (S. 26) und o-Nitrobenzylamin (S. 286) (Busch, *J. pr.* [2] **51**, 257). — Schwefelgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{20}O_2N_2.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 190°. — $(C_{21}H_{20}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Alkohol.

S. 523, Z. 17 v. o. statt: „Isopropylbenzylaminjodid" lies: „Isopropyltribenzylaminjodid".

Monobenzyläthylendiamin $C_9H_{14}N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von symmetrischem Dibenzolsulfonyldibenzyläthylendiamin (S. 301) mit conc. Salzsäure auf 170—180° (neben symmetrischem Dibenzyläthylendiamin) (Bleier, *B.* **32**, 1829). — Flüssig. Kp_{20}: 162—165°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Färbt sich an der Luft bald gelb. — $C_9H_{14}N_2.2HCl$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 253°. — $C_9H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Nadeln aus viel Wasser. Zersetzt sich oberhalb 230°. — $C_9H_{14}N_2.2HCl.2HgCl_2$. Glänzende Blättchen. Schmilzt unscharf bei 263°, nachdem es sich schon vorher geschwärzt hat. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. —

Pikrat $C_9H_{14}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe, glänzende Blättchen aus absolutem Alkohol. Nadeln aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 222° unter Zersetzung.

Symmetrisches Dibenzyläthylendiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von symmetrischem Dibenzolsulfonyldibenzyläthylendiamin (S. 301) mit conc. Salzsäure auf 170—180° (neben Monobenzyläthylendiamin) (B., *B.* **32**, 1829). Durch Reduction von Dibenzylidenäthylendiamin $C_6H_5.CH:N.CH_2.CH_2.N:CH.C_6H_5$ (aus 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Aethylendiamin [Spl. Bd. I, S. 625]) (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 98031; *C.* **1898** II, 743). — Leichtflüssiges Oel vom Kp: 175—182°. Unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$. Pulver aus Alkohol, das bei 270° noch nicht schmilzt. Sehr wenig löslich in Wasser.

Diphenyldibenzyläthylendiamin $C_{28}H_{28}N_2 = (C_7H_7)(C_6H_5)N.CH_2.CH_2.N(C_6H_5)(C_7H_7)$. *B.* Aus Aethylendiphenyldiamin (S. 158) und Benzylchlorid (S. 26) (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 381). — Farblose Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 134—135°.

Dibenzylpiperazin $C_{18}H_{22}N_2 = C_6H_5.CH_2.N<\substack{C_2H_4\\C_2H_4}>N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben „Vinylbenzylamin" beim Kochen von bromwasserstoffsaurem Bromäthylbenzylamin (S. 287) mit überschüssiger Kalilauge (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2384). Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Piperazin (Spl. Bd. I, S. 628) mit 1 Thl. Benzylchlorid (S. 26) (G., S.). Aus Dibenzyläthylendiamin (s. o.) und Aethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 41) (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 98031; *C.* **1898** II, 748). Aus Aethylenbromid und Benzylamin bei 100° oder aus Piperazin + Benzylchlorid (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 380). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 91—92° (v. R.); 92° (G., St.). Löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroïn und CS_2, unlöslich in Wasser. Vereinigt sich mit nur 1 Molekül Halogenalkyl zu Ammoniumhaloïden. — Salze: Chlorhydrat. Tafelförmig. Schwer löslich in Wasser. — Bromhydrat. Nadeln. — Nitrat. Glitzernde Blättchen. — Sulfat. Sehr leicht löslich.

Jodmethylat $C_{19}H_{25}N_2J = C_6H_5.CH_2.N(CH_2.CH_2)_2N(CH_2.C_6H_5)(CH_3).J$. *B.* Aus Dibenzylpiperazin + Jodmethyl bei 100° (v. R., *C.* **1898** I, 381). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°.

Jodäthylat $C_{20}H_{27}N_2J$. Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 197°. Löslich in Alkohol, Chloroform und CS_2, sehr wenig in Aether, Aceton und Benzol (v. R., *C.* **1898** I, 381).

Jodpropylat $C_{21}H_{29}N_2J$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 260°. Schwer löslich in Alkohol (v. R., *C.* **1898** I, 381).

Bromisobutylat $C_{22}H_{31}N_2J$. Farblose Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 195—196° (v. R., *C.* **1898** I, 381).

Hexamethylentetraminchlorbenzylat (vgl. Spl. Bd. I, S. 642) $C_{13}H_{19}N_4Cl = C_6H_{12}N_4.C_6H_5.CH_2Cl$. Schmelzp.: gegen 192°. — $(C_6H_{12}N_4.C_7H_7Cl)_2PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (DELÉPINE, *Bl.* [3] **17**, 293).

Benzylbiguanid $C_9H_{13}N_5 = NH_2.C(:NH).NH.C(:NH).NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Benzylamin mit Dicyandiamid (Spl. Bd. I, S. 800) auf ca. 157° (BEUTEL, *A.* **310**, 347). — Rechtwinklige Plättchen. Schmelzp.: gegen 147°. Zieht selbst an trockener Luft leicht CO_2 an und zersetzt sich bei andauerndem Erhitzen auf 100°. — $C_9H_{13}N_5.HCl$. Tafeln. Schmelzp.: 197° (uncorr.). Zersetzt sich oberhalb 260°. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Aether und Benzol. Giebt selbst in sehr verdünnter Lösung mit Pikrinsäure einen gelben, krystallinischen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag. Die kalt gesättigte Lösung wird weder durch $PtCl_4$ noch durch K_2CrO_4 gefällt.

*Säurederivate des Benzylamins (*S. 523—531*). Benzylformamid $C_8H_9ON = HCO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen von saurem, oxalsaurem Benzylamin auf 185° (HOLLEMAN, *R.* **13**, 414). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 49°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenylbenzylharnstoffchlorid $C_{14}H_{12}ONCl = (C_7H_7)(C_6H_5)N.COCl$. *B.* Aus Benzylanilin (S. 289) und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in Chloroformlösung (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 13). — Krystalle aus Choroform.

*o-Nitrobenzylformanilid, Phenyl-o-Nitrobenzylformamid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = HCO.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_4.NO_2$ (*S. 523*). {(PAAL, BUSCH, *B.* **22**, 2683)} PAAL, D.R.P. 51712; *Frdl.* **II**, 125.

p-Nitrophenyl-o-Nitrobenzylformamid $C_{14}H_{11}O_5N_3 = NO_2^4.C_6H_4.N(CHO).CH_2.C_6H_4.(NO_2)^2$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 1 Thl. p-Nitrophenyl-o-Nitrobenzylamin (S. 290)

mit 8 Thln. Ameisensäure (POLLER, *J. pr.* [2] 54, 273). — Prismen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 155—156°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Mit Zinn + Salzsäure entsteht p-Aminophenyldihydrochinazolin (Hptw. Bd. IV, S. 873).

m-Nitrophenyl-p-Nitrobenzylformamid $C_{14}H_{11}O_5N_3 = NO_2^3.C_6H_4.N(CHO).CH_2.C_6H_4.NO_2^4$. Bräunliche Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 104° (PAAL, BENKER, *B.* 32, 1256).

p-Nitrophenyl-p-Nitrobenzylformamid $C_{14}H_{11}O_5N_3 = NO_2^4.C_6H_4.N(CHO).CH_2.C_6H_4.NO_2^4$. Hellgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 135° (P., B., *B.* 32, 1257).

***Benzylacetamid** $C_9H_{11}ON = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH_3$ (*S. 524*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* 23, 462.

o-Chlorbenzylacetamid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl.CH_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Acetylphendihydrotriazin (Hptw. Bd. IV, S. 629) mit conc. Salzsäure (BUSCH, *J. pr.* [2] 51, 279). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Benzylnitrosacetamid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).CO.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine conc. esssigsaure Lösung von Benzylacetamid (PAAL, LOWITSCH, *B.* 30, 879; P., APITZSCH, *B.* 32, 79). — Gelbes, bei niedriger Temperatur ziemlich beständiges Oel. Liefert bei der Einwirkung von Alkoholen in Gegenwart von K_2CO_3 unter anderen Producten Benzylalkyläther. Reagirt mit Aminen heftig unter Bildung von secundären Basen und anderen Körpern.

Nitrobenzylacetamid** $C_9H_{10}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_3O$ (*S. 524*). a) ****o-Nitroderivat (*S. 524*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* 23, 463.

c) ****p-Nitroderivat*** (*S. 524*). Kryoskopisches Verhalten: A., *Ph. Ch.* 23, 463.

Phenylbenzylacetamid, Benzylacetanilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5.CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Natriumacetanilid (Hptw. Bd. II, S. 361) mit überschüssigem Benzylchlorid (S. 26) (BLACHER, *B.* 28, 2354). — Oel. Kp_{40}: 230—240°. Unlöslich in Ligroïn.

Phenyl-m-Nitrobenzylacetamid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von m-Nitrobenzylanilin (S. 290) mit etwas überschüssigem Acetanhydrid im Rohr auf 130° (PURGOTTI, MONTI, *G.* 30 II, 257). — Gelbe Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 48°.

m-Nitrophenyl-p-Nitrobenzylacetamid $C_{15}H_{13}O_5N_3 = NO_2^4.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4.NO_2^3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 178° (PAAL, BENKER, *B.* 32, 1256).

p-Nitrophenyl-p-Nitrobenzylacetamid $C_{15}H_{13}O_5N_3 = NO_2^4.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4.NO_2^4$. Flache Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145° (P., B., *B.* 32, 1257).

Phenylbenzylaminoessigsäure, Phenylbenzylglycin $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylanilin (S. 289), Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) und Natriumacetat auf 150° (6 Stunden) (BISCHOFF, *B.* 31, 2675). — Nadelförmige Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 121—123°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und heissem Ligroïn. Zersetzt sich an der Luft unter Auftreten des Geruches nach Benzaldehyd.

α-Brompropionylbenzylamin $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CHBr.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 92° (BISCHOFF, *B.* 31, 3236).

α-Brompropionylbenzylanilin $C_{16}H_{16}ONBr = (C_7H_7)(C_6H_5)N.CO.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Benzylanilin (S. 289) und α-Brompropionylbromid (Spl. Bd. I, S. 174) in Aether- oder Benzol-Lösung (B., *B.* 31, 2676). — Rhombische (DOSS) Krystalle. Schmelzp.: 78°.

α-Benzylaminopropionsäureäthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5.CH_2.NH.CH(CH_3)CO_2.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 42,8 g Benzylamin mit 36,2 g α-Brompropionester (Spl. Bd. I, S. 173) 4 Stunden lang auf 120° (B., *B.* 30, 3171). — Oel von schwach ammoniakalischem Geruch. Kp: 265—275°.

α-Brombutyrylbenzylamin $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CHBr.CH_2.CH_3$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 74° (BISCHOFF, *B.* 31, 3236).

α-Brombutyrylbenzylanilin $C_{17}H_{18}ONBr = (C_7H_7)(C_6H_5)N.CO.CHBr.CH_2.CH_3$. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 50—54° (B., *B.* 31, 2676).

α-Benzylaminobuttersäureäthylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5.CH_2.NH.CH(C_2H_5)CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{765}: 275—285° (B., *B.* 30, 3171).

α-Bromisobutyrylbenzylamin $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CBr(CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol und Wasser. Schmelzp.: 72° (B., *B.* 31, 3236).

α-Bromisobutyrylbenzylanilin $C_{17}H_{18}ONBr = (C_7H_7)(C_6H_5)N.CO.CBr(CH_3)_2$. *B.* Oel (B., *B.* 31, 2677).

Benzylaminoisobuttersäureäthylester $C_{13}H_{19}O_2N$. *Darst.* Man erhitzt 21,4 g Benzylamin mit 19,5 g α-Bromisobuttersäureester 4 Stunden lang auf 120° (B., *B.* 30, 3171). — Kp: 270—290°. Scheint ein Gemisch der α- und β-Verbindung zu sein.

α-Bromisovalerylbenzylamin $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 98° (B., *B.* **31**, 3236).

α-Bromisovalerylbenzylanilin $C_{18}H_{20}ONBr = (C_7H_7)(C_6H_5)N.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 95—96°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Ligroïn sowie in Aether, Chloroform und CS_2 (B., *B.* **31**, 2677).

α-Benzylaminoisovaleriansäureäthylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5.CH_2.NH.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. Kp_{771}: 270—275°. Kp_{25}: 170—175° (B., *B.* **30**, 3171).

β-Benzylaminocrotonsäure $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3.C(NH.CH_2.C_6H_5):CH.CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{17}O_2N = C_{11}H_{12}NO_2.C_2H_5$. ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht neben dem β-Derivat beim Eintröpfeln von 32 g Benzylamin in die auf — 5° abgekühlte Lösung von 39 g Acetessigester in 100 g Aether (MÖHLAU, *B.* **27**, 3377). Man lässt einige Stunden lang stehen. — Prismen. Schmelzp.: 79—80°. Geschmacklos. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge in Benzylamin und Acetessigester. Geht beim Erhitzen auf 90° in den β-Ester über. Liefert beim Destilliren a,b-Dibenzylharnstoff (S. 297) u. s. w.

β-Derivat. *B.* Beim Erhitzen des α-Derivats auf 90° (M., *B.* **27**, 3378). Durch Vermischen von 32 g Benzylamin mit 39 g Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur (M.); man versetzt mit geglühter Pottasche und erwärmt kurze Zeit auf 100°. — Tafelförmige Prismen. Schmelzp.: 21—21,5°. Schmeckt süss und pfefferartig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Brechungsindices in Lösung: B., *Ph. Ch.* **22**, 373. Wandelt sich im Licht allmählich in den α-Ester um. Zerfällt beim Destilliren in a,b-Dibenzylharnstoff u. s. w. Wird von Salzsäure in Benzylamin und Acetessigester zerlegt.

Zur Constitution der beiden Isomeren $C_{13}H_{17}O_2N$: HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3003.

Benzylurethan $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH_2.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Benzylamin auf Nitrosoäthylurethan (Spl. Bd. I, S. 712) (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2644). Aus Benzylamin und Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) in Gegenwart von Natronlauge (HANTZSCH, *B.* **31**, 180; v. P.) — Blätter aus Ligroïn. Schmelzp.: 44° (v. P.), 48—49° (H.).

Nitrosobenzylurethan $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in gekühlte ätherische Benzylurethanlösung bis zur dauernden Grünfärbung (v. P., *B.* **31**, 2644). — Rothgelbes Oel; nicht unzersetzt destillirbar. Bei der Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge bilden sich unter lebhafter Stickstoffentwickelung Stilben (S. 117) und Benzylmethyläther (Hptw. Bd. II, S. 1048).

***p-Nitrobenzylcarbamidsäureäthylester, p-Nitrobenzylurethan** $C_{10}H_{12}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 525, Z. 29 v. u.*). *B.* Aus Benzylurethan durch wenig Salpetersäure oder aus p-Nitrobenzylamin (Hptw. Bd. II. S. 515), durch Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) (HANTZSCH, *B.* **31**, 180). — Schmelzp.: 118°.

p-Nitrobenzylnitrourethan $C_{10}H_{11}O_6N_3 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benzylurethan durch absolute Salpetersäure in der Kälte, Verdünnen mit Eiswasser Neutralisiren mit Na_2CO_3 und Extrahiren mit Aether (H., *B.* **31**, 180). — Die ätherische Lösung giebt mit Ammoniak ein krystallinisches Ammoniumsalz und dieses mit Säuren das p-Nitrobenzylnitramin (Hptw. Bd. IV, S. 1533).

Derivate des **Benzylcarbamidsäurechlorids** $C_6H_5.CH_2.NH.COCl$ *s. Hptw. Bd. II, S. 524 und Spl. Bd. II, S. 294.*

***Benzylcarbonimid** $C_8H_7ON = C_6H_5.CH_2:N.CO$ (*S. 525*). *B.* Entsteht bei der Oxydation von Benzylharnstoff (s. u.) mit Chromsäuregemisch in kleiner Menge (DE CONINCK, *C. r.* **128**, 365).

***Benzylharnstoff** $C_8H_{10}ON_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_5$ (*S. 525*). 100 ccm der Lösung in Wasser enthalten bei 45°: 1,71 g, in Aceton bei 23°: 3,10 g, in Aether bei 22,5°: 0,053 g und in Benzol bei 44,2°: 0,0547 g (WALKER, WOOD, *Soc.* **73**, 626). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch reine CO_2, Ammoniumsulfat und etwas Benzylcarbonimid (s. o.) (DE C., *C. r.* **128**, 365).

a,b-Aethylbenzylharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_2H_5.NH.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des entsprechenden Thioharnstoffes (Hptw. Bd. II, S. 527) mit $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **67**, 562). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 104—105°.

***a,b-Phenylbenzylharnstoff** $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.C_6H_5$ (*S. 526*). *B.* Aus acetylphenylessighydroxamsaurem Kalium (Spl. zu Bd. II, S. 1314) mit Anilin in siedendem Alkohol (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 203). *Die Bildung*: {Beim Kochen . . . . β-Benzaldoxim-N-Benzyläther . . . . (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2749)} *ist zu streichen*, vgl.: BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 28; B., *J. pr.* [2] **56**, 71.

a-Methyl-b,b-Phenylbenzylharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3.NH.CO.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 107,5—108,5° (DIXON, *Soc.* **67**, 563). Sehr leicht löslich in Alkohol.

a,a-Methylbenzyl-b-Phenylharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5.NH.CO.N(CH_3).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus der entsprechenden Thioverbindung (S. 298) durch Kochen der alkoholischen Lösung mit $AgNO_3$ (D., *Soc.* **75**, 374). — Nadeln. Schmelzp.: 134—135° (corr.). Leicht löslich in heissem Alkohol.

a-m-Nitrophenyl-a-p-Nitrobenzyl-b-Phenylharnstoff $C_{20}H_{16}O_5N_4 = C_6H_5.NH.CO.N(CH_2.C_6H_4.NO_2).C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von m-Nitrophenyl-p-Nitrobenzylamin (S. 290) und Phenyisocyanat (S. 183) mit etwas Benzol auf 115—120° (Paal, Benker, *B.* **32**, 1258). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn.

Dibenzylharnstoff** $C_{15}H_{16}ON_2$ (*S. 526*). a) ***a,b-Dibenzylharnstoff $CO(NH.CH_2.C_6H_5)_2$ (*S. 526*). *B.* Beim Kochen von Acetylphenylessighydroxamsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1314) mit Alkalien (Thiele, Pickard, *A.* **309**, 203).

a,b-Benzyltolylharnstoff** $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CO.NH.CH_2.C_6H_5$ (*S. 526*). b) ***o-Tolylderivat. *B.* Aus dem entsprechenden Thiocarbamid (Hptw. Bd. II, S. 528), gelöst in Alkohol, und $AgNO_3$ (Dixon, *Soc.* **67**, 562). — Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 188—188,5°.

c) ***m-Tolylderivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 158,5—159° (D.). Schwer löslich in Aether und Benzol.

b-Palmityl-a,a-Phenylbenzylharnstoff $C_{30}H_{44}O_2N_2 = C_{15}H_{31}.CO.NH.CO.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Thioharnstoff (S. 298) mit 2 Mol.-Gew. Kalilauge und 2 Mol.-Gew. $AgNO_3$ in alkoholischer Lösung (D., *Soc.* **69**, 1598). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 68—69°.

b-Stearyl-a,a-Phenylbenzylharnstoff $C_{32}H_{48}O_2N_2 = C_{17}H_{35}.CO.NH.CO.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Thioharnstoff (S. 298) mit Kalilauge und $AgNO_3$ (D., *Soc.* **69**, 1602). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 74—75°.

c-Phenyl-c-Benzylthiobiuret $C_{15}H_{15}ON_3S = C_7H_7.N(C_6H_5).CO.NH.CS.NH_2$. *B.* Aus Phenylbenzylcarbamidsäurerhodanid, welches aus Phenylbenzylharnstoffchlorid (S. 294) und Quecksilberrhodanid bereitet ist, mit alkoholischem Ammoniak (Dixon, *Soc.* **75**, 409). — Prismen. Schmelzp.: 179—180° (corr., unter Aufbrausen).

a-Methyl-c-Phenyl-c-Benzylthiobiuret $C_{16}H_{17}ON_3S = C_7H_7.N(C_6H_5).CO.NH.CS.NH.CH_3$. Schmelzp.: 99—100° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 408).

a-Aethyl-c-Phenyl-c-Benzylthiobiuret $C_{17}H_{19}ON_3S = C_7H_7.N(C_6H_5).CO.NH.CS.NH.C_2H_5$. Schmelzp.: 67—68°. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol (D., *Soc.* **75**, 408).

a,c-Diphenyl-c-Benzylthiobiuret $C_{21}H_{19}ON_3S = C_7H_7.N(C_6H_5).CO.NH.CS.NH.C_6H_5$. Prismen. Schmelzp.: 102,5—103,5° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 407).

c-Phenyl-a,o-Tolyl-c-Benzylthiobiuret $C_{22}H_{21}ON_3S = C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 131—132° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 407).

Benzylphenylcarbamyl-o-Tolylguanidin $C_{22}H_{22}ON_4 = C_7H_7.N(C_6H_5).CO.NH.C(:NH).NH.C_7H_7$. *B.* Aus c-Phenyl-a,o-Tolyl-c-Benzylthiobiuret, alkoholischem Ammoniak und ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung (D., *Soc.* **75**, 408). — Prismen. Schmelzp.: 136° bis 136,5° (corr.).

N-Benzylphenylcarbamylthiohydantoïn $C_{17}H_{15}O_2N_3S = C_7H_7.N(C_6H_5).CO.N:C\langle{S-CH_2 \atop NH.CO}$. *B.* Durch Schmelzen von Benzylphenylthiobiuret (s. o.) mit Monochloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) (D., *Soc.* **75**, 409). — Sandiges Pulver. Schmelzp.: 194° bis 195° (corr.).

***Benzylsenföl** $C_8H_7NS = C_6H_5.CH_2.N:CS$ (*S. 527*). *V.* Hauptbestandtheil des Kapuzinerkressenöls, welches gewonnen wird, wenn man die möglichst zerkleinerte, frische Kresse mit Wasser destillirt; das Benzylsenföl entsteht durch Einwirkung eines Ferments auf das in der Kresse enthaltene Glykosid (Gadamer, *Ar.* **237**, 114). Im ätherischen Oel von Lepidium sativum (Gartenkresse) (G., *B.* **32**, 2336). — *B.* Durch Einwirkung von Natriumthiosulfat auf tropäolinsaures Silber (s. u.) (G., *B.* **32**, 2340). Aus dem Glykosid des Tropaeolum (Glykotropäolin) unter der Einwirkung des Myrosins (G.).

Tropäolinsäure $C_8H_9O_4NS_2 = HO.SO_2.O.C(:N.CH_2.C_6H_5).SH$. *B.* Die Ammoniakverbindung des Silbersalzes entsteht durch Lösen der Silberfällung, welche mit $AgNO_3$ aus dem Extract von Tropaeolum majus oder Lepidium sativum erhalten wird, in Ammoniak (G., *B.* **32**, 2338; *Ar.* **237**, 117). — Ammoniaksilbertropäolat $C_8H_{13}O_4N_3S_2Ag_2 = AgO.SO_2.C(:N.C_7H_7).SAg.2NH_3$. Krystalle; spaltet sich beim Lösen mit Natriumthiosulfat in Benzylsenföl, Natriumsulfat und Silbernatriumthiosulfat.

a,b-Dimethylbenzylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = CH_3.NH.CS.N(CH_3).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Methylsenföl (Spl. Bd. I, S. 723) und Methylbenzylamin (Hptw. Bd. II, S. 515) (Dixon, *Soc.* **75**, 375). — Schmelzp.: 87,5—88,5° (uncorr.).

a,a-Dimethylbenzylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5.CH_2.NH.CS.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylsenföl (S. 297) und Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) (D., *Soc.* **75**, 375). — Prismen. Schmelzp.: 98,5—99,5° (corr.). Sehr leicht löslich in kochendem, ziemlich in kaltem Alkohol.

N-Benzyläthylenpseudothioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2S = \begin{matrix} CH_2.S \\ \vdots \\ CH_2.N(C_7H_7) \end{matrix} > C:NH$ (vgl. *B.* **32**, 973 Anm.). *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Mol.-Gew. bromwasserstoffsaurem Bromäthylbenzylamin (S. 287) mit 1 Mol.-Gew. KCNS, gelöst in Wasser (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2384). Man dampft zur Trockne ein, und erhitzt den Rückstand 2 Stunden lang auf 100°. — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165—166°.

S. 527, Z. 1 v. u. statt: „A. 25, 820" lies: „B. 25, 820".

N-Benzylpropylenpseudothioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH - S \\ \vdots \\ CH_2.N(CH_2.C_6H_5) \end{matrix} > C:NH$. *B.* Durch Eindampfen von wässeriger β-Brompropylbenzylaminbromhydratlösung (S. 288) mit Rhodankalium (UEDINCK, *B.* **32**, 973). — Gelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — Salze. $C_{11}H_{14}N_2S.HCl$. Täfelchen aus Alkohol + Aether. Schmelzpunkt: 215—216°. — $(C_{11}H_{14}N_2S)_2.H_2PtCl_6$. Dunkelorangerothe Prismen. Schmelzp.: 216° bis 218° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{11}H_{14}N_2S.HAuCl_4$. Citronengelbe Nädelchen. Schmelzp.: 146—148° unter Zersetzung. Schwer löslich. — $C_{11}H_{14}N_2S.HSCN$. Nadelbüschel aus Wasser. Schmelzp.: 126—127°. — Pikrat $C_{11}H_{14}N_2S.C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe, gezahnte Nadeln. Schmelzp.: 117—119°.

Verbindung $C_{11}H_{13}O_2N_2ClS = \begin{matrix} CH_3.CH.SO_2 \\ | \\ CH_2.N.CH_2.C_6H_5 \end{matrix} > C:NCl$? *B.* Durch Oxydation des N-Benzylpropylenpseudothioharnstoffs mit $KClO_3$ + rauchender Salzsäure (UE., *B.* **32**, 974). — Glänzend weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 125—126°. Liefert bei 6-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220—230° β-Methyltaurin (Spl. Bd. I, S. 654).

* Phenylbenzylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S$ (*S. 528*). a) * ***a,b-Derivat*** $C_6H_5.NH.CS.NH.C_7H_7$ (*S. 528*). *B.* Aus salzsaurem β-Benzylhydroxylamin (S. 304) durch Zusatz von Phenylsenföl (S. 193) und darauf von Soda (BECKMANN, *J. pr.* [2] **56**, 88).

* Methylphenylbenzylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S$ (*S. 528*). c) ***a-Methyl-a-Benzyl-b-Phenylthioharnstoff*** $C_6H_5.NH.CS.N(CH_3).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl (S. 193) und Methylbenzylamin (Hptw. Bd. II, S. 515) (DIXON, *Soc.* **75**, 373). - Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 129—130° (corr.). Ziemlich löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol.

* Dibenzylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S$ (*S. 528*). b) * ***Unsymmetrischer*** $NH_2.CS.N(CH_2.C_6H_5)_2$ (*S. 528*). *B.* Aus Dibenzylcyanamid (S. 301) und H_2S in alkoholischem Ammoniak (WALLACH, *B.* **32**, 1874).

* Methyldibenzylthioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S$ (*S. 528*). b) ***a-Methyl-a,b-Dibenzylthioharnstoff*** $C_6H_5.CH_2.NH.CS).N(CH_3).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsenföl (S. 297) und Methylbenzylamin (Hptw. Bd. II, S. 515) (DIXON, *Soc.* **75**, 374). — Nadeln. Schmelzpunkt: 73° (uncorr.). Schwer löslich in heissem Kali, leicht in Benzol oder Alkohol.

c) ***a-Methyl-b,b-Dibenzylthioharnstoff*** $CH_3.NH.CS.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Methylsenföl (Spl. Bd. I, S. 723) und Dibenzylamin (S. 292) (D.). — Krystalle. Schmelzpunkt: 110—111° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

a,p-Tolyl-b,b-Dibenzylthioharnstoff $C_{22}H_{22}N_2S = CH_3.C_6H_4.NH.CS.N(CH_2.C_6H_5)_2$. Prismen oder Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145—146° (D., *Soc.* **67**, 558). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in Chloroform.

Tribenzylthioharnstoff $C_{22}H_{22}N_2S = C_6H_5.CH_2.NH.CS.N(CH_2.C_6H_5)_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 114,5—115,5° (D., *Soc.* **67**, 557).

b-Propionyl-aa-Phenylbenzylthioharnstoff $C_{17}H_{18}ON_2S = C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).CS.NH.CO.C_2H_5$. *B.* Aus Phenylbenzylamin (S. 289) und Propionylrhodanid (bereitet aus Propionylchlorid [Spl. Bd. I, S. 164] und Rhodanblei) (D., *Soc.* **69**, 859). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 101—102°.

b-Isovaleryl-aa-Phenylbenzylthioharnstoff $C_{19}H_{22}ON_2S = C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).CS.NH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 125—126° (D., *Soc.* **67**, 1044).

Palmityl-aa-Phenylbenzylthioharnstoff $C_{30}H_{44}ON_2S = (C_7H_7)(C_6H_5)N.CS.NH.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus Palmitylrhodanid (Spl. Bd. I, S. 723) und Phenylbenzylamin (S. 289) (D., *Soc.* **69**, 1598). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 62—63°.

Stearyl-aa-Phenylbenzylthioharnstoff $C_{32}H_{48}ON_2S = (C_7H_7)(C_6H_5)N.CS.NH.CO.C_{17}H_{35}$. Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 66—66,5° (D., *Soc.* **69**, 1602).

Benzylmonothioallophansäureäthylester, ab-Carboxäthylbenzylthiocarbamid $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Analog dem homologen Anilinderivat

(S. 198) (DORAN, *Soc.* **69**, 327). — Nadeln. Schmelzp.: 106,5—107,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aether.

Phenylbenzylthioallophansäureäthylester, Carboxäthylphenylbenzylthioharnstoff $C_{17}H_{18}O_2N_2S = (C_7H_7)(C_6H_5)N.CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Senfölameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 689) und Phenylbenzylamin (S. 289) (D., *Soc.* **69**, 332). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 93—94° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

a-Benzyl-c,c-Diphenylthiobiuret $C_{21}H_{19}ON_3S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurerhodanid (S. 188) und Benzylamin (DIXON, *Soc.* **75**, 397). — Nadeln. Schmelzp.: 167—168° (corr.).

a-Benzyl-acc-Triphenylthiobiuret $C_{27}H_{23}ON_3S = C_7H_7.N(C_6H_5).CS.NH.CO.N(C_6H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 137—138° (corr.). Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in schwachem Kali (D., *Soc.* **75**, 398).

a-Succinyl-bb-Phenylbenzylthioharnstoff $C_{32}H_{30}O_2N_4S_2 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH.CS.N(C_6H_5).C_7H_7 \\ \vert \\ CH_2.CO.NH.CS.N(C_6H_5).C_7H_7 \end{matrix}$. *B.* Aus Succinylthiocarbimid (Spl. Bd. I, S. 772) und Phenylbenzylamin (S. 289) (DIXON, DORAN, *Soc.* **67**, 570). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137—138°. Schwer löslich in Aether und CS_2, leicht in Chloroform und Aceton. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge entsteht aa-Phenylbenzylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 528).

Benzylphenylthiohydantoïn $C_{16}H_{14}ON_2S = \begin{matrix} CH_2.S \\ \vert \\ CO.N \end{matrix} \geqslant C.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylbenzylamin (S. 289) und Chloracetylthiocarbimid (bereitet aus Chloracetylchlorid [Spl. Bd. I, S. 168] und Rhodanblei) (DIXON, *Soc.* **71**, 631). — Schmelzp.: 118—119°.

Acetessigsäurebenzylamid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3.CO.CH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{18}H_{20}ON_2$ (s. u.) mit Salzsäure (MÖHLAU, *B.* **27**, 3380). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 96—97°.

Verbindung $C_{18}H_{20}ON_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 150° von 1 Mol.-Gew. Benzylamin mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester (M., *B.* **27**, 3380). — Nadeln aus Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Benzylamin und Acetessigsäurebenzylamid.

***Benzyloxamidsäure** $C_9H_9O_3N = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO_2H$ (*S. 529, Z. 11 v. u.*). *B.* Das Benzylaminsalz entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von saurem, oxalsaurem Benzylamin auf 185° (HOLLEMAN, *R.* **13**, 415). — Benzylaminsalz $C_9H_9O_3N.C_7H_9N$. Kleine Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 158° (H.).

Succinbenzylamidsäuremethylester $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3.O.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 61—64°. Leicht löslich in Aceton, sehr leicht in Alkohol, Benzol, unlöslich in Ligroïn (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 342).

Tetrabenzylaminoktaspartid $C_{32}H_{26}O_{17}N_8.4C_7H_9N$. *B.* Bei etwa 1-stg. Erhitzen von 3 g Oktaspartid (Spl. Bd. I, S. 667) mit 2 g Benzylamin auf 150—160° (SCHIFF, BETTI, *G.* **30** I, 16). — Gelbe Masse, schwer löslich in kalter Kalilauge und kaltem Ammoniak. Giebt die Biuretreaction.

Oktbenzylaminoktaspartid $C_{32}H_{26}O_{17}N_8.8C_7H_9N$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von Tetrabenzylaminoktaspartid mit Benzylamin auf 160° (SCH., B., *G.* **30** I, 17). — Gelbe, unlösliche Masse. Beginnt bei 205° zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Kalilauge. Giebt die Biuretreaction.

Succin-p-Nitrobenzylamidsäuremethylester $C_{12}H_{14}O_5N_2 = CH_3.O.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus dem Succin-p-Nitrobenzylimid (s. u.) durch mehrstündiges Erhitzen mit absolutem Methylalkohol auf 170° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 362). — Nadeln. Schmelzp.: 116—118,5°. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit der siebenfachen Menge $CH_3.OH$ wieder zum grossen Theil in $CH_3.OH$ und Succin-p-Nitrobenzylimid.

Succin-p-Nitrobenzylimid $C_{11}H_{10}O_4N_2 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ \vert \\ CH_2.CO \end{matrix} > N.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 10 g Succinimid (Spl. Bd. I, S. 770) mit 4 g Natronlauge, gelöst in wasserfreiem C_2H_5OH, und 17 g p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) (H., v. D., *R.* **18**, 362). — Tafeln. Schmelzp.: 150—152°.

Benzylpyrotartrimid $C_{12}H_{13}O_2N = \begin{matrix} CH(CH_3).CO \\ \vert \\ CH_2 \quad CO \end{matrix} > N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von saurem, brenzweinsaurem (Spl. Bd. I, S. 290) Benzylamin (KLING, *B.* **30**, 3040). — Gelbliches Oel. Kp: 315°.

Benzylaminoäthylendicarbonsäurediäthylester $C_{15}H_{19}O_4N = C_6H_5.CH_2.NH.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dicarboxylglutaconsäureester (Spl. Bd. I, S. 444) und Benzylamin (RUHEMANN, HEMMY, *B.* 30, 2024). — Prismatische Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. $FeCl_3$ färbt die Lösung in conc. Schwefelsäure violett.

Maleïnbenzylamidsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5.CH_2.NH.CO.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Aus Maleïnsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 323) und Benzylamin (PIUTTI, GIUSTINIANI, *G.* **26** I, 436). — Täfelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 138°. Unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

* **Benzylmaleïnimid** $C_{11}H_9O_2N = \begin{matrix} CH.CO \\ \vdots \\ CH.CO \end{matrix}\!\!>N.CH_2.C_6H_5$ (*gleich der im Hptw. Bd. II, S. 530, Z. 24 v. o. als Benzylfumarimid beschriebenen Verbindung*). *B.* Aus Maleïnbenzylamidsäure (s. o.) und Acetylchlorid in der Kälte (P., G., *G.* **26** I, 440).

* **Benzylmalamidsäuren** $C_{11}H_{13}O_4N$ (*S. 530*). a) * ***α-Benzylmalamidsäure*** $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH(OH).CH_2.CO_2H$ (*S. 530*). d-*α*-Benzylmalamidsäureamid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH(OH).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus d-*β*-Malamidsäuremethylester und Benzylamin in methylalkoholischer Lösung (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — Schmelzp.: 125° bis 126°. $[\alpha]_D$: + 44,56° in CH_3OH bei c = 2,5.

b) ***β-Benzylmalamidsäure*** $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$. Die d-, l- und i-*β*-Benzylamidsäure geben beim Erhitzen Imide (L., *C.* **1900** II, 1011).

α) ***Inactive Säure.*** *B.* Aus i-Brombernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 286) und Benzylamin (L.). — Schmelzp.: 131°. D^{18}_4: 1,360. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,820 Thle. Säure. — $Ag.C_{11}H_{12}O_4N$. — Benzylaminsalz $C_{11}H_{13}O_4N.C_7H_9N$. Schmelzp.: 149°. Löslich in Wasser und CH_3OH, unlöslich in Aether.

β) ***d-Säure.*** *B.* Man löst 50 g linksdrehende Brombernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 287) in $CH_3.OH$ und fügt allmählich unter Eiskühlung 82 g Benzylamin hinzu (L., *C.* **1900** II, 1011). Die Säure ist auch direct in wässeriger Lösung darstellbar (L.). — Glänzende Blättchen vom Schmelzp.: 130—131°. D^{18}_4: 1,347. Leicht löslich in CH_3OH und Alkohol, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 1,36 Thle. Säure. $[\alpha]_D$: + 13,6° in CH_3OH bei c = 5. — $Na.C_{11}H_{12}O_4N$. $[\alpha]_D$: + 33,8° in Wasser bei c = 2,95. — $Ag.C_{11}H_{12}O_4N$. — Benzylaminsalz $C_{11}H_{13}O_4N.C_7H_9N$. Schmelzp.: 152—153°. Löslich in Wasser und CH_3OH, schwer in Alkohol, praktisch unlöslich in Aether. $[\alpha]_D^{20}$: + 31,43° in Methylalkohol bei c = 5.

Methylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH_2.CH(OH).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der d-*β*-Benzylmalamidsäure und CH_3J in ätherischer Lösung (L., *C.* **1900** II, 1013). — Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. $[\alpha]_D$: + 12,8° in CH_3OH bei c = 2,5.

Amid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH_2.CH(OH).CO.NH_2$. *B.* Aus d-*β*-Benzylmalamidsäureester und alkoholischem Ammoniak nach einigen Wochen (L., *C.* **1900** II, 1013). — Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in CH_3OH und Alkohol, löslich in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. $[\alpha]_D$: + 42,40° in CH_3OH bei c = 2,5.

Methylamid $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH_2.CH(OH).CO.NH.CH_3$. *B.* Aus d-*β*-Benzylmalamidsäureester und alkoholischem Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) (L., *C.* **1900** II, 1014). — Schmelzp.: 128°. $[\alpha]_D$: + 49,64° in CH_3OH bei c = 2,5.

Allylamid $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH_2.CH(OH).CO.NH.C_3H_5$. Nadeln vom Schmelzp.: 107—108°. Leicht löslich in CH_3OH und Alkohol $[\alpha]_D$: + 41,04° in $CH_3.OH$ bei c = 2,5 (L., *C.* **1900** II, 1013).

c) ***l-Säure.*** *B.* Aus rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 285) und Benzylamin (L., *C.* **1900** II, 1011). — Schmelzp.: 130—131°. D^{18}_4: 1,349. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 1,39 Thle. Säure. $[\alpha]_D$: — 13,8° in CH_3OH bei c = 5. — Benzylaminsalz $C_{11}H_{13}O_4N.C_7H_9N$. Schmelzp.: 152—153°. $[\alpha]_D^{20,5}$: — 31,33° in $CH_3.OH$ bei c = 5.

Amid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH_2.CH(OH).CO.NH_2$. *B.* Aus l-*α*-Malamidsäureester und Benzylamin in alkoholischer Lösung (L., *C.* **1900** II, 1013). — Schmelzp.: 131—132°. $[\alpha]_D$: — 42,62° in $CH_3.OH$ bei c = 2,5; — 42,40° bei c = 1,25.

* **Actives Aepfelsäurebenzylimid** $C_{11}H_{11}O_3N = \begin{matrix} HO.CH.CO \\ \cdot \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>N.CH_2.C_6H_5$ (*S. 530, Z. 15—5 v. u.*). *Es giebt nur ein Benzylimid der l-Aepfelsäure, dessen Schmelzpunkt bei 102° (Giustiniani: 105°) liegt. Das von Giustiniani (R. A. L.* ***1891*** *I, 463; G.* ***23*** *I, 168) als α-Imid bezeichnete hochschmelzende und schwer lösliche Imid ist ein Gemenge des Benzylimids der activen und der inactiven Säure* (LADENBURG, HERZ, *B.* 30, 1582).

Traubensäurebenzylimid $C_{11}H_{11}O_4N = \frac{OH.CH.CO}{OH.CH.CO}>N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von saurem, traubensaurem Benzylamin auf 180° (WENDE, *B.* **29**, 2720). — Nadeln aus Alkohol. Glimmerartige Blätter aus Eisessig. Schmelzp.: 168°.

Mesoweinsäurebenzylimid $C_{11}H_{11}O_4N = \frac{OH.CH.CO}{OH.CH.CO}>N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von saurem, mesoweinsaurem Benzylamin auf 150—165°, neben Traubensäurebenzylimid (MEISSNER, *B.* **30**, 1577). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 123—126°.

S. 531, Z. 19 v. o. statt: „A. ***256****" lies: „A.* ***265****".*

Dibenzolsulfonbenzylamid $C_{19}H_{17}O_4NS_2 = C_6H_5.CH_2.N(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf eine möglichst wenig alkalische Lösung des Monobenzolsulfonbenzylamids (Hptw. Bd. II, S. 531) (SOLONINA, *Ж.* **29**, 405; *C.* **1897** II, 848). — Prismen aus Alkohol. Krystallographisches Verhalten: WERNADSKY, *Ж.* **31**, 654). Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser und Alkali, sehr wenig löslich in kaltem, löslich in heissem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160—180° in $C_6H_5.CH_2.NH_2$ und $C_6H_5.SO_3H$.

Symmetrisches Dibenzolsulfonyldibenzyläthylendiamin $C_{28}H_{28}O_4N_2S_2 = C_6H_5.CH_2.N(SO_2.C_6H_5).CH_2.CH_2.N(SO_2.C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Aethylendibenzolsulfamid und Benzylchlorid in Natronlauge (BLEIER, *B.* **32**, 1828). — Verfilzte Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, leicht löslich in Benzol.

Benzolsulfonyl-Phenyl-o-Nitrobenzylamin $C_{19}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus o-Nitrobenzylanilin (S. 290) und Benzolsulfonsäurechlorid bei 100° (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 263). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 143°. Sehr wenig löslich in Aether und Benzol.

Benzolsulfonyl-p-Tolylbenzylamin $C_{20}H_{19}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N(C_6H_4.CH_3)(CH_2.C_6H_5)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 123—124°. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in organischen Mitteln (APITZSCH, *B.* **33**, 3524).

Benzolsulfonyl-p-Tolyl-o-Nitrobenzylamin $C_{20}H_{18}O_4N_2S = C_6H_5.SO_2.N(C_6H_4.CH_3).CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus o-Nitrobenzyl-p-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 518) und $C_6H_5.SO_2Cl$ (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 268). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 124°.

*Aldehydderivate des Benzylamins (*S. 531*). **Oxymethylbenzylamin, Benzylaminomethanol** $C_8H_{11}ON = OH.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Formaldehyd und Benzylamin (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 158). — Krystalle. Schmelzp.: 43°.

Oxymethyldibenzylamin $C_{15}H_{17}ON = OH.CH_2.N(C_7H_7)_2$. Schmelzp.: 96° (H.).

Verbindung $C_{32}H_{34}N_4S_2 = (C_6H_5.CH_2)_2N.CH_2.N:C(SH).C(SH):N.CH_2.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Formaldehyd, Dibenzylamin (S. 292) und Rubeanwasserstoff (Spl. Bd. I, S. 762) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Nadeln. Schmelzp.: 123°.

Benzylamin und Ketone. **Benzyltriacetonamin** $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5.CH_2.N<\frac{C(CH_3)_2.CH_2}{C(CH_3)_2.CH_2}>CO$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von Phoron (Spl. Bd. I, S. 525) mit Benzylamin (GUARESCHI, Privatmittheilung). — Flüssig. — $C_{16}H_{23}ON.HCl$. Glänzende Tafeln aus Aether + Alkohol. Schmelzp.: 137—138°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{16}H_{23}ON.HCl)_2PtCl_4$. Orangerother, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag. Schmelzp.: 147—148° unter Zersetzung.

Phenylbenzylaminomethylenacetylaceton $C_{19}H_{19}O_2N = CH_3.CO.C[:CH.N(C_6H_5)(C_7H_7)].CO.CH_3$. *B.* Aus Aethoxymethylenacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 118) und Benzylanilin (S. 289) bei 140—150° (CLAISEN, *A.* **297**, 69). — Nadeln aus heissem Essigäther. Schmelzp.: 106°.

*Cyanderivate des Benzylamins (*S. 531—532*). *Thioharnstoff-Derivate des Benzylcyanamids, s. Hptw. Bd. II, S. 529, Z. 17—35 v. o.*

***Dibenzylcyanamid** $C_{15}H_{14}N_2 = CN.N(CH_2.C_6H_5)_2$ (*S. 532*). *B.* Aus Bromcyan und Dibenzylamin (S. 292) (WALLACH, *B.* **32**, 1873) oder Tribenzylamin (S. 293) (v. BRAUN, *B.* **33**, 1451). — Krystalle. Schmelzp.: 54°. Kp_{10}: 145—148°.

pp'-Dibromdibenzylcyanamid $C_{15}H_{12}N_2Br_2 = CN.N(CH_2.C_6H_4.Br)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Cyanamids und 2 Mol.-Gew. p-Brombenzylbromid in Benzol bei 5-stdg. Kochen (JACKSON, FULLER, *Am.* **23**, 497). — Weissgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aether, kaltem Alkohol und Eisessig. Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure Dibromdibenzylamin (Hptw. Bd. II, S. 519).

Phenylbenzylcyanamid $C_{14}H_{12}N_2 = (C_6H_5)(C_6H_5.CH_2)N.CN$. *B.* Aus Natrium-Phenylcyanamid (S. 239) und Benzylchlorid in Alkohol (TRAUBE, v. WEDELSTÄDT, *B.* **33**, 1384). — Krystalle. Schmelzp.: 64°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Benzylanilin (S. 289).

*Benzylderivate des Hydroxylamins (*S. 532—536*). ***Benzylhydroxylamine** C_7H_9ON (*S. 532—534*). a) ****α-Benzylhydroxylamin*** $NH_2.O.CH_2.C_6H_5$ (*S. 532*). Giebt beim Behandeln mit Chloroform und gepulvertem Aetzkali unter Kühlung eine Verbindung $C_8H_9O_2N$ (s. u.), neben Benzylalkohol, Dibenzyläther und geringen Mengen eines isonitrilartigen Körpers (BIDDLE, *A.* **310**, 7). Liefert beim Erhitzen mit Ameisensäureester auf 166° Benzaldoxim-O-Benzyläther (Hptw. Bd. III, S. 42) (SCHRÖTER, *B.* **31**, 2192; SCH., PESCHKES, *B.* **33**, 1977). Reagirt mit Diazoniumverbindungen unter Bildung der entsprechenden Diazoimide neben Benzylalkohol (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2281, 2288).

Verbindung $C_8H_9O_2N$. (Isomeres der Benzylformhydroxamsäure, vgl. unten.) *B.* Durch Einwirkung von 9,5 g Chloroform auf ein Gemisch aus 10 g α-Benzylhydroxylamin und 40 g gepulvertem Aetzkali in der Kälte (B. *A.* **310**, 7). — Farblose Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86—86,5°. Leicht löslich in Aether, fast unlöslich in Wasser und kaltem Ligroïn.

Benzylformhydroxamsäure bezw. **Benzylformhydroximsäure** $C_8H_9O_2N = C_6H_5.CH_2.O.NH.COH$ oder $C_6H_5.CH_2.ON:CH.OH$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen eines Gemisches aus 10 g α-Benzylhydroxylamin und 8,3 g (2 Mol.-Gew.) Ameisensäure (90%) (NEF, B., *B.* **31**, 2721; B., *A.* **310**, 9). — Farbloses, dickes Oel. Kp_{15}: 170° (geringe Zersetzung). Löslich in Carbonaten. Wird durch conc. Salzsäure in der Kälte in Ameisensäure und salzsaures α-Benzylhydroxylamin gespalten, durch PCl_5 in Benzylformylchloridoxim (s. u.) übergeführt. — $Ag.C_8H_8O_2N$. Amorpher, weisser Niederschlag.

Aethyläther, Benzyloximinoameisensäureäthyläther $C_{10}H_{13}O_2N = \begin{matrix} H.C.O.C_2H_5 \\ \ddot{} \\ N.O.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$ und $\begin{matrix} H.C.O.C_2H_5 \\ \ddot{} \\ C_6H_5.CH_2.O.N \end{matrix}$. *B.* Entsteht in zwei raumisomeren Formen aus dem Silbersalz der Benzylformhydroxamsäure und 1 Mol.-Gew. Jodäthyl in ätherischer Lösung (B., *A.* **310**, 20).

α-Verbindung. Farbloses, pfefferminzartig riechendes Oel. Kp_{15}: 121—122°. n_D^{19}: 1,5105. Giebt beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte salzsaures α-Benzylhydroxylamin, beim Behandeln mit Salzsäuregas unter Erwärmen Aethylchlorid.

β-Verbindung. Farbloses, pfefferminzartig riechendes Oel. Kp_{15}: 149—150°. n_D^{19}: 1,5256. Verhält sich gegen Salzsäure wie die α-Verbindung.

Chlorid, Benzyl-Formylchloridoxim $C_8H_8ONCl = C_6H_5.CH_2.ON:CHCl$. *B.* Aus Benzylformhydroxamsäure und 1 Mol.-Gew. PCl_5 in der Kälte (B., *A.* **310**, 11). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{11}: 101°. Kp: ca. 210° (unzersetzt). Besitzt eigenthümlichen Tannengeruch. Lässt sich längere Zeit unverändert aufbewahren und ist beständig gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien. Conc. Salzsäure führt es in alkoholischer Lösung in der Kälte in salzsaures α-Benzylhydroxylamin über. Durch alkoholisches Natriumäthylat oder alkoholisches Kali oder gepulvertes Aetzkali in der Kälte entsteht hauptsächlich Benzylalkohol, sowie etwas Dibenzyläther neben NaCl bezw. KCl und Ammoniak.

Acetylderivat $C_{10}H_{11}O_3N = \begin{matrix} CH_3.CO.O.C.H \\ \ddot{} \\ C_6H_5.CH_2.O.N \end{matrix}$ und $\begin{matrix} CH_3.CO.O.C.H \\ \ddot{} \\ N.O.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht in zwei raumisomeren Formen durch Umsetzen des Silbersalzes der Benzylformhydroxamsäure mit Acetylchlorid in kalter, absolut-ätherischer Lösung (B., *A.* **310**, 22).

α-Derivat. Farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel. Kp_{12}: 146—148°. Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100° in die β-Verbindung über. Liefert beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure salzsaures α-Benzylhydroxylamin, Essigsäure und Ameisensäure.

β-Derivat. Entsteht ausser aus dem Silbersalz der Benzylformhydroxamsäure auch beim Erhitzen derselben mit 1½ Mol.-Gew. Acetanhydrid auf 100°. — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 95—96°. Kp_{12}: 162—163°. Verhält sich gegen Säuren wie die α-Verbindung.

Amid, Benzylisuretin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5.CH_2.ON:CH.NH_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 9,3 g Aetzkali in der fünffachen Menge Alkohol mit 10 g Isuretin (Hptw. Bd. I, S. 1483) und dann unter Kühlung mit 21,1 g Benzylchlorid (B., *A.* **310**, 3). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Ligroïn. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure α-Benzylhydroxylamin. Beim Behandeln einer stark gekühlten, überschüssige Salzsäure enthaltenden salzsauren Lösung mit wässeriger $NaNO_2$-Lösung entsteht unter Stickstoffentwicke-

lung ein Gemisch von Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzylformylchloridoxim (s. o.) (B., *A.* **310**, 5). — $(C_8H_{10}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 157—158°.

Formhydroxamoximdibenzyläther $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.O.N:CH.NH.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Benzylhydroxylamin mit Ameisensäureester auf 150° (SCHRÖTER, *B.* **31**, 2192). Aus Formiminoäther-Chlorhydrat (Spl. Bd. I, S. 840) und α-Benzylhydroxylamin in kaltem Alkohol (SCH., PESCHKES, *B.* **33**, 1985). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 42°. Kp_{15}: ca. 170°. In organischen Mitteln ausser Petroleumäther leicht löslich. Färbt sich beim Aufbewahren gelb. — $C_{15}H_{16}O_2N_2.HCl$. Weisses Pulver. Wird durch Wasser zersetzt.

Benzyloximinodiacetyloxyd $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5.CH_2.O.N:C(CH_3).O.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Acetanhydrid (1½ Mol.-Gew.) auf α-Benzylhydroxylamin bei 100° (BIDDLE, *A.* **310**, 23). — Farblose Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 101—102°.

Oxyurethanbenzyläther $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5.CH_2.O.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus α Benzylhydroxylamin und Chlorameisensäureester (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 78). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 31°. Leicht löslich in Aether, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Wasser. Liefert in ätherischer Lösung bei 0° mit salpetriger Säure Nitrosooxyurethanbenzyläther.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5.CH_2.O.N(NO).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Oxyurethanbenzyläther durch salpetrige Säure in Aetherlösung bei 0° (H., S., *A.* **299**, 79). — Gelbes Oel. Kp_{35}: 106°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Ist mit Wasserdämpfen nicht unzersetzt flüchtig; wird von Säuren bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, von Alkalien zu N_2, CO_2, Alkohol und Benzaldehyd gespalten.

Benzyläther des Dimethyloxyharnstoffs $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.O.NH.CO.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylcarbamidsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 697, 712) und α-Benzylhydroxylamin (H., S., *A.* **299**, 87). — Oel. — **Chlorhydrat** $C_{10}H_{14}O_2N_2.HCl$.

Benzyläther des a-Methyl-b-Oxythioharnstoffs $C_9H_{12}ON_2S = C_6H_5.CH_2.O.NH.CS.NH.CH_3$. *B.* Aus α-Benzylhydroxylamin und Methylsenföl in Alkohol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1087). — Verfilzte Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich, ausser in Wasser und Ligroïn.

Benzyläther des a-Aethyl-b-Oxythioharnstoffs $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5.CH_2.O.NH.CS.NH.C_2H_5$. Verfilzte Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 67° (M., *B.* **32**, 1087).

Benzyläther des a-Allyl-b-Oxythioharnstoffs $C_{11}H_{14}ON_2S = C_6H_5.CH_2.O.NH.CS.NH.C_3H_5$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 57—58° (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 129).

Benzylsulfhydroxamsäurebenzyläther $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5.CH_2.O.NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und α-Benzylhydroxylamin (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 81). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 107°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Liefert mit salpetriger Säure in Aether behandelt ein sehr zersetzliches Nitrosoderivat als gelbes Oel, das durch Alkalien unter Stickstoffentwickelung gespalten wird.

p-Chlorbenzylhydroxylamin $C_7H_8ONCl = NH_2.O.CH_2.C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Chlorbenzylchlorid (S. 26) und Natrium-Acetoxim (Hptw. Bd. I, S. 1029), Wasserdampfdestillation des öligen p-Chlorbenzylacetoxims und Spaltung desselben mit Salzsäure (SCHRÖTER, PESCHKES, *B.* **33**, 1982). — Krystalle. Schmelzp.: 38°. Kp_{17}: 127,4—128,2°. Beim Sieden entsteht etwas p-Chlorbenzaldoxim-p-Chlorbenzyläther (Spl. zu Bd. III, S. 42). — $C_7H_8ONCl.HCl$. Blättchen aus Alkohol. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser und Alkohol.

Formhydroxamoximdi-p-chlorbenzyläther $C_{15}H_{14}O_2N_2Cl_2 = CH(:N.O.C_7H_6Cl).NH.O.C_7H_6Cl$. *B.* Analog der Benzylverbindung (s. o.) (SCH., P., *B.* **33**, 1986). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 92,5—93,4°. Beständig. — $C_{15}H_{14}O_2N_2Cl_2.HCl$. Krystallinisches Pulver. Durch Wasser zersetzlich.

Acetylformhydroxamoximdi-p-chlorbenzyläther $C_{17}H_{16}O_3N_2Cl_2 = CH(:N.O.C_7H_6Cl).N(C_2H_3O).O.C_7H_6Cl$. *B.* Aus dem Formhydroxamoximdi-p-chlorbenzyläther durch siedendes Acetylchlorid (SCH., P., *B.* **33**, 1987). — Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 102—103,4°.

p-Chlorbenzyloxyharnstoff $C_8H_9O_2N_2Cl = ClC_6H_4.CH_2.O.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus p-Chlorbenzylhydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcyanat in Wasser (SCH., P., *B.* **33**, 1983). — Blättchen. Schmelzp.: 155—156°.

p-Brombenzylhydroxylamin $C_7H_8ONBr = NH_2.O.CH_2.C_6H_4Br$. *B.* Analog dem Chlorsubstitutionsproduct (s. o.) (SCH., P., *B.* **33**, 1983). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 36—37°. Kp_{10}: 133,5°. — $C_7H_8ONBr.HCl$. Blättchen.

Formhydroxamoximdi-p-brombenzyläther $C_{15}H_{14}O_2N_2Br_2 = CH(:N.O.C_7H_6Br).NH.O.C_7H_6Br$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 100° (SCH., P., *B.* **33**, 1987). — $C_{15}H_{14}O_2N_2Br_2.HCl$.

Acetylformhydroxamoximdi-p-brombenzyläther $C_{17}H_{16}O_3N_2Br_2$ = CH(:N.O.C_7H_6Br).N(CO.CH_3).O.C_7H_6Br. Nädelchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 94—95° (SCH., P., *B.* **33**, 1987).

p-Brombenzyloxyharnstoff $C_8H_9O_2N_2Br$ = $BrC_6H_4.CH_2$.O.NH.CO.NH_2. Schmelzp.: 157—158° (SCH., P., *B.* **33**, 1984).

b) ***β-Benzylhydroxylamin*** $C_6H_5.CH_2$.NH.OH (*S. 533*). *B.* Entsteht in guter Ausbeute durch kurzes Erhitzen eines Gemisches von Benzylchlorid (1 Mol.-Gew.) (S. 26) und Acetoxim (1 Mol.-Gew.) (Spl. Bd. I, S. 546) mit der gleichen Menge Essigsäure von 75% am Rückflusskühler; man dampft bis zur Bildung eines krystalldurchsetzten Syrups ein, nimmt mit Wasser und Aether auf, dampft die wässerige Schicht auf dem Wasserbad zur Trockne und wäscht die Krystalle (salzsaures β-Benzylhydroxylamin) mit Aether (NEUBAUER, *A.* **298**, 200). — Bei der Einwirkung von Luft und Wasser entstehen Benzaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 41), Benzaldehyd, Benzoësäure, Benzaldoxim-N-Benzyläther (Hptw. Bd. III, S. 43), Benzaldoximanhydrid $C_{14}H_{12}ON_2$ (s. u.), ein neutraler Körper vom Schmelzp.: 212—213, Benzalbenzoylhydrazin (Hptw. Bd. III, S. 39), a b-Dibenzoylhydrazin (Hptw. Bd. II, S. 1308) u. a., aber nicht Nitrosobenzyl; gleichzeitig wird Wasserstoffsuperoxyd gebildet (BAMBERGER, SZOLAYSKI, *B.* **33**, 3193). Liefert durch Oxydation mit Nitrosobenzol neben anderen Producten das Bis-Azoxybenzyl $[(C_6H_5.CH_2)_2N_2O]_2$ (s. u.) (B., RENAULD, *B.* **30**, 2279). Giebt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 210—220° unter starker Verkohlung Ammoniak und Benzoësäure, jedoch kein Benzylamin (KJELLIN, *B.* **30**, 1894). Liefert beim Einleiten von Chlor in seine stark gekühlte wässerige Lösung ein chlorhaltiges Product, welches beim Umkrystallisiren aus Chloroform Bisnitrosylbenzyl (Hptw. Bd. III, S. 45) neben Benzaldoxim giebt. Bei Anwendung von Bromwasser erhält man sofort Bisnitrosybenzyl (KJ., KUYLENSTJERNA, *B.* **30**, 1896; KJ., *B.* **30**, 1969). Aetherificirt sich nicht beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure (B., LAGUTT, *B.* **31**, 1504). Giebt mit Phenylsenföl je nach den Versuchsbedingungen entweder a-Oxy-a-Benzyl-b-Phenylthioharnstoff (s. u.) oder Phenylbenzylthioharnstoff (S. 298) (BECKMANN, *J. pr.* [2] **56**, 88). — p-Toluolsulfinsaures (vgl. S. 67) β-Benzylhydroxylamin C_7H_7.$SO_2H.C_7H_9ON$. Farblose Blättchen aus Alkohol, durch Aether gefällt. Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heissem Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 229).

S. 533, Z. 13 v. o. statt: „Disnitroxybenzyl" lies: „Bisnitrosylbenzyl".
S. 533, Z. 14 v. o. hinter: „$C_{14}H_{13}N_2O$" schalte ein: „(?)".

Verbindung $C_{14}H_{12}ON_2$ (sog. Benzaldoximanhydrid). *B.* Bei der Einwirkung von Luft und Wasser auf β-Benzylhydroxylamin neben anderen Producten (BAMBERGER, SZOLAYSKI, *B.* **33**, 3198). — Nadeln. Schmelzp.: 208° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol, leichter in siedendem Xylol und Amylalkohol.

***Bisazoxybenzyl** $C_{28}H_{28}O_2N_4$ (Mol.-Gew. kryoskopisch in Naphtalinlösung bestimmt), (*gleich der im Hptw. S. 533, Z. 25 v. u. als* **Körper** *$C_{14}H_{13}N_2O$ aufgeführten Verbindung*) $[(C_6H_5.CH_2)_2N_2O]_2$ =

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.N.N.CH_2.C_6H_5 \\ O\;O \\ C_6H_5.CH_2.N.N.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$$

(?). *B.* Aus Nitrosobenzol (1,5 Mol.-Gew.) (S. 44) und β-Benzylhydroxylamin (1 Mol.-Gew.) in absolutem Alkohol (B., RENAULD, *B.* **30**, 2281). — Weisse, warzenförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 210° bis 211°. Ziemlich löslich in siedendem Chloroform, sehr leicht in siedendem Xylol.

***β-Benzylhydroxylamincarbanilid, a-Oxy-a-Benzyl-b-Phenylharnstoff** $C_{14}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5.CH_2$.N(OH).CO.NH.C_6H_5 (*S. 533*) *B.* Aus β-Benzylhydroxylamin und Phenylisocyanat (S. 183) in wasserfreiem Benzol (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] **56**, 71). — Schmelzp.: 163° unter Zersetzung. Löslich in 10%iger Kalilauge; wird durch heisse Salzsäure unter Abspaltung von Benzylhydroxylamin zersetzt. Wird durch $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung blau gefällt. Liefert durch Benzoylirung in alkalischer Lösung β-Carbanilido-β-Benzyl-α-Benzoylhydroxylamin (Spl. zu Bd. II, S. 1209), dagegen in Benzollösung beim Erwärmen α-Carbanilido-β-Benzyl-β-Benzoylhydroxylamin.

O-Methylderivat, Methoxy-Benzylphenylharnstoff $C_{15}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5.CH_2$.N(O.CH_3).CO.NH.C_6H_5. *B.* Aus Oxy-Benzylphenylharnstoff, Jodmethyl und Natriumäthylat (B., SCH., *J. pr.* [2] **56**, 76). — Schmelzp.: 87° aus Alkohol. Unlöslich in Kalilauge.

O-Aethylderivat, Aethoxy-Benzylphenylharnstoff $C_{16}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5.CH_2$.N(O.C_2H_5).CO.NH.C_6H_5. Nadeln. Schmelzp.: 74° (B., SCH., *J. pr.* [2] **56**, 77).

a-Oxy-a-Benzyl-b-Phenylthioharnstoff $C_{14}H_{14}ON_2S$ = $C_6H_5.CH_2$.N(OH).CS.NH.C_6H_5. *B.* Salzsaures Benzylhydroxylamin wird erst mit Soda und dann mit Phenylsenföl (S. 193) versetzt (B., *J. pr.* [2] **56**, 88). — Krystallblätter aus Eisessig. Schmelzp.: 131°

bis 132°. Verwandelt sich bei Benzoylirungs- und Benzylirungs-Versuchen in Phenylbenzylharnstoff (S. 296).

Benzolsulfo-β-Benzylhydroxylamin $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5.CH_2.N(OH).SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. β-Benzylhydroxylamin und 1 Mol.-Gew. $C_6H_5.SO_2.Cl$, wie Benzolsulfonyl-β-Phenylhydroxylamin (S. 245) (PILOTY, *B.* **29**, 1566). — Krystalle aus Benzol + Ligroïn mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Benzol (stark glänzende Blättchen oder kurze Prismen). Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Natronlauge spaltet β-Benzaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 43) ab.

Benzolsulfonsäureester des β-Benzylhydroxylamincarbanilids $C_{20}H_{18}O_4N_2S = C_6H_5.CH_2.N(O.SO_2.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzylhydroxylamincarbanilid (s. o.) Benzolsulfochlorid (S. 69) und Natronlauge (B., SCH., *J. pr.* [2] **56**, 80). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 120°.

*__Chlorbenzylhydroxylamin__ $C_7H_8ONCl = ClC_6H_4.CH_2.NH.OH$ (*S. 533*). b) ***p-Chlorderivat.*** *B.* Bei der Spaltung des p-Chlorbenzyl-p-Chlorbenzisoaldoxims (Spl. zu Bd. III, S. 46) mit Salzsäure von 20% (NEUBAUER, *A.* **298**, 196). — Nadeln aus Aether + Petroleumäther. Schmelzp.: 87—88°. Löslich in heissem Wasser. — $C_7H_8ONCl.HCl$. Prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 165—166°.

p-Brombenzylhydroxylamin $C_7H_8ONBr = BrC_6H_4.CH_2.NH.OH$. *B.* Beim Kochen von p-Brombenzylbenzisoaldoxim (Spl. zu Bd. III, S. 44) mit der 15-fachen Menge conc. Salzsäure, neben Benzaldehyd (KJ., KU., *B.* **30**, 1898). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: ca. 85°. — $C_7H_8ONBr.HCl$. Blättchen aus Salzsäure. Schmelzp.: ca. 188° unter Zersetzung.

*__β-Nitroso-Benzylhydroxylamin__ $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).OH$ (*S. 533*). **Methyläther** $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).OCH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von CH_3J auf Nitroso-β-Benzylhydroxylamin-Silber in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (BAMBERGER, *B.* **31**, 585 Anm.). — Oel; wenig beständig; giebt die LIEBERMANN'sche Reaction.

* **Benzyläther, Benzyl-β-Nitrosobenzylhydroxylamin** $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).O.CH_2.C_6H_5$ (?) (*S. 534, Z. 7 v. o.*). Zur Constitution vgl.: BRÜHL, *Ph. Ch.* **26**, 60. Brechungsindices in Lösung: B., *Ph. Ch.* **22**, 373. Isomere Verbindung s. u. Nitroso-α-Dibenzylhydroxylamin.

* **β-Nitrobenzylhydroxylamin** $C_7H_8O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.OH$ (*S. 534*). b) ****p-Nitroderivat*** (*S. 534*). *B.* Beim Kochen von p-Nitrobenzyl-p-Nitrobenzisoaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 50, Z. 14 v. o.) mit rauchender Salzsäure (HANTZSCH, *B.* **31**, 182). — Conc. Schwefelsäure erzeugt N_2O, Nitrobenzylalkohol und p-Nitrobenzylschwefelsäure.

* **Nitroso-p-Nitrobenzylhydroxylamin, p-Nitrobenzylisonitramin** $C_7H_7O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N_2O_2H$ (*S. 534, Z. 23 v. o.*). Liefert bei der Aetherification zwei Aether (s. u.); der echte Nitrosoäther entsteht aber in sehr geringer Menge. Mit conc. Schwefelsäure entsteht unter Entwickelung von N_2O p-Nitrobenzylalkohol (H., *B.* **31**, 182).

Methylderivate $C_8H_9O_4N_3$. a) Methyläther vom Schmelzp.: 26° $NO_2^4.C_6H_4.CH_2.N(NO).O.CH_3$. *B.* In geringer Menge bei der Aetherificirung des p-Nitrobenzylisonitramins (s. o.) (H., *B.* **31**, 183). Durch salpetrige Säure aus p-Nitrobenzylhydroxylaminmethyläther $NO_2.C_7H_6.NH.O.CH_3$ [bereitet aus α-Methylhydroxylamin und p-Nitrobenzyljodid] (H.). — Krystalle. Schmelzp.: 26°. Giebt die Nitrosoreaction. Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373.

b) Methyläther vom Schmelzp.: 145—146° $NO_2^4.C_6H_4.C^1H_2.N_2O.O.CH_3$. Zur Constitution vgl.: B., *Ph. Ch.* **26**, 60. *B.* Hauptproduct der Einwirkung von CH_3J auf das Silbersalz des p-Nitrobenzylisonitramins bei Gegenwart von Aether (H., *B.* **31**, 183). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in Alkohol. Conc. Schwefelsäure spaltet unter Bildung von p-Nitrobenzylalkohol. Giebt mit alkoholischem Kali oder Ammoniak eine tief violette Lösung. Giebt die Nitrosoreaction nicht.

c) Isomere Verbindungen (Methyläther des Nitrobenzylnitramins) *s. Hptw. Bd. IV, S. 1533.*

c) ***o-Nitroderivat, β-o-Nitrobenzylhydroxylamin*** $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.OH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 10 Minuten langem Kochen von β-o-Nitrobenzylbenzisoaldoxim (Spl. zu Bd. III, S. 44) mit 20%iger Salzsäure (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *B.* **30**, 517). Aus o-Nitrobenzyl-o-Nitrobenzisoaldoxim (Spl. zu Bd. III, S. 47) und Salzsäure (KJ., KU.). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 70°. Färbt sich bei 140° dunkelblau.

a-Oxy-a-o-Nitrobenzyl-b-Phenylharnstoff $C_{14}H_{13}O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(OH).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus β-o Nitrobenzylhydroxylamin und Phenylisocyanat in Benzollösung (KJ., KU., *B.* **30**, 518). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 141°.

* **Dibenzylhydroxylamine** $C_{14}H_{15}ON$ (*S. 534—536*). a) ****α-Derivat*** $C_6H_5.CH_2.NH.O.CH_2.C_6H_5$ (*S. 534*).

S. 534, Z. 27 v. u. statt: „Kothe, B." lies: „Kothe, A."

***Nitroso-α-Dibenzylhydroxylamin** $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).O.CH_2.C_6H_5$ (*S. 534*). Zur Constitution vgl.: Brühl, *Ph. Ch.* **26**, 60. Brechungsindices in Lösung: B., *Ph. Ch.* **22**, 373. Isomere Verbindung s. o. Benzyl-β-Nitrosobenzylhydroxylamin.

β-Carbanilido-αβ-Dibenzylhydroxylamin $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.N(CO.NH.C_6H_5).O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzylhydroxylamincarbanilid (S. 304), Benzylchlorid und Natriummethylat (Beckmann, Schönermark, *J. pr.* [2] **56**, 77). α-Benzylhydroxylamin und Phenylisocyanat werden zu einer Verbindung (Schmelzp.: 107°) vereinigt, und diese wird weiter benzylirt (B., Sch.). — Schmelzp.: 107°.

b) ****β-Dibenzylhydroxylamin*** $(C_7H_7)_2N.OH$ (*S. 534*). p-Toluolsulfinsäuresalz des β-Dibenzylhydroxylamins $C_7H_8O_2S.C_{14}H_{15}ON$. Krystallmehl. Schmelzpunkt: 150° (Hälssig, *J. pr.* [2] **56**, 230).

S. 534, Z. 12 v. u. statt: „126" lies: „216".

Carbanilido-β-Dibenzylhydroxylamin $C_{21}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5.CH_2)_2N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus β-Dibenzylhydroxylamin und Phenylisocyanat (Beckmann, Schönermark, *J. pr.* [2] **56**, 78). — Schmelzp.: 117°.

β-Bis-p-Chlorbenzylhydroxylamin $C_{14}H_{13}ONCl_2 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2N.OH$. *B.* Aus p-Chlorbenzylchlorid, Hydroxylaminchlorhydrat und Na_2CO_3 in siedendem Alkohol (Neubauer, *A.* **298**, 195). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 121—122°. Ziemlich löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig p-Chlorbenzyl-p-Chlorbenzisoaldoxim.

β-Bis-o-Nitrobenzylhydroxylamin $C_{14}H_{13}O_5N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.OH$. *B.* Aus o-Nitrobenzylchlorid, salzsaurem $NH_2.OH$ und K_2CO_3 durch 3—4-stdg. Kochen in alkoholischer Lösung (Paal, Poller, *B.* **30**, 59). — Gelbe, gerippte Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 124°. Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich in Aether, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig. — Chlorhydrat. Weisse Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, durch Wasser zersetzlich.

Acetylderivat $C_{16}H_{15}O_6N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Kochen von Bis-o-Nitrobenzylhydroxylamin mit Essigsäureanhydrid (P., P., *B.* **30**, 59). — Gezähnte Krystalle aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 134°. Schwer löslich in Aether, ziemlich in heissem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

N-Benzylaldoxime und N-Benzylketoxime. N-Benzaldoxime reagiren für sich nicht mit Phenylisocyanat, spalten aber unter Umständen β-Benzylhydroxylamin ab, das seinerseits mit Phenylisocyanat reagirt (Beckmann, *J. pr.* [2] **56**, 75).

N-Benzylformaldoxim $C_8H_9ON = H_2C\overset{}{\underset{O}{\diagdown\diagup}}N.C_7H_7$. *B.* Aus β-Benzylhydroxylamin und Formaldehyd in alkoholisch-ätherischer Lösung (B., Götze, *J. pr.* [2] **56**, 74). — Derbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 116°.

N-Benzylpropionaldoxim $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5.CH\underset{O}{\diagdown\diagup}N.C_7H_7$. Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 106°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol (B., G., *J. pr.* [2] **56**, 74).

***N-Benzylönanthaldoxim, Oenanthaldoxim-N-Benzyläther** $C_{14}H_{21}ON = C_6H_{13}.CH\underset{O}{\diagdown\diagup}N.CH_2.C_6H_5$ (*S. 536*). *B.* Aus Oenanthol und β-Benzylhydroxylamin (Neubauer, *A.* **298**, 191; Wegener, *A.* **314**, 235 Anm.). — Blättrige Krystalle aus Ligroïn oder Benzol. Schmelzp.: 85° (Beckmann, Götze, *J. pr.* [2] **56**, 74), 83° (W.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Lagert sich durch Natriumalkoholat in Alkohol anscheinend zum Theil um in Oenanthylbenzisoaldoxim.

Pentandioxim(2,3)-Dibenzyläther, Dibenzylderivat des Acetylpropionyldioxims $C_{19}H_{22}O_2N_2 = CH_3.C(NO.CH_2.C_6H_5).C(NO.CH_2.C_6H_5).CH_2.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der berechneten Mengen von Pentandioxim(2,3) (Spl. Bd. I, S. 493), Benzylchlorid und Natriumäthylat am Rückflusskühler (Ponzio, *G.* **30** II, 30). — Aus Alkohol weisse Blättchen. Schmelzp.: 62—63°.

3. *Basen $C_8H_{11}N$ (*S. 536—548*).

*Derivate des Aethylbenzols (*S. 536—540*). 3) ****p-Aminoäthylbenzol*** $C_2H_5.C_6H_4.NH_2$ (*S. 537—538*). *B.* Bei der Destillation von 5-Amino-2-Aethylbenzoësäure mit überschüssigem Baryt (Giebe, *B.* **29**, 2538).

Di-p-Aethophenylguanidin $NH:C(NH.C_6H_4.C_2H_5)_2$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 1139.*

4) ****1¹-Aminoäthylbenzol, α-Phenyl-Aethylamin*** $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$ (*S. 538*). *B.* Bei der Reduction von ω-Phenoxyacetophenonoxim (Gabriel, Eschenbach, *B.* **30**, 1126). — Ueber die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkylbromiden vgl.: Men-

SCHUTKIN, *B.* **31**, 1426. Lässt sich durch fractionirte Krystallisation des Bitartrats in optisch active Modificationen zerlegen (LOVÉN, *B.* 29, 2314). — *$(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Schuppen aus Aceton-Essigäther. Schmelzp.: 213—214° (POPE, HARVEY, *Soc.* **75**, 1110). — $C_8H_{11}N.HNO_2$. Schmelzp.: 75° unter Zersetzung (KANN, TAFEL, *B.* **27**, 2307). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Bitartrat $C_8H_{11}N.C_4H_6O_6$. Beim Erkalten einer conc. wässerigen Lösung scheiden sich feine Nadeln des Salzes $C_8H_{11}N.C_4H_6O_6 + 1^1/_2 H_2O$ und dann in geringer Menge dicke Prismen des wasserfreien Salzes aus; erstere liefern beim Zersetzen durch Kalilauge inactive, letztere linksdrehende Base (LOVÉN).

d-Camphersulfonat $C_6H_5.CH(CH_3).NH_2.HSO_3.C_{10}H_{15}O$. Kleine, farblose Platten aus Aceton. Schmelzp.: 141—143°. $[\alpha]_D^{19}$: +14,6° (in Wasser; 0,5079 g in 25,1 ccm). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Spaltung in die activen Componenten durch Krystallisation gelingt nicht (P., H.).

Acetylderivat $C_{10}H_{13}ON = C_8H_{10}N.C_2H_3O$. Schmelzp.: 57°. Kp_{752}: 292—293° (i. D.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. (KANN, TAFEL, *B.* **27**, 2307).

α-Phenäthylharnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5.CH(CH_3).NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 137° (K., T., *B.* **27**, 2308). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform.

α-Diphenäthyloxamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5.CH(CH_3).NH]_2C_2O_2$. Schmelzp.: 186° (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **50**, 559; K., T., *B.* **27**, 2309). Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn.

5) *ω-***Aminoäthylbenzol, β-Phenyl-Aethylamin*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 538*). *B.* Durch Reduction von symmetrischem Triphenylglutarsäurenitril mit Natrium und Alkohol, neben Dibenzyl und HCN (HENZE, *B.* **31**, 3065).

Benzylphenäthylamin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 12-stdg. Erhitzen auf 145° von 1 Thl. Phenyl-Benzylaminomethyl-Carbinol mit 60 Thln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und PH_4J (E. FISCHER. *B.* **29**, 211). Man vermischt 1 Mol.-Gew. Benzylamin mit 1 Mol.-Gew. Phenylacetaldehyd, löst das ausgeschiedene Oel in 20 Thln. Alkohol und trägt in die siedende Lösung allmählich $2^1/_2$ Thle. Natrium ein (E. F.). — Oel. Kp_{750}: 327—328° (i. D.). Mischbar mit Alkohol und Aether. — $C_{15}H_{17}N.HCl$. Plättchen. Schmelzp.: 264—266°. — $C_{15}H_{17}N.HJ$. Tafeln aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 227°. Löslich in 60—70 Thln. heissem Wasser. — Sulfat. Schmelzp.: 186—187°.

s-Diphenäthylharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = (C_6H_5.CH_2.CH_2.NH)_2.CO$. *B.* Beim Kochen der Alkalisalze der acylirten Hydrozimmthydroxamsäuren (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 200). — Tafeln oder Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 137°. Liefert mit Salzsäure bei 180° β Phenyl-Aethylamin.

***β-Phenäthylsenföl** $C_9H_9NS = C_6H_5.CH_2.CH_2.N{:}CS$ (*S. 539, Z. 22 v. u.*). *V.* Im ätherischen Oel von Nasturtium officinale (Brunnenkresse) und Barbaraea praecox (Winterkresse) (GADAMER, *B.* **32**, 2339). Im Resedawurzelöl (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr* [2] **50**, 557). — *B.* Beim Lösen von nasturtiinsaurem (s. u.) Silber in Natriumthiosulfat (G., *B.* **32**, 2339).

Nasturtiinsäure $C_9H_{11}O_4NS_2 = HO.SO_2.O.C({:}N.CH_2.CH_2.C_6H_5).SH$. *B.* Das Silbersalz entsteht durch Fällung des Extracts von Nasturtium officinale oder Barbaraea praecox mit $AgNO_3$ (G., *B.* **32**, 2339; *Ar.* **237**, 510). — $Ag_2.C_9H_9O_4NS_2 + 2H_2O$. Weisser Niederschlag. Verliert über Schwefelsäure 1 Mol.-Gew. H_2O und schmilzt dann bei 120° unter Zersetzung. Bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat bildet sich β-Phenäthylsenföl.

***Phenäthylthioharnstoff** $C_9H_{12}N_2S = NH_2.CS.NH.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (*S. 539, Z. 21 v. u.*). Schmelzp.: 137° (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **50**, 559).

*Xylidine (*S. 540—548*). Die im Handelsxylidin vorhandenen Isomeren können in folgender Weise isolirt werden: Nach Zusatz von Eisessig in geringem Ueberschuss krystallisirt das Acetat des 4-Amino-m-Xylols aus. Aus der Mutterlauge wird durch conc. Salzsäure das 2-Amino-p-Xylol als Chlorhydrat ausgeschieden. Nach Abscheidung desselben dampft man das Filtrat ein und erhält bei gelindem Erhitzen des Trockenrückstandes das Chlorhydrat des 2-Amino-m-Xylols als krystallinisches Sublimat. Aus dem Rückstand werden die Basen abgeschieden, mit Wasserdampf destillirt und in die Formylverbindungen verwandelt; aus dem Gemisch derselben krystallisirt beim Stehen diejenige des 3-Amino-o-Xylols aus, während das Derivat des 4-Amino-o-Xylols flüssig bleibt (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **77**, 65).

Gehaltsbestimmung der Handelsxylidine: VAUBEL, *Fr.* **36**, 285.

*Derivate des 1,2-Xylols (*S. 540—542*). 1) ****v-o-Xylidin, 3-Amino-1,2-Xylol*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_3.NH_2^3$ (*S. 540*). Liefert in Form seines Sulfats bei der Nitrirung alle drei

theoretisch möglichen Mononitroderivate (NÖLTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2245). — $C_8H_{11}N.HCl$. Schmelzp.: 254°. Kp_{728}: 256°. Kp_{760}: 258° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699).

*Nitroxylidin $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)(NH_2)$ (*S. 540*). a) ***6-Nitroderivat*** (*S. 540*). *B.* Entsteht neben dem 4-Nitro- und dem 5-Nitro-Derivat sowohl bei der Nitrirung des Xylidinsulfats in Salpeter-Schwefelsäure bei — 10°, wie als Acetverbindung bei der Nitrirung des Acetxylids (Hptw. Bd. II, S. 540) mit Salpeter-Schwefelsäure unterhalb 0° (NÖLTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2245). — Braungelbe Prismen (aus Alkohol).

b) * ***4-Nitroderivat*** (*S. 540*). *Das früher von {Nölting, Stöcklin ....} beschriebene Product war unrein.* *B.* s. o. das 6-Nitroderivat (N., B., TH.). — Ziegelrothe, rautenförmige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Nur in sehr conc. Salzsäure löslich.

c) ***5-Nitroderivat.*** *B.* s. o. das 6-Nitroderivat (N., B., TH.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Unterscheidet sich vom 4-Nitroderivat durch grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie durch stärkere Basicität.

Acetnitroxylid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH.CO.CH_3$. a) ***4-Nitroderivat.*** Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160° (N., B., TH., *B.* **34**, 2247).

b) ***5-Nitroderivat.*** Weisse Nadein. Schmelzp.: 230—231° (N., B., TH.).

c) ***6-Nitroderivat.*** Schwach gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 149—150° (N., B., TH.).

Dixylylharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = CO[NH.C_6H_3(CH_3)_2]$. *Darst.* Durch Kochen von Guajakolcarbonat mit 3 Thln. v-o-Xylidin (neben einem isomeren, bei 207—209° schmelzenden Körper) (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **124**, 1103). — Schmelzp.: 240—241°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Nitrobenzol, unlöslich in Wasser und Aether.

2) ****a-o-Xylidin, 4-Amino-1,2-Xylol*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_3.NH_2^4$ (*S. 541*). Addirt SO_2 unter Bildung von weichen, bräunlichgelben Nadeln, die beim Erwärmen mit Wasser wieder in die Componenten zerfallen (BÖRNSTEIN, KLEEMANN, D.R.P. 56322; *Frdl.* **III**, 1001). — $C_8H_{11}N.HCl$. Schmelzp.: 256°. Kp_{728}: 264°. Kp_{760}: 266° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699).

*Nitroxylidin $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH_2$ (*S. 541*). *Die im Hptw. sub a beschriebene Verbendung ist nicht das 6-Nitro-, sondern das 5-Nitro-Derivat, die Angaben sub b sind zu streichen.*

a) * ***5-Nitroderivat*** (*S. 541*). *B.* Entsteht neben dem 3-Nitro- und dem 6-Nitro-Derivat durch Nitriren von Xylidin in Salpeter-Schwefelsäure bei —15° (NÖLTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2248). — Braunrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140°. Nur schwach basisch.

b) ***3-Nitroderivat.*** Scharlachrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 65—66°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Stärker basisch als das 5-Nitroderivat (N., B., TH.).

c) ***6-Nitroderivat.*** Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75°. Mit Wasserdämpfen weit schwerer flüchtig als das 3-Nitro- und 5-Nitro-Derivat (N., B., TH., *B.* **34**, 2250).

Dimethyl-a-o-Xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Destilliren seines Methylhydroxyds (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 351). — Kp: 232° (F. i. D.).

Trimethyl-a-o-Xylylammoniumjodid $C_{11}H_{18}ONJ = (CH_3)_2C_6H_3.N(CH_3)_3J$. *B.* Durch 20-stdg. Kochen von 10 g a-o-Xylidin mit 25 g wasserfreier Soda, 250 ccm Wasser und 40 g Jodmethyl (E. F., W., *B.* **33**, 350). — Prismen. Zerfällt gegen 240—242° (corr.) in tertiäre Base und CH_3J, die sich beim Abkühlen partiell wieder vereinigen.

S. 541, Z. 29 v. o. statt: „Jacobson" lies: „Jacobsen".

Chloracetxylidid $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CH_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 109°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig (GROTHE, *Ar.* **238**, 589).

Rhodanacetxylidid $C_{11}H_{12}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CH_2.S.CN$. Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 102° (G., *Ar.* **238**, 611). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Acetnitroxylid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH.CO.CH_3$. a) ***3-Nitroderivat.*** Weisse Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116° (NÖLTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2251).

b) ***5-Nitroderivat.*** Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107° (N., B., TH.).

c) ***6-Nitroderivat.*** Weisse Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 209—210° (N., B., TH.).

Dixylylharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = CO[NH.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 234—235° (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **124**, 1103).

Thiodiglykolsäuredixylidid $C_{20}H_{24}O_2N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CH_2]_2S$. Nadeln. Schmelzp.: 194° (GROTHE, *Ar.* **238**, 602).

3) * *ω-1¹-Amino-1,2-Xylol, o-Xylylamin, o-Tolubenzylamin* $(CH_3)^1C_6H_4(CH_2.NH_2)^2$ (*S. 541—542*). **Triäthyl-2¹-Bromxylylammoniumbromid** $C_{14}H_{23}NBr_2 = CH_2Br.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_5)_3Br$. *B.* Beim Erwärmen von o-Xylylendibromid mit Triäthylamin in Alkohol bis zur Lösung des Bromids (PARTHEIL, SCHUMACHER, *B.* **31**, 593). — Au-Salz. Schmelzp.: 115—116°.

*Derivate des m-Xylols (*S. 542—546*). 1) * *v-m-Xylidin, 2-Amino-1,3-Xylol* $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3.NH_2^2$ (*S. 542*). *V.* Bis zu 2% im Xylidin des Handels. Isolirung aus technischem Xylidin vgl.: NOYES, *Am.* **20**, 791. — *Darstellung aus technischem Xylidin:* Nach Entfernung des 1,2,4-Xylidins in Form des Acetats giebt man zu den Rückständen 15%ige Schwefelsäure; aus der von dem hierbei entstehenden Krystallbrei abgesaugten Mutterlauge scheidet man durch Alkali die Basen ab, die man durch ½-stdg. Kochen mit 50%iger Ameisensäure in die Formylverbindungen überführt. Bei längerem Stehen krystallisirt aus dem Reactionsproduct v-m-Formxylidid in verfilzten Nadeln aus, die man aus Alkohol umkrystallisirt und durch 8-stdg. Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift (BUSCH, *B.* **32**, 1008). — Kp_{735}: 211—212° (F. i. D.) (B.). Kp_{735}: 216° (i. D.). D^{15}: 0,980 (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **77**, 67).

S. 542, Z. 6 v. o. statt: „Gervingk" lies: „Grevingk".

Bromxylidin $C_8H_{10}NBr = (CH_3)_2C_6H_2Br.NH_2$. a) ***4-Bromderivat.*** *B.* Durch Reduction von 4-Brom-2-Nitro-1,3-Xylol (NÖLTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2260). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 21,5°. Kp_{15}: 146—147°.

b) ***5-Bromderivat.*** *B.* Durch Bromiren von v-m-Xylidin in conc. Salzsäure und Umlagern des entstandenen Stickstoffbromids durch Erwärmen der Flüssigkeit (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1974). Durch Bromiren von Xylidin in Eisessig (N., B., Th., *B.* **34**, 2259, 2261). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 49—50° (F., W.) Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 50—51° (N., B., Th.).

4,6-Dibromxylidin $C_8H_9NBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2.NH_2$. *B.* Durch Reduction des 4,6-Dibrom-2-Nitro-1,3-Xylols mittels Eisenfeile und Eisessig beim Erhitzen (AUWERS, TRAUN, *B.* **32**, 3313). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Mässig löslich in Eisessig, Ligroïn und kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol, Aether und heissem Alkohol. Bildet mit wässerigen Säuren keine Salze.

Monomethylxylidin $C_9H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von CH_3J auf v-m-Xylidin (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 643). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel von Camphergeruch. Kp: 206—207°. Reagirt nicht mit Aldehyden, salpetriger Säure und Diazoverbindungen. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Schöne, gelbe Nadeln.

Dimethylxylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von v-m-Xylidin mit überschüssigem CH_3J und conc. Natronlauge auf 130° (F., B., *M.* **19**, 644). Durch 20 stdg. Kochen von 10 g v-m-Xylidin mit 30 g Jodmethyl in Sodalösung (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 351). — Flüssig. Kp: 195—196°. Riecht campherartig. Vereinigt sich, selbst bei 6-stdg. Erhitzen auf 150°, nicht mit CH_3J (F., W.; vgl. HOFMANN, *B.* **5**, 712). Reagirt nicht mit Aldehyden, salpetriger Säure und Diazoverbindungen. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Monoäthylxylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3.NH.C_2H_5$. Campherartig riechendes Oel. Kp: 217—218° (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 645). — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Schön ausgebildete Prismen.

Diäthylxylidin $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_2C_6H_3.N(C_2H_5)_2$. Farbloses, campherartig riechendes Oel. Kp: 220—221°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (F., B., *M.* **19**, 646). — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Kleine, gelbe Nadeln.

o-Nitrobenzylxylidin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 6 stdg. Kochen von v-m-Xylidin mit o-Nitrobenzylchlorid in Alkohol unter Zusatz von entwässerter Soda (BUSCH, *B.* **32**, 1010). — Oel. — $C_{15}H_{16}O_2N_2.HCl$. Derbe Krystalle aus alkoholischer Salzsäure, die von Wasser zerlegt werden.

Formxylid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CHO$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von v-m-Xylidin mit 50%iger Ameisensäure (BUSCH, *B.* **32**, 1009). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 164—165° (B.); 176—177° (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **77**, 67). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

* **Acetxylid** $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CH_3$ (*S. 542*). Weisse Nadeln. Schmelzpunkt: 176° (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 639).

Acet-Bromxylid $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br.NH.CO.CH_3$. a) ***4-Bromderivat.*** *B.* Durch Acetyliren der entsprechenden Base (NÖLTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2261). Neben dem 5 Bromderivat durch Bromiren des Acetxylids (N., B., TH.). Aus dem Acet-4-Nitro-v-m-Xylid (s. u.) durch folgeweise Reduction, Diazotirung und Zersetzung mit Kupferbromür (N., B., TH.). — Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 136°.

b) ***5-Bromderivat.*** Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 193° (N., B., Th.), 197° (corr.) (E. Fischer, Windaus, *B.* **33**, 1974).

*Acet-4-Nitroxylid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH.CO.CH_3$ (*S. 542, Z. 22 v. o.*). *B.* Durch Nitriren von Acetxylid mit rauchender Salpetersäure bei — 15° (N., B., Th., *B.* **34**, 2259). — Schwach gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 167—168°.

Methylacetxylid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3.N(CH_3)CO.CH_3$. *B.* Beim Methyliren von Acetxylid (Friedländer, Brand, *M.* **19**, 642). — Tafeln. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Wasser und organischen Solventien. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird weder durch kochende, 80%ige Schwefelsäure, noch durch conc., alkoholische Kalilauge bei 220° verseift.

Xylylsenföl $C_9H_9NS = (CH_3)_2C_6H_3.N:CS$. *B.* Durch Erwärmen von Di-v-m-Xylylthioharnstoff mit Phosphorsäure (Busch, *B.* **32**, 1011). — Blätterige Krystallmasse, die bei Handwärme schmilzt.

Dixylylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS[NH.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch 30-stdg. Kochen von v-m-Xylidin mit CS_2 und Alkohol (B., *B.* **32**, 1011). — Prismen aus viel Alkohol. Schmelzp.: 231°.

Phenylxylylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus v-m-Xylylsenföl (s. o.) und Anilin (B., *B.* **32**, 1011). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 204°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig.

Xylylhydroxylamin $C_8H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3.NH.OH$. *B.* Durch Reduction von 2-Nitro-1,3-Xylol mit Zinkstaub in wässerig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Salmiak (v. Pechmann, Nold, *B.* **31**, 560). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 98°. Ist gegen Natronlauge bei Luftabschluss beständig, während es beim Durchleiten von Luft durch seine alkalische Lösung rasch zu 2-Nitroso-1,3-Xylol oxydirt wird (Bamberger, Brady, *B.* **33**, 273).

Glyoxim-N-Xylyläther $C_{18}H_{20}O_2N_2 =$ $(CH_3)_2C_6H_3.N\langle O \rangle CH.HC\langle O \rangle N.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitroso-1,3-Xylol und Diazomethan in ätherischer Lösung in geringer Menge (v. P., N., *B.* **31**, 560). Aus Xylylhydroxylamin und Glyoxal in essigsaurer Lösung (v. P., Schmitz, *B.* **31**, 560). — Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 203,5° unter Zersetzung.

2) * ***a-m-Xylidin, 4-Amino-1,3-Xylol*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3.NH_2^4$ (*S. 542—545*). *Abscheidung aus Rohxylidin:* {Mittels Eisessig; vgl. Limpach, *B.* **20**, 871} D.R.P. 39947; *Frdl.* **I**, 19). Zur Trennung von p-Xylidin kann man das Gemenge der Chlorhydrate in wässeriger Lösung mit Formaldehyd behandeln, wodurch p-Xylidin in Diaminodixylmethan übergeführt wird, während a-m-Xylidin nach dem Alkalisiren abgeblasen werden kann (Höchster Farbw., D.R.P. 87615; *Frdl.* **IV**, 66). — Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218. — Mit 1 Mol.-Gew. Chlorjod entsteht 5-Jodxylidin, mit 2 Mol.-Gew. Chlorjod o-Diaminobixylyl. Einwirkung von Schwefel: Dahl & Co., D.R.P. 56651; *Frdl.* **III**, 748; Anschütz, Schulz, *B.* **22**, 582; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 63951; *Frdl.* **III**, 762. Mit SO_2 entsteht die Verbindung $SO_2(C_8H_{11}N)_2$ (Nadeln. Unlöslich in Aether und Benzol. Beim Erwärmen mit Wasser schmelzend und dann zerfallend) (Boernstein, Kleemann, D.R.P. 56332; *Frdl.* **III**, 1001). Mit trockenem SO_2 gesättigtes a-m-Xylidin wandelt sich bei 5-stdg. Erhitzen auf 170—180° unter Abscheidung von Schwefel in a-m-xylylsulfaminsaures a-m-Xylydin um (Junghahn, *B.* **31**, 1234). Umsetzungsverhältnisse mit Säuren (Xylidbildung) und bromirten Säuren (Bildung von Xylidosäuren): Bischoff, *B.* **30**, 2469. Beim Erwärmen mit Acetaldehyd und Wasser auf 70° entsteht die Base $C_{20}H_{26}N_2$, mit Acetaldehyd und Salzsäure entstehen α- und β-$C_{12}H_{17}ON$ (vgl. S. 313—314). — *$C_8H_{11}N.HCl$. Schmelzp.: 235°. Kp_{728}: 253,1°. Kp_{768}: 255,1° (Ullmann, *B.* **31**, 1699). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.ZnCl_2$ (Tombeck, *A. ch.* [7] **21**, 438). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.CdCl_2$ (T.). — $(C_8H_{11}N.HBr)_2.ZnBr_2$ (T.). — $(C_8H_{11}N.HBr)_2.CdBr_2$ (T.). — $(C_8H_{11}N.HJ)_2.ZnJ_2$ (T.). — $(C_8H_{11}N.HJ)_2.CdJ_2$ (T.). — p-Toluolsulfinsaures Salz $C_7H_8O_2S.C_8H_{11}N$. Nadeln. Schmelzp.: 129,5° (Hälssig, *J. pr.* [2] **56**, 218).

*Additionsproducte (*S. 542*). $(C_8H_{11}N)_2.ZnBr_2$ (Tombeck, *A. ch.* [7] **21**, 408). — $(C_8H_{11}N)_2.ZnJ_2$ (T.). — $(C_8H_{11}N)_2.Zn(NO_3)_2$ (T.). — $(C_8H_{11}N)_2.CdCl_2$ (T.). — $(C_8H_{11}N)_2.CdBr_2$ (T.). — $(C_8H_{11}N)_2.CdJ_2$ (T.). — $(C_8H_{11}N)_2.Cd(NO_3)_2$ (T.). — $(C_8H_{11}N)_2.CdSO_4$ (T.). — $(C_8H_{11}N)_2.AgNO_3$ (T.). — $(C_8H_{11}N)_2.Ag_2SO_4$ (T.).

S. 542, Z. 21 v. u. statt: „Bl." lies: „B.".

S. 542, Z. 17 v. u. statt: „15°" lies: „25°".

*Bromxylidin $C_8H_{10}NBr = (CH_3)_2C_6H_2Br.NH_2$ (*S. 542*). a) * ***6-Bromderivat*** (*Die im Hptw. S. 542, Z. 2 v. u. als 5-Bromxylidin aufgeführte Verbindung*). *B.* Man führt 6-Nitro-1,3,4-Xylidin (Hptw. Bd. II, S. 543) durch Diazotirung und Zersetzung mit Kupferbromür in 6-Nitro-4-Brom-1,3-Xylol über und reducirt letzteres (Nölting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2253). — Schmelzp.: 99—100°.

b) ***2-Bromderivat.*** *B.* Durch Reduction von 2-Brom-4-Nitro-1,3-Xylol (N., B., Th., *B.* **34**, 2255). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 47—48°.

c) ***5-Bromderivat.*** *B.* Durch Bromirung von Xylidin in Eisessig (N., B., Th., *B.* **34**, 2256). Man bromirt 6-Nitro-1,3,4-Xylidin (Hptw. Bd. II, S. 543), eliminirt NH_2 durch die Diazoreaction und reducirt (N., B., Th.). Man diazotirt 4-Nitro-1,3,5-Xylidin (Hptw. Bd. II, S. 545, Z. 8 v. o.) zersetzt mit Kupferbromür und reducirt (N., B., Th.). — *Darst.* 10 g a-m-Xylidin werden in 80 g conc. Salzsäure eingerührt. In die Flüssigkeit, in der sich das Chlorhydrat ausgeschieden hat, lässt man unter starker Kühlung 1 Mol.-Gew. Brom, gelöst in rauchender Salzsäure, eintropfen. Die entstehende, gelbrothe Masse, ein Stickstoffbromid, wird mit conc. Salzsäure 10—15 Minuten erwärmt, bis sie weiss geworden ist (E. Fischer, Windaus, *B.* **33**, 1971). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 46—47° (F., W.); 47—48° (N., B., T.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Durch Entamidiren entsteht 5-Bromxylol(1,3). Giebt bei der Methylirung kein quaternäres Jodid.

* **Dibromxylidin** $C_8H_9NBr_2$ (*S. 543*). — $C_8H_9NBr_2.H_3PO_4$. Krystallinisch (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, 244).

5-Jodxylidin $C_8H_{10}NJ = (CH_3)_2C_6H_2J.NH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1,3,4-Xylidin, gelöst in Salzsäure und 1 Mol.-Gew. Chlorjod (Kerschbaum, *B.* **28**, 2799). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

* **Nitroxylidin** $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH_2$ (*S. 543*). a) ****2-Nitroxylidin*** (*S. 543*). Schmelzp.: 81—82° (Nölting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2260).

b) ****5-Nitroxylidin*** (*S. 543*). *Darst.* Man kocht das entsprechende Acetylderivat (s. u.) 2 Stunden lang mit 1 L. rauchender Salzsäure (Gabriel, Stelzner, *B.* **29**, 305). — Salpetrige Säure erzeugt 7-Nitromethylindazol (Hptw. Bd. IV, S. 871).

Dinitroxylidin $C_8H_9O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2(NH_2)$. a) ***2,5-Dinitroxylidin.*** *B.* Beim Kochen des entsprechenden Acetylderivats (s. u.) mit alkoholischer Schwefelsäure (1 Thl. Alkohol + $1^1/_2$ Thl. Schwefelsäure von 20%) (Klages, *B.* **29**, 313). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol.

b) ***2,6-Dinitroxylidin.*** *B.* Aus 2,4,6-Trinitro-1,3-Xylol durch Reduction mit Schwefelammonium (Miolati, Lotti, *G.* **27** I, 296). — Wird durch Schwefelammonium bei 100° in 2-Nitro-4,6-Diamino-1,3-Xylol verwandelt.

5-Brom-6-Nitroxylidin $C_8H_9O_2N_2Br = (CH_3)_2C_6HBr(NO_2).NH_2$. *B.* Durch Bromiren von 6-Nitro-1,3,4-Xylidin (Hptw. Bd. II, S. 543) (Nölting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2257). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 66—67°.

Methylxylidin $C_9H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CH_3$. *B.* Xylidinchlorhydrat (42 g) wird mit 13,5 ccm Methylalkohol 7 Stunden lang auf 170—180° erhitzt, der Rohrinhalt mit 18,4 g Natriumnitrit und Salzsäure behandelt und das abgeschiedene Nitrosamin mit Zinn und Salzsäure reducirt (Pinnow, Oesterreich, *B.* **31**, 2930). — Oel. Kp_{760}: 220,5—221,5°.

Nitrosamin $C_9H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3.N(CH_3).NO$. Oel, das nicht erstarrt (P., Oe., *B.* **31**, 2931).

5-Nitromethylxylidin $C_9H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH.CH_3$. *B.* 41 g Nitroxylylmethylnitrosamin (s. u.) werden mit 100 ccm Alkohol, 20 g Anilin und 30 ccm officineller Salzsäure 14 Stunden lang gekocht (P., Oe., *B.* **31**, 2931). — Carminrothe Platten mit grünem Oberflächenschimmer. Schmelzp.: 58°. Sehr leicht löslich in den meisten Solventien, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn.

Nitrosamin $C_9H_{11}O_3N_3 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).N(CH_3).NO$. *B.* Xylylmethylnitrosamin (s. o.) wird in Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 nitrirt (P., Oe., *B.* **31**, 2931). — Blassgelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 63°. Sehr leicht löslich in den meisten Solventien, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn.

* **Dimethylxylidin** $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3.N(CH_3)_2$ (*S. 543*). *B.* Durch Destillation seines Methylhydroxyds (E. Fischer, Windaus, *B.* **33**, 349). — Kp: 203° (Faden i. D.). Verbindet sich nur langsam mit CH_3J.

Dimethyl-5-Bromxylidin $C_{10}H_{14}NBr = (CH_3)_2C_6H_2Br.N(CH_3)_2$. Oel. Kp_{759}: 246° bis 247° (Faden i. D.) (E. F., W., *B.* **33**, 1970). — $(C_{10}H_{14}NBr.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Spiesse. Leicht löslich in heissem Wasser.

Trimethylxylylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_3.N(CH_3)_3.OH$. — Chlorid $C_{11}H_{18}NCl$. Täfelchen aus Wasser. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Hygroskopisch (E. F., W., *B.* **33**, 350). — Jodid $C_{11}H_{18}NJ$. *Darst.* Durch 6-stdg. Kochen von 10 g Dimethyl-a-m-Xylidin mit 30 g Jodmethyl, 25 g Soda und 250 ccm Wasser, Ausäthern der mit conc. Natronlauge übersättigten Flüssigkeit und 20-stdg. Erhitzen des Rückstandes aus der Aetherlösung mit 18 g CH_3J auf 100° (E. F., W., *B.* **33**, 349). Tafeln aus Alkohol. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 186° (corr.) unter Zersetzung. Löst sich bei 12° in weniger als 1 Thl. Wasser, bezw. 4—5 Thln. absolutem Alkohol. Schwerer löslich in heissem Aceton, fast unlöslich in Aether.

Trimethylbromxylylammoniumjodid $C_{11}H_{17}NBrJ = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2Br^6[N(CH_3)_3.J]^4$. Nadeln. Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 203—204° (corr.). Mässig löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem, absolutem Alkohol (E. F., W., *B.* **33**, 1970).

Amidin aus Acetanilid und m-Xylidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C(:N.C_8H_9).NH.C_6H_5$ oder $CH_3.C(:N.C_6H_5).NH.C_8H_9$. Rhombisch: FOCK, *Z. Kr.* **29**, 282. Schmelzp.: 153—154° (AUBERT).

*Acetxylid $C_{10}H_{13}ON = C_8H_9.NH.C_2H_3O$ (*S. 543*). Schmelzp.: 129° (NÖLTING, FOREL, *B.* **18**, 2677). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 456.

Acetbromxylid $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br.NH.CO.CH_3$. a) ***2-Bromderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 151—152° (NÖLTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2255).

b) ***5-Bromderivat.*** Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 196—197° (N., B., TH.); 200° (corr.) (E. F., W., *B.* **33**, 1972).

c) ***6-Bromderivat.*** Blättchen. Schmelzp.: 168—169° (N., B., TH., *B.* **34**, 2253).

Acet-5-Jodxylid $C_{10}H_{12}ONJ = (CH_3)_2C_6H_2J.NH.CO.CH_3$. Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 85° (KERSCHBAUM, *B.* **28**, 2800). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

*Acetnitroxylid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH.C_2H_3O$ (*S. 544*). b) ****5-Nitroderivat*** (*S. 544*) *Darst.* Man trägt je 50 g 1,3,4-Acetxylid in 250 ccm auf 5—10° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,4) ein, lässt 20 Minuten lang bei 15—20° stehen und giesst in kaltes Wasser (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 305).

Acet-2,5-Dinitroxylid $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Eintragen von 50 g 1,3,4-Acetxylid, gelöst in 100 g Schwefelsäure, in das abgekühlte Gemisch aus 50 g conc. Salpetersäure und 50 g Schwefelsäure (KLAGES, *B.* **29**, 312). Man lässt 6—8 Stunden lang stehen. — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 226°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Methylacetxylid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3.N(CH_3).CO.CH_3$. Nadeln aus Ligroïn (oder derbe Prismen). Schmelzp.: 65°. Sehr leicht löslich in den meisten Solventien, ziemlich schwer in eiskaltem Ligroïn (PINNOW, OESTERREICH, *B.* **31**, 2930).

α-Brompropionxylid $C_{11}H_{14}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CHBr.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 166° (BISCHOFF, *B.* **31**, 3237).

α-Brombutyrxylid $C_{12}H_{16}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CHBr.CH_2.CH_3$. Schmelzp.: 145° (B., *B.* **31**, 3237).

α-Bromisobutyrxylid $C_{12}H_{16}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CBr(CH_3)_2$. Schmelzp.: 103° (B., *B.* **31**, 3237).

α-Bromisovalerxylid $C_{13}H_{18}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Schmelzpunkt: 153° (B., *B.* **31**, 3237).

Stearylxylidin $C_{26}H_{45}ON = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.C_{17}H_{35}$. Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 95° (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 396).

Nitroxylylcarbamidsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NO_2)(NH.CO_2.C_2H_5)^4$. a) ***5-Nitroderivat.*** Gelbe Prismen. Schmelzp.: 125—126°. Schwer löslich in siedendem Aether und kaltem Benzol, ziemlich löslich in Chloroform, löslich in siedendem Wasser (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 952).

b) ***6-Nitroderivat.*** Weisse Nadeln. Schmelzp.: 120°. Löslich in kaltem Aether, Benzol, Ligroïn und siedendem Wasser (V., *Bl.* [3] **21**, 953).

Nitroxylylcarbonimid $C_9H_8O_3N_2 = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NO_2)(N:CO)^4$. a) ***5-Nitroderivat.*** Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 71—72°. Löslich in siedendem Ligroïn (V., *Bl.* [3] **21**, 952).

b) ***6-Nitroderivat.*** Erstarrt bei 0°. Kp_{97}: 212—214° (V., *Bl.* [3] **21**, 953).

*Xylylharnstoff $C_9H_{12}ON_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(CH_3)_2$ (*S. 544*). Täfelchen. Schmelzpunkt: 206—207° (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 276).

a-β-Chlorpropyl-b-Xylylharnstoff $C_{12}H_{17}ON_2Cl = CH_3.CHCl.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol (MENNE, *B.* **33**, 664).

a-Allyl-b-Xylylharnstoff $C_{12}H_{16}ON_2 = C_3H_5.NH.CO.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 165° (M., *B.* **33**, 664).

Xylylpropylenpseudoharnstoff $C_{12}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} CH_3.CH-O \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 86—88° (M., *B.* **33**, 664). — $(C_{12}H_{16}ON_2)_2H_2PtCl_6$. — $C_{12}H_{16}ON_2.HAuCl_4$. Zersetzt sich beim Erhitzen. — **Pikrat** $C_{12}H_{16}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 172—174°.

a-Phenyl-b-Xylylharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei 3 stdg. Erhitzen von 10 g Phenylurethan (S. 179) und 8 g Xylidin auf 190—200° (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 143). — Nadeln. Schmelzp.: 242—243°.

*ab-Dixylylharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = CO[NH.C_6H_3(CH_3)_2]_2$ (*S. 544*). *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von Xylidin mit Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) auf 200—210° (M., RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 135). — Schmelzp.: 262°.

ab-Bisnitroxylylharnstoff $C_{17}H_{18}O_5N_4 = CO[NH^4.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2^{1,3}]_2$. a) ***5,5'-Dinitroderivat.*** Gelbe Nadeln. Sublimirt bei 300° ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Benzol, Aether und Chloroform, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 949).

b) ***6,6'-Dinitroderivat.*** Weisse Nadeln. Sublimirt ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig (V., *Bl.* [3] **21**, 949).

Acetylxylylharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_9H_{11}ON_2(CO.CH_3)$. *B.* Aus Xylylharnstoff (s. o.) und Acetylchlorid in Pyridinlösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 276). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 201—202°.

ab-Stearylxylylharnstoff $C_{27}H_{46}O_2N_2 = C_{17}H_{35}.CO.NH.CO.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Thioharnstoffs (s. u.) mit Alkohol und $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **69**, 1601). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 92—93°.

***Xylylsenföl** $C_9H_9NS = (CH_3)_2C_6H_3.N:CS$ (*S. 544*). Schmelzp.: 24° (MARCKWALD, *B.* **32**, 1084 Anm.).

ab-Phenylxylylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 125,5—126° (DIXON, *Soc.* **67**, 558). Leicht löslich in Chloroform.

ab-Stearylxylylthioharnstoff $C_{27}H_{46}ON_2S = C_{17}H_{35}.CO.NH.CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Stearylrhodanid [bereitet aus Stearylchlorid (Hptw. Bd. I, S. 460) und Bleirhodanid] und Xylidin (D., *Soc.* **69**, 1601). — Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 71—72°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und siedendem Ligroïn.

Xylylthioallophansäureäthylester, ab-Carboxyäthylxylylthioharnstoff $C_{12}H_{16}O_2N_2S = C_2H_5O.CO.NH.CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Anilinderivat (S. 198) (DORAN, *Soc.* **69**, 329). — Rauten aus Alkohol. Schmelzp.: 152,5—153°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn.

Xylylthiuret $C_{10}H_{11}N_3S_2 = \begin{matrix} HN:C.NH.C:N.C_6H_3(CH_3)_2 \\ S \quad\quad S \end{matrix}$. Schmelzp.: 99° (BAYER & Co., D.R.P. 68697; *Frdl.* **III**, 993). — Chlorhydrat. Hellgelbbraune Krystalle. Schmelzp.: 170°. Ziemlich löslich in Wasser. — Jodhydrat. Gelbweisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. — Salicylat. Schmelzp.: 83°. — o-Kresotinat. Schmelzp.: 87°.

Brenztraubensäurexylylimid $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_3(CH_3)_2.N:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Scheidet sich allmählich aus beim Eintragen von 15 g Xylidin in die Lösung von 11 g Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) in 50 ccm Aether (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 478). Aus dem Filtrat davon krystallisirt allmählich die bei 232° schmelzende Verbindung $C_{21}H_{26}O_2N_2$. Schmelzp.: 137—138°.

***Oxalxylid** $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_2O_2[NH.C_6H_3(CH_3)_2]_2$ (*S. 544*). *B.* Durch Kochen von Glyoxim-N-m-Xylyläther (S. 314) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 619). — Schmelzp.: 205°.

Benzolsulfonxylid $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 128—129° (RABAUT, *Bl.* [3] **15**, 1036); 130—131° (SOLONINA, *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Alkalien.

Benzolsulfon-5-Nitroxylid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Beim Auflösen von Benzolsulfonxylid in kalter, rauchender Salpetersäure (RABAUT, *Bl.* [3] **15**, 1036). — Schmelzp.: 152—153°. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohre wird 5-Nitroxylidin (S. 311) abgespalten.

Dibenzolsulfonxylid $C_{20}H_{19}O_4NS_2 = (C_6H_5SO_2)_2N.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Xylidin und $C_6H_5SO_2Cl$ (S. 69) als Nebenproduct (SOLONINA, *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868). — Schmelzpunkt: 142°. Unlöslich in Alkalien.

***Xylylglycin** $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 544*). *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 2 Thln. Xylidin, 1 Thl. Monochloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) und 7 Thln. Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 61711; *Frdl.* **III**, 277).

α-Xylidopropionsäureäthylester $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus m-Xylidin und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2476). — Prismen. Schmelzp.: 42°. Kp_{753}: 274—275°.

α-Xylidobuttersäureäthylester $C_{14}H_{21}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{753}: 285—290° (B., *B.* **30**, 2477).

a-m-Xylidin und Acetaldehyd. **Verbindung** $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CH(CH_3).CH_2.CH:N.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Xylidin mit Acetaldehyd und viel Wasser auf 70° (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 1466). Bei 2—3-stdg. Erwärmen auf 90° von 2 g der α- oder β-Modification der Base $C_{12}H_{17}ON$ (S. 314) mit 2 Mol.-Gew. Xylidin und 1/2 L. Wasser (M., P.). — Platten. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Aether, Holzgeist, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Zerfällt mit Salzsäure in Xylidin und die α-Modification der Base $C_{12}H_{17}ON$.

Base $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CH(CH_3).CH_2.CHO$. ***α-Modification.*** *B.* Entsteht neben der β-Modification beim Eintröpfeln von 15 g Acetaldehyd in die Lösung von 20 g Xylidin in 40 g conc. Salzsäure und 300 g Wasser (v. M., P., *B.* **29**; 1467). Man übersättigt die nach 24 Stunden mit ganz wenig Natronlauge versetzte und filtrirte Lösung schwach mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Man trennt die beiden Isomeren durch Auslesen. — Beim Stehen der Verbindung $C_{20}H_{26}N_2$ (s. o.) mit Salzsäure (v. M., P.). — Kurze, monokline Prismen. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, Chloroform, Aceton und Säuren, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Mit Xylidin entsteht die Base $C_{20}H_{26}N_2$. Liefert dieselben Derivate wie die β-Modification. Geht theilweise beim Umkrystallisiren, beim Erwärmen mit Wasser oder Salzsäure und beim Erhitzen für sich in die β-Modification über. Beim Erhitzen über 100° entsteht 2,6,8-Trimethylchinolin (Hptw. Bd. IV, S. 336).

β-Modification. *B.* Siehe die α-Modification (v. M., P., *B.* **29**, 1467). — Trikline Prismen. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Mit Xylidin entsteht die Base $C_{20}H_{26}N_2$. Mit Anilin entsteht eine Verbindung vom Schmelzp.: 94—95°.

Benzoylderivat $C_{19}H_{21}O_2N = C_{12}H_{16}ON.C_7H_5O$. *B.* Aus der α- oder β-Modification der Base $C_{12}H_{17}ON$, Benzoylchlorid und Natronlauge (v. M., P., *B.* **29**, 1469). — Rhomboëder aus Alkohol + wenig Holzgeist. Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in warmem Benzol und Alkohol, leicht in Holzgeist und Aceton.

Oxim $C_{12}H_{18}ON_2 = C_{12}H_{17}N:NOH$. *B.* Aus der α- oder β-Modification der Base $C_{12}H_{17}ON$, $NH_3O.HCl$ und Soda + verdünntem Alkohol (v. M., P., *B.* **29**, 1470). — Prismen aus Alkohol + Holzgeist. Schmelzp.: 165°. Sehr leicht löslich in Chloroform, warmem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn.

1,3,4-Xylylhydroxylamin $C_8H_{11}ON = C_6H_3(CH_3)_2.NH.OH$. *B.* Durch Reduction von 4-Nitro-m-Xylol (Hptw. Bd. II, S. 100, Nr. 3b) in verdünntem Alkohol mit Zinkstaub bei Gegenwart von Salmiak (v. Pechmann, Nold, *B.* **31**, 559; Bamberger, Brady, *B.* **33**, 3642). — Rhombische Blättchen aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 66° (P., N.); 64,5° (B., B.). Leicht löslich ausser in Petroleumäther und Ligroïn. Beim Leiten von Luft durch eine Lösung oder Suspension in Wasser entsteht Azoxyxylol (Spl. zu Bd. IV, S. 1341). Heisse verdünnte Schwefelsäure erzeugt Hydro-p-Xylochinon (Hptw. Bd. II, S. 969), a-m-Xylidin Azoxyxylol, 2,4-Dimethylchinol (Spl. zu Bd. III, S. 326) und Aminoxylenol. Durch kalte, verdünnte Schwefelsäure wird hauptsächlich Dimethylchinol gebildet.

Glyoxim-N-m-Xylyläther $C_{18}H_{20}O_2N_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C_6H_3.N\cdot CH.HC\cdot N.C_6H_3(CH_3)_2 \\ \diagdown O \quad O \diagup \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Nitroso-1,3-Xylol (S. 46) und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) in ätherischer Lösung (v. P., N., *B.* **31**, 560). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 198°. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid + Natriumacetat Oxalxylid (S. 313) (v. P., Ansel, *B.* **33**, 619).

3) ****s-m-Xylidin, 5-Amino-1,3-Xylol*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3.NH_2^5$ (*S. 545*). *Darst.*: Noyes, *Am.* **20**, 800. — $C_8H_{11}N.H_3PO_4$. Nadeln aus siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, 244). — $(C_8H_{11}N)_2.H_3PO_4$. Krystallinisch. Geht beim Schütteln mit Aether oder Kochen mit Wasser vollständig in $C_8H_{11}N.H_3PO_4$ über (R., Sch.).

4-Chlorxylidin $C_8H_{10}NCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl.NH_2$. *B.* Entsteht neben wenig Dichlorxylidin bei der Reduction von 4-Chlor-5-Nitro-1,3-Xylol (S. 60) mit Zinn + Salzsäure (Klages, *B.* **29**, 311). — Erstarrt in der Kälte. Kp: 251°. — **Benzoylderivat.** Schmelzp.: 218° (K.).

Dichlorxylidin $C_8H_9NCl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2.NH_2$. *B.* Entsteht neben 4-Chlor-Xylidin (s. o.) bei der Reduction von 4-Chlor-5-Nitro-1,3-Xylidin mit Zinn + Salzsäure (K., *B.* **29**, 312). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 72°. Kp: 265—266°. — **Benzoylderivat.** Schmelzp.: 158° (K.).

2-Nitroso-Dimethyl-m-Xylidin $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO).N(CH_3)_2$. Grüne, gelbstichige Nadeln aus verdünntem Alkohol, bezw. grüne Prismen aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 104° (v. Pechmann, Nold, *B.* **31**, 565). — Reagirt nicht mit Diazomethan.

Phenyl-2,4,6-Trinitroxylidin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-2,4,6-Trinitroxylol (S. 60) und Anilin bei 130° (Klages, Knoevenagel, *B.* **28**, 2047). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 175°.

4) ****1¹-Amino-1,3-Xylol, m-Xylylamin, m-Tolubenzylamin*** $(CH_3)^3C_6H_4(CH_2.NH_2)^1$ (*S. 545*). *Mit dieser Base ist die im Hptw. Bd. II, S. 545 sub Nr. 5 aufgeführte Verbindung identisch; vgl. S. 315.* *B.* Durch Reduction von m-Toluylsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1336) mit Natrium + Alkohol, Ueberführen in den m-Tolubenzylharnstoff und

Zerlegen desselben durch Destilliren mit conc. Natronlauge (SOMMER, *B.* **33**, 1074). — Kp: 198—199° (S.). $Kp_{750,5}$: 205—205,5°. D^0_0: 0,9809. D^{20}_0: 0,9654 (KONOWALOW, *Ж.* **31**, 263; *C.* **1899** I, 1238). — Chlorhydrat. Schmelzp.: 208° (S.); 181—191° (unter Zersetzung) (K.). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2HgCl_2$. Schmelzp.: 184° (S.). — Chloroplatinat. Schmelzpunkt: 198—200° (K.). Unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3 + H_2O$ (K.). — Sulfat. Schmelzp.: 248° (Zers.) (S.).

5) ***m(?)-Tolylmethylamin** $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$ (*S. 545, Z. 17 v. u.*). *Die im Hptw. Bd. II, S. 545 an dieser Stelle aufgeführte Verbindung von Pieper, A. 151, 129 ist identisch mit m-Tolubenzylamin (s. o. Nr. 4)* (SOMMER, *B.* **33**, 1075).

*Derivate des p-Xylols (*S. 546—547*). 1) ***p-Xylidin, 2-Amino-1,4-Xylol** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_3(NH_2)^2$ (*S. 546—547*). *Darst.* {Aus käuflichem Xylidin mittels Schwefelsäure nach WITT, NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2064} (WITT, D.R.P. 34 854, *Frdl.* **I**, 19). Aus käuflichem Xylidin scheidet man zunächst das a-m-Xylidin (S. 310) als krystallisirtes Acetat ab und setzt dann zur Mutterlauge Salzsäure, worauf im Verlauf von einigen Tagen salzsaures p-Xylidin auskrystallisirt (LIMPACH, D.R.P. 39 947; *Frdl.* **I**, 19). Lässt sich aus rohem p-Xylidin, nach Entfernung der grössten Menge des a-m-Xylidins, mit Hülfe seiner Benzylidenverbindung (gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 102—103°) abscheiden (BAYER & Co., D.R.P. 71 969; *Frdl.* **III**, 20). Ueber Reindarstellung durch Einleiten von SO_2 in Rohxylidin vgl.: BÖRNSTEIN, KLEEMANN, D.R.P. 56 322; *Frdl.* **III**, 1001. — Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218. Ueber Methylirung vgl.: PAUL, *Z. Ang.* **1897**, 21. Vereinigt sich mit Diazokörpern direct zu Aminoazokörpern (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 67 991; *Frdl.* **III**, 638). Verwendung für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 74 198; *Frdl.* **III**, 779). — *$C_8H_{11}N.HCl$. Schmelzp.: 228°. Kp_{728}: 245,4°. Kp_{760}: 247,4° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). — $C_8H_{11}N.H_3PO_4$. Nadeln aus siedendem Wasser (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244).

Monobrom-p-Xylidin $C_8H_{10}NBr = (CH_3)_2C_6H_2Br.NH_2$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 10 g Formobromxylid (s. u.) mit 100 g conc. Salzsäure und 100 g Alkohol (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1975). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 96° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3,6-Dibromxylidin $C_8H_9NBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2.NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 30 g 2,5-Dibrom-3-Nitro-p-Xylol (S. 61) in ein siedendes Gemisch aus 21 g Eisenpulver und 120 ccm Eisessig (AUWERS, BAUM, *B.* **29**, 2344). Man kocht 3—4 Stunden. — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 91—92°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Trimethylxylylammoniumjodid $C_{11}H_{18}NJ = (CH_3)_2C_6H_3.N(CH_3)_3.J$. Prismen aus Wasser. Verflüchtigt sich bei ca. 219—222° (corr.). Löslich in etwa 10 Thln. Wasser und in 17—18 Thln. absolutem Alkohol von Zimmertemperatur (E. F., W., *B.* **33**, 350).

Trimethyl-5-Bromxylylammoniumjodid $C_{11}H_{17}NBrJ = (CH_3)_2C_6H_2Br.N(CH_3)_3.J$. Blättchen aus Wasser. Zersetzt sich gegen 191° (E. F., W., *B.* **33**, 1970).

***Formo-p-xylid** $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CHO$ (*S. 547*). Schmelzp.: 116—117° (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **77**, 67).

Formobromxylid $C_9H_{10}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br.NH.COH$. *B.* Durch Zufügen von 1 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Eisessig, zu einer eisgekühlten Lösung von Formoxylid in 12 Thln. Eisessig (E. F., W., *B.* **33**, 1974). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 150° (corr.).

Chloracetxylid $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CH_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 153° (GROTHE, *Ar.* **238**, 590).

Cyanacetxylid $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CH_2.CH_2.CN$. Nadeln. Schmelzp.: 167° (G., *Ar.* **238**, 608).

Rodanacetxylid $C_{11}H_{12}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CH_2.SCN$. Nadeln. Schmelzp.: 133° (G., *Ar.* **238**, 612).

Dixylylharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = CO[NH.C_6H_3.(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Kochen von Guajakolcarbonat (Hptw. Bd. II, S. 910) mit 3 Thln. Xylidin (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **124**, 1103). — Verflüchtigt sich bei 285° ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Benzol und Aether, sehr wenig in Chloroform, löslich in Nitrobenzol.

Thiodiglykolsäuredixylid $C_{20}H_{24}O_2N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CH_2]_2S$. Nadeln. Schmelzp.: 210° (G., *Ar.* **238**, 602).

Sulfondiessigsäuredixylid $C_{20}H_{24}O_4N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3.NH.CO.CH_2]_2SO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 237° (G., *Ar.* **238**, 606).

Benzolsulfonxylid $C_{14}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3.NH.SO_2.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 138—139° (RABAUT, *Bl.* [3] **15**, 1037).

Benzolsulfonnitroxylid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Nitriren von Benzolsulfonxylid (R.). — Schmelzp.: 174—175°.

p-Xylylhydroxylamin $C_8H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3.NH.OH$. *B.* Wie bei p-Tolylhydroxylamin (S. 285) (LUMIÈRE, SEYEWITZ, *Bl.* [3] **11**, 1043). — Schmelzp.: 88—89°. Bei der Einwirkung von Formaldehyd (BAMBERGER, *B.* **33**, 953) oder Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) entsteht O-Methylen-Bis-2,5-Xylyl-1-Hydroxylamin (s. u.), neben Azoxy-2,5-Xylol (Spl. zu Bd. IV, S. 1342) (B., TSCHIRNER, *B.* **33**, 958).

O-Methylen-Bis-2,5-Xylyl-1-Hydroxylamin $C_{17}H_{22}O_2N_2 = CH_2[O.NH.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus p-Xylylhydroxylamin (s. o.) und Formaldehyd oder Diazomethan in eiskalter, alkoholischer Lösung, neben geringen Mengen Azoxyxylol (B., *B.* **33**, 953; B., T., *B.* **33**, 958). — Nadeln aus Chloroform + Petroleumäther. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn, Petroleumäther; in kalten verdünnten Mineralsäuren löslich unter Salzbildung. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Chinon-, dann Formaldehyd-Geruch auf und die Flüssigkeit enthält 5-Amino-1,4-Xylenol(2) (Hptw. Bd. II, S. 760), mit siedender Salzsäure entsteht 5-Chlor-p-Xylidin (Hptw. Bd. II, S. 546).

2) ****p-Tolylmethylamin, 1¹-Amino-1,4-Xylol, p-Tolubenzylamin*** $(CH_3)^4C_6H_4.(CH_2.NH_2)^1$ (*S. 547*). *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (S. 61) (KONOWALOW, *Ж.* **31**, 265; *C.* **1899** I, 1238). Das Hydrochlorid entsteht bei 2—3-stdg. Erhitzen auf 155° von 5 g p-Xylylphtalimid (Spl. zu Bd. II, S. 1805) mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm rauchender Salzsäure (LUSTIG, *B.* **28**, 2988). — Schmelzp.: 12,6—13,2°. Kp_{739}: 204°. D^{20}_0: 0,9520. n_D^{20}: 1,53639 (K.). — $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$ (K.). — Pikrat $C_8H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 194—199° (unter Zersetzung) (KRÖBER, *B.* **23**, 1030); 204° (L.).

3-Nitroxylylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = NH_2.CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von Nitro-p-Xylylbenzamid (Spl. zu Bd. II, S. 1166) mit Salzsäure auf 153° (L., *B.* **28**, 2989). — Chlorhydrat Schmelzp.: 213—214°. — $(C_8H_{10}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. Zersetzung bei 231°. — Pikrat $C_8H_{10}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 211° unter Zersetzung.

4,4'-Dimethyldibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3.C_6H_4.CH_2)_2NH$. *B.* Aus 4,4'-Dimethylbenzaldazin (Spl. zu Bd. III, S. 53) durch Zinkstaub und Eisessig in siedendem Alkohol (CURTIUS, PROPFE, *J. pr.* [2] **62**, 100). — Tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 32,5°. Kp_{13}: 192—193°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck erfolgt Abspaltung von Ammoniak. — $C_{16}H_{19}N.HCl$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 272°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. — $C_{16}H_{19}N.HCl.HgCl_2$. Schmelzp.: 112°. — $(C_{16}H_{19}N)_2.H_2PtCl_6$. Gelbrothe Blättchen. Schmelzp.: 188°. — $C_{16}H_{19}N.HNO_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. Liefert bei längerem Erwärmen das Nitrosamin (s. u.). — $C_{16}H_{19}N.HNO_3$. Täfelchen. Schmelzp.: 213°. Schwer löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{19}N)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{16}H_{19}N.C_6H_3O_7N_3$. Rothe Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 153°.

Nitrosamin $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3.C_6H_4.CH_2)_2N.NO$. *B.* Aus dem Nitrit durch Erwärmen der wässerigen Lösung (C., P., *J. pr.* [2] **62**, 102). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in organischen Mitteln, unlöslich in kaltem Wasser.

***Acetylxylylamin** $C_{10}H_{13}ON = CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_3O$ (*S. 547, Z. 23 v. u.*). Schmelzp.: 107—108° (LUSTIG, *B.* **28**, 2988).

4. *Basen $C_9H_{13}N$ (*S. 548—556*).

S. 549, Z. 11 v. u. statt: „(α)" *lies:* „(β)".

4) ****γ-Phenylpropylamin, 1³-Aminopropylbenzol, γ-Phenopropylamin*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (*S. 549—550*). *B.* Bei der Reduction von β-Phenyl-β-Milchsäurenitril (Spl. zu Bd. II, S. 1572) oder von Zimmtsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1408) mit Natrium + Alkohol (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1128). — *Pikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Rhomben.

Phenopropyldimethylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.C_3H_6.N(CH_3)$. *B.* Aus Phenopropylamin und CH_3J (SENFTER, TAFEL, *B.* **27**, 2311). — Flüssig. Kp_{754}: 225°. 1 Thl. löst sich in etwa 280 Thln. Wasser bei 18°. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 140°. — Pikrat $C_{11}H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 99°.

Phenopropyltrimethylammoniumjodid $C_{12}H_{20}NJ = C_6H_5.C_3H_6.N(CH_3)_3.J$. Schmelzpunkt: 175,5° (S., T., *B.* **27**, 2312). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether und Benzol. Die freie Base $C_6H_5.C_3H_6.N(CH_3)_3.OH$ zerfällt bei der Destillation in 1-Phenylpropen (S. 87) und $N(CH_3)_3$.

Phenopropylharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5.C_3H_6.NH.CO.NH_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 143° (S., T., *B.* **27**, 2310). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Phenopropyldithiocarbamidsaures Phenopropylamin $C_6H_5.C_3H_6.NH.CS.SH + C_6H_5.C_3H_6.NH_2$. *B.* Aus Phenopropylamin und CS_2 (S., T., *B.* **27**, 2311). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 90°.

* **ab-Phenyl-Phenopropylthioharnstoff** $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5.C_3H_6.NH.CS.NH.C_6H_5$ (*S. 550, Z. 17 v. o.*). Schmelzp.: 103° (S., T., *B.* **27**, 2310). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn.

5) * ***β-Phenylpropylamin*** $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.NH_2$ (*S. 550*). Pikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 182° (FREUND, KÖNIG, *B.* **26**, 2875).

12) * ***s-Pseudocumidin, 5-Amino-1,2,4-Trimethylbenzol*** $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(NH_2)^5$ (*S. 551*). *Darst.* Aus technischem Xylidin: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 22265; *Frdl.* **I**, 20. — 1 L. Wasser löst bei 19,4° 1,198 g. Dissociationsconstante $k = 1{,}72.10^{-9}$ (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 412). Mit Chlorjod entsteht ein Jodcumidin. (Nadeln. Schmelzp.: 93°) (KERSCHBAUM, *B.* **28**, 2804). — Monophosphat. Nadeln (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244).

* **Nitropseudocumidin** $C_9H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H(NO_2).NH_2$ (*S. 551*). b) * ***3-Nitroderivat*** (*S. 551*). *B.* Bei Einwirkung von N_2O_5 auf Pseudocumidin (HOFF, *A.* **311**, 96). — Flüchtig mit Wasserdampf.

Nitrocumidin $C_9H_{11}.NH.NO_2$ *s. Diazopseudocumolsäure Bd. IV, S. 1534, Z. 7 v. o.*

Oxyphosphazopseudocumolcumidid $C_{18}H_{23}ON_2P = (CH_3)_3C_6H_2.N:PO.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. (Oder dimolekular? vgl. S. 164, Z. 3 v. o.). *B.* Wie beim entsprechenden Mesidinderivat (s. u.) (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 727). — Schmelzp.: 217°.

Thiophosphazopseudocumoläthyläther $C_{11}H_{16}ONPS = (CH_3)_3C_6H_2.N:PS.OC_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Thiophosphazopseudocumolchlorid (s. u.), gelöst in Benzol, und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat + Alkohol (M., K., *B.* **28**, 1246). — Feine Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 201°. Schwer löslich in Aether und Eisessig.

Thiophosphazopseudocumolchlorid $C_9H_{11}NClSP = (CH_3)_3C_6H_2.N:PSCl$. *B.* Bei 3—4-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Pseudocumidin mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$ (M., KÄRSTEN, *B.* **28**, 1246). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 257°. Leicht löslich in heissem Benzol, schwer in heissem Alkohol, Aether und Ligroïn.

* **Acetpseudocumidid** $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2.NH.C_2H_3O$ (*S. 552*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 456.

* **Dipseudocumylharnstoff** $C_{19}H_{24}ON_2 = CO[NH.C_6H_2(CH_3)_3]_2$ (*S. 552*). *Darst.* Durch Kochen von Pseudocumidin (3 Thle.) mit Guajakolcarbonat (1 Thl.) (Hptw. Bd. II, S. 910) (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **124**, 1103). — Nadeln, welche sich bei 280° ohne zu schmelzen verflüchtigen. Schwer löslich in Aether und Chloroform.

14) * ***ω-Aminopseudocumol, 1¹-Amino-1,2,4-Trimethylbenzol, 2,4-Dimethylbenzylamin*** $(CH_3)_2^{2,4}C_6H_3(CH_2.NH_2)^1$ (*S. 553*). *B.* Aus 2,4,2',4'-Tetramethylbenzaldazin (Spl. zu Bd. III, S. 54) durch Reduction mit Zinkstaub + Eisessig in Alkohol (CURTIUS, HAAGER, *J. pr.* [2] **62**, 113).

2,4,2',4'-Tetramethyldibenzylamin $C_{18}H_{23}N = [(CH_3)_2C_6H_3.CH_2]_2NH$. *B.* Bei der Reduction von 2,4,2',4'-Tetramethylbenzaldazin durch Zinkstaub und Eisessig in siedendem Alkohol (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 113). — Gelbliche Masse. Erstarrt bei 28,5°. Kp_{14}: 217° bis 218°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln. — $C_{18}H_{23}N.HCl$. Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 226—227°. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. — $(C_{18}H_{23}N)_2.H_2HgCl_4$. Schmelzp.: 157°. — $(C_{18}H_{23}N)_2.H_2PtCl_6$. Rothbraune Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 188°. — $C_{18}H_{23}N.HNO_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147°. Sehr beständig. — $C_{18}H_{23}N.HNO_3$. Tafeln. Schmelzp.: 211°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. — Pikrat $C_{18}H_{23}N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 142—143°.

Nitrosamin $C_{18}H_{22}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3.CH_2]_2N.NO$. *B.* Aus dem Nitrit beim Digeriren mit siedendem Alkohol (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 116). — Gelbliche Körner aus Alkohol. Schmelzp.: 73°.

15) * ***Mesidin, 2-Amino-1,3,5-Trimethylbenzol*** $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2.NH_2$ (*S. 553—555*).

1,3,5-Trimethyl-2-Amino-4-Brombenzol (Brommesidin) $C_9H_{12}NBr = (CH_3)_3C_6HBr.NH_2$. *B.* Durch Bromiren von Mesidin in conc. Salzsäure und Umlagern des entstehenden Stickstoffbromids mittels Erwärmen der Flüssigkeit (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1974). — Durchsichtige Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 39°. Leicht löslich.

Oxyphosphazomesitylenmesidid $C_{18}H_{23}ON_2P = (CH_3)_3C_6H_2.N:PO.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. (Oder dimolekular? Vgl. S. 164, Z. 3 v. o.) *B.* Bei 48-stdg. Erhitzen von 4 Mol.-Gew. salzsaurem Mesidin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 148° (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 726). — Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether u. s. w.

* **Formylmesidin** $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2.NH.CHO$ (*S. 554*). *B.* Aus Mesidin und Ameisensäure (HANTZSCH, LUCAS, *B.* **28**, 749). Entsteht auch aus Mesitylantialdoxim (Hptw. Bd. III, S. 57) und 1 Mol.-Gew. PCl_5 in der Kälte (H., L.). — Liefert mit PCl_5 bimeres Formmesididchlorid (s. u.). — Natriumsalz $Na.C_{10}N_{12}ON$ (WHEELER, *Am.* **23**, 1467).

Bimeres Formmesidid $(C_{10}H_{13}ON)_2$. *B.* Aus bimerem Formmesididchlorid (s. u.) beim Erwärmen mit Alkohol, wie auch beim Auflösen in Schwefelsäure (H., L., *B.* **28**, 751). — Krystalle aus Toluol. Schmelzp.: 285°. Sublimirbar. Leicht löslich in Vitriolöl und Phenol, schwer in Alkohol u. s. w. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verändert. Beim Erwärmen mit PCl_5 und $POCl_3$ entsteht bimeres Formmesididchlorid. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 200° in Mesidin und Ameisensäure.

Bimeres Formmesididchlorid $(C_{10}H_{12}NCl)_2 = [(CH_3)_3C_6H_2.N:CHCl]_2$. *B.* Aus Formmesidid und PCl_5 (H., L., *B.* **28**, 750). Entsteht neben Trimethylbenzonitril bei raschem Eintragen von Mesitylantialdoxim (Hptw. Bd. III, S. 57.) in überschüssiges, mit wenig Aether überschichtetes PCl_5 (H., L.). Beim Erwärmen von bimerem Formmesidid mit PCl_5 und $PClO_3$ (H., L.). — Citronengelbe Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, sehr leicht in Benzol. Beim Erwärmen mit Alkali, wie auch beim Lösen in Vitriolöl entsteht bimeres Formmesidid.

Mesitylhydroxylamin $C_9H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2.NH.OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g 2-Nitromesitylen (S. 62) in 50 ccm. Alkohol und 10 ccm Wasser mit 1 g festem Salmiak, erhitzt fast zum Sieden und trägt dann innerhalb 5—6 Minuten unter fortwährendem Schütteln 15 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Nach beendetem Zinkzusatz schüttelt man noch 1—2 Minuten, kühlt dann ab, saugt vom Zinkschlamm ab und fällt im Filtrat das Mesitylhydroxylamin durch Eiswasser (BAMBERGER, RISING, *B.* **33**, 3626; v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 561). — Nadeln, welche bei raschem Erhitzen bei 116° schmelzen, aber schon 4° vorher zu sintern anfangen. Leicht löslich ausser in Petroleumäther und kaltem Wasser. Mesitylhydroxylamin zersetzt sich beim Liegen an der Luft unter Bildung von Mesidin, Nitrosomesitylen (S. 46), Nitromesitylen und Azomesitylen (Hptw. Bd. IV, S. 1388). Dieselben Zersetzungsproducte entstehen beim Erwärmen der benzolischen Lösung des Mesitylhydroxylamins. Beim Kochen der wässerigen Lösung tritt ausserdem Mesitylchinol (Spl. zu Bd. III, S. 326) auf. Bei Einwirkung von kalter, verdünnter Schwefelsäure entstehen Nitrosomesitylen, Mesidin, Mesitylchinol; letzteres wird bei Einwirkung warmer Schwefelsäure in Hydrocumochinon (Hptw. Bd. II, S. 970) umgelagert. Aetzlaugen greifen das Mesitylhydroxylamin bei Luftausschluss nur langsam an; es bilden sich Nitro- und Nitroso-Mesitylen und Mesidin. Mesitylhydroxylamin bildet mit Benzoldiazoniumchlorid keinen Azohydroxyamido-Körper. Auch mit Nitrosomesitylen erfolgt keine Reaction.

Phenylmesityloxyharnstoff $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(OH).C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Mesitylhydroxylamin und Phenylisocyanat (S. 183) (B., R., *B.* **33**, 3630). — Nadeln. Schmelzp.: 116° unter Zersetzung.

16) * ***ω-Mesitylamin, 1¹-Amino-1,3,5-Trimethylbenzol*** $(CH_3)_2^{3,5}C_6H_3(CH_2.NH_2)^1$ (*S. 555*). *B.* Bei der Reduction von 1′-Nitromesitylen (S. 62) mit Zinn + Salzsäure (KONOWALOW, *B.* **28**, 1863; *Ж.* **31**, 268; *C.* **1899** I, 1238). — Kp_{758}: 220—221° (corr.). D^0_0: 0.9631. D^{20}_0: 0,9500. $n_D^{20,5}$: 1,53046. Ueber die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkylbromiden vgl.: MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1427). — $*C_9H_{13}N.HCl$. Schmelzp.: 245° bis 246° unter Braunfärbung. — $*(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Glänzende, orangegelbe Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — *Nitrat. Schmelzp.: 180° unter Aufblähen.

18) ***o-Aminopropylbenzol*** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus Dihydro-2-Methylindol (Hptw. Bd. IV, S. 188) durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240° (PICCININI, CAMOZZI, *G.* **28** II, 95). Durch Einwirkung alkalischer Bromlösung auf o-Propylbenzamid (Spl. zu Bd. II, S. 1383) (GOTTLIEB, *B.* **32**, 962). — Flüssigkeit von schwachem, anilinähnlichem Geruch, die sich an der Luft färbt. Kp: 222—224° (G.). Kp: 219° (P., C.). — $C_9H_{13}N.HCl$. Schmelzp.: 173°. — Pikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$ Schmelzp.: 151°.

Acetylderivat $C_{11}H_{15}ON = C_3H_7.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Schmelzp.: 104—105° (P., C.).

19) ***β-m-Tolyläthylamin*** $(CH_3)^1C_6H_4(CH_2.CH_2.NH_2)^3$. *B.* Durch Reduction von m-Tolylessigsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1374) mit Natrium + Alkohol (SOMMER, *B.* **33**, 1079). — Flüssig. Kp_{744}: 214—215°. Zieht an der Luft CO_2 an. — Chlorhydrat. Blättchen. Schmelzp: 159°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Schmilzt bei 243° unter Verkohlung. — $C_9H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Blättchen; sintert bei 73°, schmilzt unscharf bei 85°. Leicht löslich in warmem Wasser und Aether. — Pikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 173°.

m-Toläthylharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.NH.CO.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 84° (S., *B.* **33**, 1080).

5. *Basen $C_{10}H_{15}N$ (*S. 556—563*).

S. 556, Z. 19 v. u. statt: „95°" lies: „25°".

6) **Carvacrylamin, 2-Amino-1-Methyl-4-Methoäthylbenzol** $[(CH_3)_2CH]^4C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2$ (*S. 559*). *B.* {Man versetzt eine siedende alkoholische Lösung .... Tanacetonoxim .... (SEMMLER, ...}; D.R.P. 69327; *Frdl.* III, 886). Bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 235° von 5 g Carvoxim (Hptw. Bd. III, S. 113) mit $2^1/_2$ g Kali und 1 ccm Wasser (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 374). Beim Erhitzen auf 235° von Isocarvoxim (Hptw. Bd. III, S. 114) mit Kali (W., NEUMANN, *B.* **28**, 1660). — *$C_{10}H_{15}N.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 207° (W.).

Diacetylverbindung $C_{14}H_{19}O_2N = C_{10}H_{14}N(CO.CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Carvacrylamin mit Essigsäureanhydrid (W., SCH., *A.* **279**, 375). — Schmelzp.: 66°.

16) ***1, 2, 4, 5-Cumobenzylamin, 1¹-Amino-1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzol*** $(CH_3)_3^{2,4,5}C_6H_2(CH_2.NH_2)^1$ (*S. 562—563*). Pikrat $(CH_3)_3C_6H_2.CH_2.NH_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Verkohlt ohne zu schmelzen (KRÖMER, *B.* **24**, 2410).

17) ***1, 3, 4, 5-Hemimellibenzylamin, 1¹-Amino-1, 3, 4, 5-Tetramethylbenzol*** $(CH_3)_3^{3,4,5}C_6H_2(CH_2.NH_2)^1$ (*S. 563*). Pikrat $C_{10}H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 239,5° (unter partieller Zersetzung) (K., *B.* **24**, 2413).

19) ***1¹-Aminobutylbenzol*** $C_6H_5.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Bei der Reduction von 1¹-Nitrobutylbenzol (S. 63) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, *B.* **28**, 1857). — Kp_{748}: 220—220,5° (i. D.). D^0_0: 0,9505. D^{20}_0: 0,9367. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Schuppen. Schmelzp.: 184—184,5° unter geringer Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser.

20) ***1¹-Aminoisobutylbenzol*** $C_6H_5.CH(NH_2).CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduction von 1¹-Nitroisobutylbenzol-Natrium (S. 63) mit Zinkstaub in alkalischer Lösung (K., *B.* **28**, 1859). — Kp: 213,5—215° (i. D.). D^0_0: 0,9390. D^{20}_0: 0,9199. Mol. Brechungsvermögen: 48,623. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 275—277° unter Zersetzung. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Schuppen. Schwer löslich in Wasser. — Oxalat. Schmelzp.: 120,5° bis 122° unter Zersetzung.

21) ***1²-Amino-Tertiärbutylbenzol*** $C_6H_5.C(CH_3)_2.CH_2.NH_2$. *B.* Bei der Reduction von Phenylisobuttersäurenitril (Spl. zu Bd. II, S. 1392) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1047). — Oel. — Chlorhydrat. Sehr leicht löslich in Wasser.

Phenobutylharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5.C(CH_3)_2.CH_2.NH.CO.NH_2$. Tafeln. Schmelzp.: 140—141° (W., *C.* **1899** II, 1047).

22) ***5-Amino-1-Methyl-3-Methoäthylbenzol, 5-Amino-1, 3-Cymol*** $(CH_3)^1(C_3H_7)^3C_6H_3(NH_2)^5$. **2,4,6-Trinitroderivat, 2,4,6-Trinitro-1,3,5-Cymidin** $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)(C_3H_7)C_6(NO_2)_3.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2,4,6-Trinitro-5-Chlor-1,3-Cymol (S. 63.) mit alkoholischem Ammoniak auf 130° (GUNDLICH, KNOEVENAGEL, *B.* **29**, 171). — Krystalle. Schmelzp.: 103—104°.

5-Anilino-2,4,6-Trinitro-1,3-Cymol $C_{16}H_{16}O_6N_4 = (CH_3)(C_3H_7)C_6(NO_2)_3.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 2—3 stdg. Erhitzen auf 160° von 2,4,6-Trinitro-5-Chlor-1,3-Cymol mit überschüssigem Anilin (G., K., *B.* **29**, 170). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 155°.

23) ***4-Amino-1,3-Dimethyl-5-Aethylbenzol*** $(CH_3)_2^{1,3}(C_2H_5)^5C_6H_2(NH_2)^6$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem a-m-Xylidin (S. 310) mit Aethylalkohol auf 280—300° (Höchster Farbw., D.R.P. 67844; *Frdl.* **III**, 174). — Flüssig. Kp: 241°. — Acetylverbindung. Schmelzp.: 157—158°.

24) ***3-Amino-1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzol, Aminodurol*** $(CH_3)_4^{1,2,4,5}C_6H(NH_2)^3$. **6-Nitroderivat** $C_{10}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_4C_6(NO_2).NH_2$. *B.* Entsteht neben Diaminodurol bei 2-stdg. Erhitzen auf 130° von 3 g Dinitrodurol (S. 63) mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ (DAIN, *B.* **28**, 968). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 158—159°.

6. *Basen $C_{11}H_{17}N$ (*S. 563—565*).

3) ***5-Pseudobutyl-o-Toluidin, 6-Amino-1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzol*** $(CH_3)^1(C_4H_9)^3C_6H_3(NH_2)^6$ (*S. 564*).

S. 564, Z. 25 v. o. statt: „143°" lies: „243°".

5-Nitroderivat $C_{11}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)(C_4H_9)C_6H_2(NO_2).NH_2$. *B.* Durch Verseifung der Acetverbindung (S. 320) (BAUR-THURGAU, *B.* **30**, 303). — Braunrothe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 81°. Giebt bei der Reduction ein festes Orthodiamin.

***Dinitroderivat, Dinitroaminopseudobutyltoluol** $C_{11}H_{15}O_4N_3 = (CH_3)(C_4H_9)C_6H(NO_2)_2.NH_2$ (*S. 564*). *B.* Aus seiner Acetverbindung (S. 320) durch Verseifung (B.-TH.,

B. **30**, 303). — Schmelzp.: 138°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (Fabr. de Thann et Mulhouse, D.R.P. 99256; *Frdl.* **V**, 899).

2,4,5-Trinitroderivat $C_{11}H_{14}O_6N_4 = (CH_3)(C_4H_9)C_6(NO_2)_3.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung des 5-Nitroderivats (s. o.) in der Wärme (B.-Th., *B.* **30**, 304). — Schmelzp.: 168°. Lässt sich nicht diazotiren; bildet mit Alkalien rothgelbe Salze. Liefert bei energischem Nitriren ein stark saures, gelbe Nadeln bildendes Product vom Schmelzp.: 224° (vielleicht $C_6(NO_2)_5$.NH.NO?).

6-Aethylamino-2,4,5-Trinitro-1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzol $C_{13}H_{18}O_6N_4 = (CH_3)(C_4H_9)C_6(NO_2)_3.NH.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von C_2H_5Br und Alkali auf die alkoholische Lösung des 2,4,5-Trinitroderivats (s. o.) (B.-Th., *B.* **30**, 304). — Schmelzpunkt: 113°.

S. 564, Z. 22 v. u. statt: „$C_{11}H_{17}NO$" lies: „$C_{12}H_{17}NO$".

6-Acetamino-5-Nitro-1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzol $C_{13}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)(C_4H_9)C_6H_2(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Durch Nitriren von 5-Pseudobutyl-o-Acettoluid (Hptw. Bd. II, S. 564, Z. 10 v. o.) (B.-Th., *B.* **30**, 303). — Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkohol.

6-Acetamino-Dinitro-1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzol $C_{13}H_{17}O_5N_3 = (CH_3)(C_4H_9)C_6H(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Nitriren von 5-Pseudobutyl-o-Acettoluid (B.-Th., *B.* **30**, 303). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 199°.

S. 565, Z. 20 v. o. statt: „Pentamethylphenylthiocarbamid" lies: „Bis-Pentamethylphenylthiocarbamid".

6) ***α-Aminoisoamylbenzol***, **1¹-Aminometho(1³)-butylbenzol** $C_6H_5.CH(NH_2).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (S. 64) (Konowalow, Egorow, *Ж.* **30**, 1033; *C.* **1899** I, 776). — Kp_{756}: 232—235°.

7) ***Methylisopropylphenylmethyl-Amin***, **1¹-Aminodimetho(1¹,1²)-propylbenzol** $C_6H_5.C(NH_2)(CH_3).CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (S. 64) (Konowalow, Egorow, *Ж.* **30**, 1033; *C.* **1899** I, 776). — Kp_{739}: 226—227°. D^0_0: 0,95239. D^{20}_0: 0,93842. n_D^{20}: 1,51781. — $C_{11}H_{17}N.HCl$.

8) ***4-Amino-1-Methyl-3,5-Diäthylbenzol*** $(CH_3)^1(C_2H_5)_2^{3,5}C_6H_3(NH_2)^4$. *B.* Durch längeres Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit Aethylalkohol auf 300° (Höchster Farbw., D.R.P. 67844; *Frdl.* **III**, 174). — Flüssig. Kp: 238°. — **Acetylverbindung.** Schmelzpunkt: 167°.

7. *Basen $C_{12}H_{19}N$ (*S. 565*).

3) ***Tertiärbutylxylidin, 2-Amino-1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutylbenzol*** $(CH_3)_2^{1,3}(C_4H_9)^5C_6H_2(NH_2)^2$. *B.* Durch Reduction des entsprechenden Nitrobutylxylols (S. 64, Nr. 7, 5a) mit Eisen und verdünnter Essigsäure (Baur-Thurgau, *B.* **33**, 2563; Fabr. de Thann et Mulhouse, D.R.P. 99256; *C.* **1898** II, 1232). — Rhombische Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 32°. Kp: 256°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Der **Thioharnstoff** bildet Nadeln vom Schmelzp.: 234°. — **Chlorhydrat** und **Sulfat** sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Nitroderivat $C_{12}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2^{1,3}C_6H(NO_2)^4(C_4H_9)^5(NH_2)^2$. *B.* Aus 17 g Tertiärbutylxylidin gelöst in 200 g Schwefelsäure, und 10 g 100%iger Salpetersäure (B.-Th., *B.* **33**, 2563). Aus 2,4-Dinitrobutylxylol (S. 64, Z. 2 v. u.) durch Reduction mit Schwefelammonium (B.-Th.). — Schwefelgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89°. Durch Entamidirung entsteht flüssiges Nitrobutylxylol (S. 64, Z. 5 v. u).

4,6-Dinitroderivat $C_{12}H_{17}O_4N_3 = (CH_3)_2^{1,3}C_6(NO_2)_2^{4,6}(C_4H_9)^5(NH_2)^2$. *B.* Aus 17 g Tertiärbutylxylidin, gelöst in 200 g Schwefelsäure, und 25 g 100%iger Salpetersäure (B.-Th., *B.* **33**, 2563; D.R.P. 99256; *C.* **1898** II, 1232). Durch Nitrirung des 4-Nitroderivats (s. o.) (B.-Th.). — *Darst.* Durch Reduction von 2,4,6-Trinitrobutylxylol (S. 65) mit alkoholischem Schwefelammonium: B.-Th. — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 186°. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Ligroïn.

Formylderivat des Butylxylidins $C_{13}H_{19}ON = C_{12}H_{17}NH.CHO$. Nadeln. Schmelzpunkt: 173° (B.-Th.).

Acetylderivat des Butylxylidins $C_{14}H_{21}ON = C_{12}H_{17}.NH.C_2H_3O$. Tafeln. Schmelzpunkt: 81° (B.-Th.).

Acetylderivat des Dinitrobutylxylidins $C_{14}H_{19}O_5N_3 = C_{12}H_{15}O_4N_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Durch Nitriren von Acetylbutylxylidin (B.-Th.). — Schmelzp.: 192°.

Diacetylderivat des Dinitrobutylxylidins $C_{16}H_{21}O_6N_3 = C_{12}H_{15}O_4N_2.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Dinitrobutylxylidin und Essigsäureanhydrid (B.-Th.). — Krystallkörner. Schmelzpunkt: 154°.

Tertiärbutylxylylsenföl $C_{13}H_{17}NS = (CH_3)_2{}^{1,3}C_6H_2(C_4H_9)^5(N:CS)^2$. *B.* Beim Kochen von Butylxylidin mit CS_2 in Alkohol in geringer Menge (B.-Th., *B.* 33, 2564). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 83°.

4) ***Flüssiges Tertiärbutylxylidin, 4-Amino-1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutylbenzol*** $(CH_3)_2{}^{1,3}C_6H_2(C_4H_9)^5(NH_2)^4$. *B.* Durch Reduction des entsprechenden Nitrobutylxylols (S. 64, Nr. 7, 5 b) mit Eisen und verdünnter Essigsäure (B.-Th., *B.* 33, 2566). — Oel. Kp: 246°. — Chlorhydrat und Sulfat sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

5) ***Aminopropylmesitylen, 4-Amino-1,3,5-Trimethyl-2-Propylbenzol*** $(CH_3)_3(C_3H_7)C_6H.NH_2$. *B.* Bei der Reduction von Nitropropylmesitylen [dargestellt durch Eintröpfeln unter Kühlung von 2 Mol.-Gew. rauchender Salpetersäure in 1 Mol.-Gew. Propylmesitylen (S. 22)] mit Eisen und Eisessig (Töhl, Tripke, *B.* 28, 2462). — Oel. — $C_{12}H_{19}N.H_2SO_4$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Wasser. — Acetylderivat. Schmelzp.: 161° (T., Tr.).

*Sulfinsäuren des Anilins und seiner Homologen (*S. 566—567*).

I. *Sulfinsäuren des Anilins (*S. 566*).

Dimethylanilinsulfinsäure $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2N.C_6H_4.SO_2H$. *B.* Entsteht, neben einer isomeren Verbindung (s. u.), beim Zersetzen des Additionsproducts aus Thionylchlorid und Dimethylanilin mit Eiswasser (Michaelis, Schindler, *A.* 310, 148). — Die freie Säure ist sehr wenig beständig; wird sie durch stärkere Säuren aus ihren Salzen abgeschieden, so zerfällt sie in Thionyldimethylanilin und schweflige Säure: $2HSO_2.C_6H_4N(CH_3)_2 = SO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + SO_2 + H_2O$. — $Na.C_8H_{10}O_2NS(+ xH_2O)$. Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.C_8H_{10}O_2NS(+ xH_2O?)$. Rhombische Tafeln (aus Wasser). An der Luft verwitternd.

Verbindung $C_8H_{11}O_2NS$. *B.* Beim Zersetzen des Additionsproducts aus Thionylchlorid und Dimethylanilin mittels Eiswassers (M., Sch., *A.* 310, 145). — Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 126° (Zersetzung). Färbt sich an der Luft und im Exsiccator unter Abgabe von SO_2 heller. Wird beim Kochen mit Wasser in SO_2, Dimethylanilin und Thionyldimethylanilin zerlegt. Beim Kochen mit Alkalien erfolgt unter Abscheidung von Dimethylanilin Lösung.

Diäthylanilinsulfinsäure $C_{10}H_{15}O_2NS = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.SO_2H$. Die freie Säure wird beim Erwärmen mit Säuren in SO_2 und Thionyldiäthylanilin gespalten (M., Sch., *A.* 310, 154). — $Na.C_{10}H_{14}O_2NS$. Farblose Krystalle (aus Alkohol). — $K.C_{10}H_{14}O_2NS$.

*Sulfonsäuren des Anilins und seiner Homologen (*S. 567—584*).

Durch Behandeln der Chloride nitrirter Sulfonsäuren mit Jodwasserstoffsäure (*s. S. 568, Z. 6 v. o.*) *entstehen nicht Sulfimide, sondern Disulfide*: $2C_6H_4(NO_2).SO_2Cl + 10HJ = [C_6H_4(NO_2)]_2S_2 + 2HCl + 4H_2O + 10J$ (Cleve, *B.* 21, 1099).

Einige Aminosulfonsäuren liefern durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien oder analog wirkenden Substanzen schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (Bayer & Co., D.R.P. 97 541; *C.* 1898 II, 688).

I. *Sulfonsäuren des Anilins (*S. 568—577*).

1) *Anilinsulfonsäuren $C_6H_7O_3NS$ (*S. 568—570*). Die drei durch Nitriren von Benzolsulfonsäure und darauf folgende Reduction mit Schwefelammonium erhaltenen Aminosäuren können nach dem Umkrystallisiren mechanisch getrennt werden. Die leichteren Krystalle der m-Säure werden abgeschlämmt, der Rückstand wird bei 110—120° getrocknet und die hierbei zu Pulver zerfallende p-Säure abgesiebt (Franklin, *Am.* 20, 457).

a) * ***o-Anilinsulfonsäure*** $NH_2.C_6H_4(SO_3H) + {}^1/_2H_2O$ (*S. 568*). *B.* Durch Einwirkung von SO_2 auf Phenylhydroxylamin in 60%igem Alkohol bei ca. 10° (Bretschneider, *J. pr.* [2] 55, 286). Durch Erhitzen von p-Bromacetanilid mit conc. Schwefelsäure auf 170—180° und Behandeln der erhaltenen 4-Bromanilin-2-Sulfosäure mit Zinkstaub in alkalischer Lösung (Bindschedler, D.R.P. 84 141; *Frdl.* IV, 90). Aus Phenylsulfaminsäure durch Umlagerung mittels Schwefelsäure in kalter Eisessiglösung (Bamberger, Kunz, *B.* 30, 2277). — *Darst.* Durch Eintragen eines Gemisches von Natronlauge und Zinkstaub in mit Soda neutralisirte 4-Bromanilin-2-Sulfonsäure (Gerilowsky, *B.* 29, 1075;

vgl. KREIS, *A.* **286**, 386). — 100 ccm wässerige Lösung halten bei 15⁰ 1,5 g Säure (K.). Lagert sich bei 7-stdg. Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in p-Anilinsulfosäure um. — $NH_4.C_6H_6O_3NS$. Krystalle aus Alkohol (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 288). — Cu. $C_{12}H_{12}O_6N_2S_2$. Grün, krystallinisch (B.).

b) ****m-Anilinsulfonsäure*** $NH_2.C_6H_4.SO_3H + 1^1/_2 H_2O$ (*S. 568*). *B.* Anilin wird theilweise in die m-Sulfosäure verwandelt, wenn Anilinsulfat in stark rauchende Schwefelsäure eingetragen wird (ARMSTRONG, BERRY, *P. Ch. S.* Nr. 226). — *Darst.* Man löst 100 g 4-Bromanilin-3-Sulfonsäure in 1 L. kochendem Wasser durch Sodazusatz, versetzt dann mit dem zu einem Brei angerührten Gemenge aus 32 g Aetznatron, 50 g Wasser und Zinkstaub und kocht 6 Stunden lang (KREIS, *A.* **286**, 379). — 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 9⁰ 1,9871 g (K.). — $Ba(C_6H_6O_3NS)_2 + 5H_2O$ (K.). — $(C_6H_7O_3NS)_3.H_3PO_4$. Körnige Krystalle. Wird durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262).

c) ****p-Anilinsulfonsäure, Sulfanilsäure*** $NH_2.C_6H_4(SO_3H)$ (*S. 568—569*). *B.* Das Baryumsalz entsteht beim $4^1/_2$-stdg. Erhitzen von phenylsulfaminsaurem Baryum auf 180⁰ (BAMBERGER, HINDERMANN, *B.* **30**, 655). Die Säure entsteht durch Umlagerung aus der o-Säure bei 7-stdg. Erhitzen in conc. Schwefelsäure (B., KUNZ, *B.* **30**, 2277). — Verhält sich gegenüber Phenolphtaleïn, Lackmus, Orcin, Rosolsäure, Poirrierblau und Helianthin wie eine einbasische Säure (ASTRUC, *C. r.* **130**, 1563). — $(C_6H_7O_3NS)_3.H_3PO_4$. Nadeln. Wird durch Wasser sofort zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262). — Quantitative Bestimmung: Durch Zerlegen mit Bromwasser und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure: BRENZINGER, *Fr.* **35**, 599.

*S. 569, Z. 3 v. o. statt: „J. pr. [2] **29**" lies: „J. pr. [2] **20**".*

*Pikrylsulfanilsäure $C_{12}H_8O_9N_4S = (NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 569*). *B.* Durch Erhitzen von Sulfanilsäure, Pikrylchlorid und Natriumacetat in conc. wässeriger Lösung (NÖLTING, v. SALIS-MAYENFELD, D.R.P. 42 276; *Frdl.* **I**, 327). — Gelber Farbstoff.

*p-Acetanilidsulfonsäure $C_8H_9O_4NS = CH_3.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 569*). *B.* Durch Behandlung von p-Brom- (oder Chlor-) Acetanilid mit einem sauren oder neutralen schwefligsauren Salz der Erdalkalien oder Alkalien (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 101 777; *C.* **1899** I, 1175). Durch Eintragen von Acetanilid in rauchende Schwefelsäure (JUNGHAHN, *B.* **33**, 1366). — Verfilzte Nadeln. — *Natriumsalz. *Darst.* HOFFMANN-LA ROCHE, D.R.P. 92 796; *Frdl.* **IV**, 1152; vgl. auch: SCHWARZ, *C.* **1897** I, 611.

p-Phenylureïdobenzolsulfonsäure $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben wenig Diphenylharnstoff beim Schütteln von sulfanilsaurem Natrium, gelöst in 8—10 Thln. Wasser, mit 1 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (PAAL, GAUSER, *B.* **28**, 3232). — Flache Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich bei 270⁰ ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. — $Ca(C_{13}H_{11}O_4N_2S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Tafeln aus heissem Wasser. — $Ba(C_{13}H_{11}O_4N_2S)_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_{13}H_{11}O_4N_2S$. Nadeln und Prismen.

p-Phenylureïdobenzolsulfonsäureäthylester $C_{15}H_{16}O_4N_2S = C_{13}H_{11}N_2SO_4.C_2H_5$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 155⁰ (P., G.). Leicht löslich in Aether.

d) ****Phenylsulfaminsäure*** $C_6H_5.NH.SO_3H$ (*S. 570*). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von 1 Thl. Sulfamidsäure mit 5—6 Thln. Anilin (PAAL, KRETZSCHMER, *B.* **27**, 1244; P., JÄNICKE, *B.* **28**, 3161). Man extrahirt das gebildete Salz mit absolutem Methylalkohol. — Lagert sich in Eisessiglösung mit wenig Schwefelsäure bei niederer Temperatur in o-Anilinsulfosäure, bei 7-stdg. Erhitzen in conc. Schwefelsäure in p-Anilinsulfosäure (Sulfanilsäure) um (BAMBERGER, KUNZ, *B.* **30**, 2276). Das Baryumsalz lagert sich, $4^1/_2$ Stunden lang auf 180⁰ erhitzt, in sulfanilsaures Baryum um (B., HINDERMANN, *B.* **30**, 655). — $NH_4.C_6H_6O_3NS$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 152⁰. Leicht löslich in Wasser und Holzgeist, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — *Anilinsalz $C_6H_7O_3NS.C_6H_7N$. Scheidet sich aus beim Vermischen von 2,78 g Thionylanilin, gelöst in 8,4 g Benzol, mit der Lösung von 4 g Phenylhydroxylamin in 100 g Benzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 988). — o-Toluidinsalz. Scheidet sich aus beim Vermischen der Benzollösungen von 1 Mol.-Gew. Thionylanilin und 2 Mol.-Gew. o-Tolylhydroxylamin, neben o-Azoxytoluol (M., P.). Schmelzp.: 205⁰ unter Blauviolettfärbung. — m-Toluidinsalz. Krystallpulver. Verkohlt bei 350⁰ ohne zu schmelzen (M., P.). — p-Toluidinsalz. Blättchen. Schmelzp.: 236⁰ unter Blaufärbung (M., P.).

Methylphenylsulfaminsäure $C_7H_9O_3NS = C_6H_5.N(CH_3).SO_3H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 569.*

2) *Anilindisulfonsäuren $C_6H_7O_6NS_2 = NH_2.C_6H_3(SO_3H)_2$ (*S. 570—571*). d) ***Anilin-2,5-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Reduction von 2-Nitro-1,4-Benzoldisulfonsäure mit Eisen

in essigsaurer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 77192; *Frdl.* **IV**, 38). — Natriumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

5) * **Bromanilinsulfonsäuren** $C_6H_6O_3NBrS = NH_2.C_6H_3Br.SO_3H$ (*S. 571—572*).

d) * ***4-Bromanilin-2-Sulfonsäure*** (*S. 572*). *B.* Man erhitzt 20 g Acet-p-Bromanilid mit 10 g Schwefelsäure bis zum Erstarren der Schmelze und dann noch 1 Stunde lang auf 175° (KREIS, *A.* **286**, 381; vgl. {BORNS, *A.* **187**, 368}). — Krystallisirt, wasserfrei, in Blättchen. 100 ccm der Lösung enthalten bei 15° 0,419 g der Nadeln und 0,393 g der Blättchen (K.). — $Ag.C_6H_5O_3NBrS$ (K.).

e) * ***4-Bromanilin-3-Sulfonsäure*** (*S. 572*). *B.* Man trägt 30 g Acet-p-Bromanilid in 200 g rauchende Schwefelsäure (mit 15% SO_3) ein und erhitzt 15 Minuten lang auf 145° (K., *A.* **286**, 378). Man giesst auf 600 g Eis. — 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 13° 0,9763 g (K.). — *Baryumsalz. Krystallisirt auch wasserfrei (K.).

11) * **Nitranilinsulfonsäuren** $C_6H_6O_5N_2S = NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_3H$ (*S. 574—575*).

S. 575, Z. 27 v. o. statt: „B. 205" lies: „A. 205".

e) ***3-Nitranilinsulfonsäure(4).*** *B.* Beim Erhitzen unter Umrühren bis zum Schmelzen von 85 g m-Dinitrobenzol mit 800 ccm Natriumsulfitlösung von 25% (NIETZKI, HELBACH, *B.* **29**, 2448; D.R.P. 86097; *Frdl.* **IV**, 90). Man übersättigt mit Salzsäure und kocht auf. — Durch partielle Reduction von 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure(1) (N., H.). — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. Zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure bei 180° in Schwefelsäure und m-Nitranilin. Verwendung für Azofarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 89091; *Frdl.* **IV**, 723). — $K.C_6H_5O_5N_2S$. Gelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol.

14) * **Dimethylanilinsulfonsäure** $C_8H_{11}O_3NS = (CH_3)_2N.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 575—576*). a) * ***p-Säure*** $C_8H_{11}O_3NS + H_2O$ (*S. 575—576*). *B.* {Entsteht, neben Thiodimethylanilin, aus Dimethylanilin und $SOCl_2$} durch Zersetzen des Reactionsproducts mit Wasser {(MICHAELIS, GODCHAUX, ...}; M., SCHINDLER, *A.* **310**, 139). Durch Einwirkung von SO_2 auf Dimethylanilinoxyd (S. 149) neben der o-Sulfosäure, Dimethylanilin und anderen Producten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1892). — Trikline Prismen oder Blättchen aus Wasser, die bei 135° wasserfrei werden und, rasch erhitzt, bei 270—271° aufschäumen. Leicht löslich in heissem Wasser und Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

b) ***o-Säure.*** *B.* Durch Einwirkung von SO_2 auf Dimethylanilinoxyd neben der p-Säure u. s. w. (s. o.) (B., TSCH., *B.* **32**, 1893). — Nadeln aus sehr wenig Wasser. Schmelzp.: 229—230°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

19) * **Diphenylaminsulfonsäure** $C_{12}H_{11}O_3NS = C_6H_5.NH.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 576*). *Darst.* 200 g Oleum (20% SO_3-Gehalt) werden auf 5° abgekühlt, mit 100 g trockenem Diphenylacetamid (Hptw. Bd. II, S. 367) versetzt und 2 Stunden auf 45° erwärmt. Man trägt in 250 ccm Wasser ein und kocht 3 Stunden (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **1899**, 1027, 1051). — Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Verwendung der Diphenylaminsulfonsäure und ihrer Alkylderivate für Triphenylmethanfarbstoffe: GEIGY & Co., D.R.P. 73092, 73178, 76072, 77328; *Frdl.* **III**, 115, 1001; **IV**, 181, 182. — $Na.C_{12}H_{10}O_3NS$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Ziemlich löslich in Wasser.

Acetyldiphenylaminmonosulfosäure $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5.N(CO.CH_3).C_6H_4.SO_3H$. *B.* Durch Behandlung von Diphenylacetamid (Hptw. Bd. II, S. 366) mit rauchender Schwefelsäure (G., W., *Z. Ang.* **1899**, 1028). — $Ba(C_{14}H_{12}O_4NS)_2$. Zerfliesslich.

20) * **Säuren** $C_{12}H_{11}O_6NS_2$ (*S. 576*). b) * ***Diphenylamindisulfonsäure*** (*S. 576*). *Darst.* Diphenylamin (S. 155) wird mit Schwefelsäuremonohydrat auf 130—140° oder mit Oleum (25% SO_3-Gehalt) auf 110—120° erhitzt (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **1899**, 1053). — $C_{12}H_9NS_2O_6K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Weisse Krystalle. — $C_{12}H_9NS_2O_6Ba + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Löslich in Wasser. — $C_{12}H_9NS_2O_6Cu + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100°.

21a) **2,4-Dinitrodiphenylaminsulfonsäuren** $C_{12}H_9O_7N_3S = (NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4.SO_3H$. Die 3'-Sulfosäure und die 4'-Sulfosäure geben beim Erhitzen mit Schwefel + Schwefelalkali Farbstoffe, welche Baumwolle schwarz färben (DAHL & Co., D.R.P. 101862, 105058; *C.* **1899** I, 1172; **1899** II, 1078). Die 3'-Sulfosäure liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure eine Polynitrodiphenylaminsulfosäure, aus der man mit Schwefel und Schwefelalkalien bei 150—180° einen schwarzen Baumwollfarbstoff erhält (D. & Co., D.R.P. 106039; *C.* **1900** I, 701).

21b) **2,4,6-Trinitrodiphenylaminsulfonsäure** $C_{12}H_8O_9N_4S = (NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.SO_3H$ *s. Pikrylsulfanilsäure Hptw. Bd. II, S. 569 und Spl. Bd. II, S. 322.*

21c) **Mononitrodiphenylamindisulfonsäure** $C_{12}H_{10}O_8N_2S_2$. *B.* Durch Nitrirung der Diphenylamindisulfosäure (S. 323) (Gnehm, Werdenberg, *Z. Ang.* **1899**, 1054). — $K_2.C_{12}H_8O_8N_2S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Orangerothe Krystalle.

21d) **Methyldiphenylaminsulfonsäure** $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5.N(CH_3).C_6H_4.SO_3H$. *B.* 185 g Methyldiphenylamin (S. 158) werden mit 100 g gewöhnlicher Schwefelsäure 10 Stunden lang auf 160° erhitzt (Cloëz, *C. r.* **124**, 900). — Die Säure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in verdünnter Salzsäure. Gemeinsame Oxydation mit Diphenylaminsulfosäure: Geigy & Co., D.R.P. 73178; *Frdl.* **III**, 1001. — Natriumsalz. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

21e) **Nitrobenzylanilin-p-Sulfonsäure** $C_{13}H_{12}O_5N_2S = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.SO_3H$. a) ***o-Nitroderivat.*** *B.* Aus o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) und Sulfanilsäure (S. 322) (Höchster Farbw., D.R.P. 109608; *C.* **1900** II, 408). — Löslich in heissem Wasser. Nicht unzersetzt schmelzbar. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich mit schwach gelblicher Farbe. Giebt bei der Oxydation mit Permanganat o-Nitrobenzylidensulfanilsäure (Spl. zu Bd. III, S. 30).

b) ***p-Nitroderivat.*** *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) und Sulfanilsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 109608; *C.* **1900** II, 408). — In Wasser schwerer löslich als die o-Verbindung. Giebt bei der Oxydation mit Permanganat p-Nitrobenzylidensulfanilsäure (Spl. zu Bd. III, S. 30).

21f) **Methylbenzylanilinsulfonsäure** $C_6H_5.CH_2.N(CH_3).C_6H_4.SO_3H$ und **Aethylbenzylanilinsulfonsäure** $C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5).C_6H_4.SO_3H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 582.* — Alkylbenzylanilinsulfosäuren condensiren sich in wässeriger Lösung bei 110° mit Aldehyden (Benzaldehyd, Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd) ohne Gegenwart besonderer Condensationsmittel zu Sulfosäuren von Leukomalachitgrünen (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 50782; *Frdl.* **II**, 47).

2. *Sulfonsäuren der Toluidine und des Benzylamins (*S. 577–582*).

*Sulfonsäuren des o-Toluidins (*S. 577—579*). ***Toluidinsulfonsäuren** $C_7H_9O_3NS$ (*S. 577—578*). a) ****2-Toluidin-3-Sulfonsäure, 2-Aminotoluolsulfonsäure(3)*** $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^2(SO_3H)^3$ (*S. 577*). *B.* Aus o-Tolylhydroxylamin (S. 259) mittels schwefliger Säure in geringer Menge (Bretschneider, *J. pr.* [2] **55**, 291).

b) ****2-Toluidin-4-Sulfonsäure, 2-Aminotoluolsulfonsäure(4)*** $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^2(SO_3H)^4$ (*S. 577*). *Darst.*: Wynne, Bruce, *Soc.* **73**, 745).

c) ****2-Toluidin-5-Sulfonsäure, 2-Aminotoluolsulfonsäure(5)*** $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^2(SO_3H)^5$ (*S. 577—578*). *B.* Beim Erhitzen von Di-o-tolylharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 464) mit conc. Schwefelsäure auf 150° (Cazeneuve, Moreau, *Bl.* [3] **19**, 23).

Acet-o-toluidsulfonsäure $C_9H_{11}O_4NS = CH_3.C_6H_3(NH.CO.CH_3).SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von Acet-o-Toluid (S. 251) in rauchende Schwefelsäure (Junghahn, *B.* **33**, 1366). — Nadeln.

d) ****o-Tolylsulfaminsäure*** $(CH_3)^1C_6H_4(NH.SO_3H)^2$ (*S. 578*). *B.* Das NH_4-Salz entsteht beim Erhitzen unter Umschütteln von 1 Thl. gepulverter Sulfamidsäure mit 5 bis 6 Thln. o-Toluidin (S. 245) (Paal, Jänicke, *B.* **28**, 3162). — $NH_4.C_7H_8O_3NS$. Nadeln. Schmelzp.: 241°. — o-Toluidinsalz $CH_3.C_6H_4.NH(SO_3H).CH_3.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus o-Thionyltoluidin (Hptw. Bd. II, S. 460) und o-Tolylhydroxylamin (S. 259) (Michaelis, Petow, *B.* **31**, 992). Schmelzp.: 212°. — m-Toluidinsalz. Schmelzp.: 208°. — p-Toluidinsalz. Schmelzp.: 241° (M., P.).

e) ***o-Aminobenzylsulfonsäure*** $NH_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. *B.* Aus o-Nitrobenzylsulfosäure (S. 80) durch Reduction (Kalle & Co., D.R.P. 93700; *Frdl.* **IV**, 777; Marckwald, Frahne, *B.* **31**, 1856). — Krystalle aus Salzsäure. Schwer löslich in Wasser. Verwendung für Azofarbstoffe: K. & Co., D.R.P. 93700, 108706; *C.* **1900** I, 1212). — $Na.C_7H_8O_3NS + H_2O$.

2-Aminotoluoldisulfonsäure(4,5) $C_7H_9O_6NS_2 = (CH_3)^1C_6H_2(NH_2)^2(SO_3H)_2^{4,5}$. *B.* Durch Sulfoniren von 2-Toluidin-4-Sulfonsäure (s. o.) mit Chlorsulfonsäure bei 150° (Wynne, Bruce, *Soc.* **73**, 746). — Nadeln. Schwer löslich. Durch Eliminirung der NH_2-Gruppe in Toluol-3,4-Disulfonsäure (S. 78) überführbar. — $K_2.C_7H_7O_6NS_2 + 2H_2O$. Schuppen. Leicht löslich. — $Ba.C_7H_7O_6NS_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Schuppen. Schwer löslich.

Nitrotoluidinsulfonsäuren** $C_7H_8O_5N_2S = (CH_3)^1C_6H_2(NO_2)(NH_2)^2.SO_3H$ (*S. 578 bis 579*). a) ****3-Nitro-2-Toluidin-5-Sulfonsäure (*S. 578*). *Darst.* o-Acettoluid (S. 251)

wird mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydrid 1 Stunde auf 100° erhitzt und dann mit Salpeter-Schwefelsäure unter Eiskühlung nitrirt (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 105).

Monomethyl-o-Toluidinsulfonsäure(4) $C_8H_{11}O_3NS = (CH_3)^1C_6H_3(NH.CH_3)^2(SO_3H)^4$. *B.* Methyltoluidin (S. 247) wird unter Kühlung in rauchende Schwefelsäure von 30% Anhydrid eingetragen und auf 50° erwärmt (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 109). — Blättchen oder Tafeln aus heissem Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,76 Thle. Säure. — $Na.C_8H_{10}O_3NS$. Blättchen aus absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine, undeutliche Krystalle.

Acetylderivat $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_3(CH_3)[N(CH_3).CO.CH_3]SO_3H$. *B.* Durch Acetylirung von Methyl-o-Toluidinsulfonsäure (G., B., *A.* **304**, 110). Durch Sulfurirung von Methyl-o-Acettoluid (S. 252) mit rauchender Schwefelsäure (G., B.). — Baryumsalz. Flache Prismen. 100 Thle. einer bei 20° gesättigten, wässerigen Lösung enthalten 31,98 Thle. Salz.

Monomethyl-o-Toluidinsulfonsäure $C_8H_{11}O_3NS = (CH_3)^1C_6H_3(NH.CH_3)^2(SO_3H)^?$. *B.* Durch Sulfuriren von Methyltoluidin (S. 247) mit Schwefelsäuremonohydrat bei 180° bis 210° (G., B., *A.* **304**, 111). — Nädelchen aus Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,498 Thle. Säure. — Baryumsalz. Leicht löslich in Wasser.

*Sulfonsäuren des m-Toluidins (*S. 579*). ***Säuren** $C_7H_9O_3NS$ (*S. 579*). c) ***m-Aminobenzylsulfonsäure*** $NH_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. *B.* Durch Reduction der in Alkohol gelösten m-Nitrobenzylsulfonsäure S. 80) mittels Schwefelammoniums (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 254). — Krystallinischer Niederschlag von stark saurer Reaktion. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

d) ***m-Tolylsulfaminsäure*** $CH_3.C_6H_4.NH.SO_3H$. m-Toluidinsalz $C_7H_9O_3NS.C_6H_4(CH_3).NH_2$. Schmelzp.: 202°. — p-Toluidinsalz. Schmelzp.: 235—236° (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 993).

*Sulfonsäuren des p-Toluidins (*S. 579—581*). ***Toluidinsulfonsäuren** $C_7H_9O_3NS$ (*S. 579—580*). a) ****4-Toluidin-2-Sulfonsäure, 4-Aminotoluolsulfonsäure(2)*** $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^4(SO_3H)^2$ (*S. 579—580*). *B.* Beim Erhitzen von ab-Di-p-tolylharnstoff (S. 272) mit conc. Schwefelsäure auf ca. 150° (CAZENEUVE, MOREAU, *Bl.* [3] **19**, 22). Entsteht beim Eintragen von 4-Diazotoluolsulfonsäure(2) (Hptw. Bd. IV, S. 1537) in eine Lösung von trockenem Ammoniak in Methylalkohol (MOALE, *Am.* **20**, 300).

b) ****4-Toluidin-3-Sulfonsäure*** $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^4(SO_3H)^3 + \frac{1}{2}H_2O$ (*S. 580*). *B.* Aus p-Tolylhydroxylamin (S. 285) in 60%iger alkoholischer Lösung unter Abkühlung mittels SO_2 (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 292). Beim Erhitzen von ab-Di-p-Tolylharnstoff (S. 272) mit conc. Schwefelsäure auf 150° (C., M., *Bl.* [3] **19**, 22). — $C_7H_9O_3NS.NH_3$. Blättchen.

Acet-p-Toluidsulfonsäure $C_9H_{11}O_4NS = CH_3.C_6H_3(NH.CO.CH_3).SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von Acet-p-Toluid in rauchende Schwefelsäure (JUNGHAHN, *B.* **33**, 1366). — Blättchen.

c) ***p-Tolylsulfaminsäure*** $CH_3.C_6H_4.NH.SO_3H$. *B.* Analog dem entsprechenden o-Derivat (S. 324) (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3163; MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 991). — Nadeln. Schmelzp.: 175—190°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit Wasser wie auch beim längeren Liegen oder beim Erhitzen auf 100° entsteht p-Toluidinsulfat. Auch beim Umkrystallisiren aus Aethyl- oder Methylalkohol erfolgt theilweise Spaltung (PAAL, DEYBECK, *B.* **30**, 882). — $NH_4.C_7H_8O_3NS$. Blätter. Schmelzp.: 215°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln aus Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (P., D.). — o-Toluidinsalz. Schmelzpunkt: 228° unter Blaufärbung (M., P.). — m-Toluidinsalz. Schmelzp.: 225—226° (M., P.). — p-Toluidinsalz. Aus p-Thionyltoluidin (S. 268) und p-Tolylhydroxylamin (S. 285), gelöst in Benzol. Krystalle. Schmelzp.: 210—211° (M., P.).

p-Tolylsulfnitrosaminsäure $C_7H_8O_4N_2S = CH_3.C_6H_4.N(NO).SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz der im freien Zustande nicht erhältlichen Säure entsteht durch Einwirkung von KNO_2 auf p-Tolylsulfaminsäure. Ueber das den Diazoverbindungen ähnliche Verhalten vgl. die Reactionen des Kaliumsalzes (PAAL, DEYBECK, *B.* **30**, 880). — $Na.C_7H_7O_4N_2S$. Würfelförmige, in Wasser sehr leicht lösliche, in Alkohol ziemlich lösliche Krystalle. — $K.C_7H_7O_4N_2S$. Weisse, derbe, nur sehr kurze Zeit haltbare Kryställchen; das trockne Salz verpufft beim Erwärmen oder Uebergiessen mit Säuren. Beim Erwärmen mit Wasser giebt es p-Kresol, mit Aethylalkohol p-Kresoläthyläther (Hptw. Bd. II, S. 748, 749), mit Phenol p-Kresolphenyläther beim Eintragen in Jodwasserstoffsäure p-Jodtoluol (S. 37).

p-Tolylsulfnitraminsäure $C_7H_8O_5N_2S = CH_3.C_6H_4.N(NO_2).SO_3H$. Kaliumsalz $K.C_7H_7O_5N_2S$(?). *B.* Beim Eintragen von p-tolylsulfnitrosaminsaurem Kalium (s. o.) in ein auf

— 15° abgekühltes Gemisch von 1 Thl. conc. Schwefelsäure und 2 Thln. farbloser, conc. Salpetersäure (P., D., *B.* **30**, 886). — Weisse, glänzende Flitter, die im trocknen Zustande, vor Licht geschützt, längere Zeit unzersetzt haltbar sind. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

d) ***p-Aminobenzylsulfonsäure, 4-Aminotoluolsulfonsäure(1[1])*** $NH_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 582 u. Spl. dazu unten auf dieser Seite.*

* Toluidindisulfonsäuren $C_7H_9O_6N_2S = CH_3.C_6H_2(NH_2)(SO_3H)_2$ (*S. 580*). a) *Die im Hptw. S. 580, Z. 29 v. u. als *4-Toluidin-2,3-Disulfonsäure aufgeführte Verbindung ist* ***4-Toluidin-3,5-Disulfonsäure*** $(CH_3)^1C_6H_2(NH_2)^4(SO_3H)_2^{3,5}$ (Wynne, Bruce, *Soc.* **73**, 734).

b) *Die im Hptw. S. 580, Z. 14 v. u. als *4-Toluidin-2,6(?)-Disulfonsäure aufgeführte Verbindung ist* ***4-Toluidin-2,5-Disulfonsäure*** (W., B., *Soc.* **73**, 734).

S. 581, Z. 17 v. u. statt: „$C_7H_8NSO_2$" lies: „$C_7H_9NS_2O_2$".

* Toluidinsulfonsäuren von unbekannter Constitution (*S. 581—582*). Nitroaminobenzylsulfonsäure $C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH_2.SO_3H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 582.*

* Sulfonsäuren des Benzylamins (*S. 582*). a) ****Benzylaminosulfonsäure, Benzylsulfamidsäure*** $C_7H_9O_3NS = C_6H_5.CH_2.NH.SO_3H$ (*S. 582*). *B.* Als Benzylaminsalz durch ½-stdg. Erhitzen von sulfamidsaurem Benzylamin (S. 286) mit dem gleichen Gewicht Benzylamin auf 200° (Paal, Lowitsch, *B.* **30**, 872). — Nadeln aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 194° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. Wird bei längerem Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Benzylamin und Schwefelsäure gespalten. — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2$. Tafeln aus Wasser. Unlöslich in Alkohol. — Ag.Ā. Lichtempfindliche, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. — Benzylaminsalz $(C_7H_7.NH_2)HSO_3.NH.C_7H_7$. Prismen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 179°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol.

Benzylsulfnitrosaminsäure $C_7H_8O_4N_2S = C_6H_5.CH_2.N(NO).SO_3H$. Die freie Säure ist nicht darstellbar; ihre Salze, von denen das Kaliumsalz bei Einwirkung von KNO_2 auf Benzylsulfaminsäure (s. o.) entsteht, zeigen sehr grosse Aehnlichkeit mit Diazoverbindungen (vgl. unten die Reactionen des Kaliumsalzes) (P., L., *B.* **30**, 870). — $Na.C_7H_7O_4N_2S$ Weisse, sich bald gelblich färbende, glitzernde Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K.C_7H_7O_4N_2S$.. *B.* Durch Zufügen von festem Kaliumnitrit zu der stark gekühlten Suspension gepulverter Benzylsulfaminsäure in Wasser. Krystalle, die im trocknen Zustande sehr explosiv sind. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Giebt beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Stickstoff-Entwickelung Benzylalkohol, beim Erwärmen mit Alkohol Benzyläthyläther (Hptw. Bd. II, S. 1047, 1048) und wird von conc. Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Benzyljodid (S. 37) zersetzt. — Isoamylaminsalz $C_7H_8O_4N_2S.C_5H_{11}.NH_2$. Weisse, im trocknen Zustande selbstexplosive Blättchen. Giebt mit Isoamylamin erwärmt Isoamylbenzylamin (S. 289): $C_6H_5.CH_2.N(NO).SO_3H.NH_2.C_5H_{11} + C_5H_{11}NH_2 = C_6H_5.CH_2.NH.C_5H_{11} + N_2 + C_5H_{11}.NH_2.H_2SO_4$. — Anilinsalz $C_7H_8O_4N_2S.C_6H_5.NH_2$. Sehr explosive, weisse Nadeln. — p-Toluidinsalz $C_7H_8O_4N_2S.C_7H_7.NH_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schon im feuchten Zustande explosive Nadeln.

b) ****p-Aminobenzylsulfonsäure*** $NH_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$ (*S. 582*). *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) durch Umwandlung in p-Nitrobenzylsulfonsäure und Reduction (Kalle & Co., D.R.P. 93700; *Frdl.* **IV**, 777). — Verwendung für Azofarbstoffe: K. & Co., D.R.P. 93700, 108706; *Frdl.* **IV**, 777; *C.* **1900** I, 1212; Dahl & Co., D.R.P. 55138; *Frdl.* **II**, 386.

Benzylaminsulfonsäuren von unbekannter Constitution. Ueber Nitrosoverbindungen der Benzylanilinsulfonsäure sowie ihrer Alkylderivate und Verwendung derselben zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen vgl.: Bayer & Co., D.R.P. 59034, 62174; *Frdl.* **III**, 371, 372. Ueber Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilinsulfonsäuren durch Sulfuriren von o- und p-Nitrobenzylanilin (S. 290) und deren Homologen vgl.: Höchster Farbw., D.R.P. 103859; *C.* **1899** II, 949.

* Alkylbenzylanilinsulfonsäuren (*S. 582*). Verwendung für Azofarbstoffe vgl.: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 80095; *Frdl.* **IV**, 943.

Aethylbenzylanilindisulfonsäure $C_{15}H_{17}O_6NS_2 = HSO_3{}^3.C_6H_4.N(C_2H_5).CH_2.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Aethylbenzylanilin (S. 291) (Bayer & Co., D.R.P. 69777; *Frdl.* **III**, 39). — Die Säure ist in Wasser leicht löslich; desgleichen lösen sich die Salze sehr leicht in Wasser, während sie in Alkohol und conc. Laugen schwer löslich sind. Beim Schmelzen mit Natronkali entsteht ein die Rhodaminreaction lieferndes Aminophenol.

Dibenzylanilintrisulfonsäure $C_{20}H_{19}O_9NS_3 = C_{20}H_{16}N(SO_3H)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzylanilin (S. 293) mit rauchender Schwefelsäure auf 80—85° (B. & Co., D.R.P. 69777; *Frdl.* **III**, 40). — Die Salze sind in Wasser leicht löslich, dagegen in Alkohol und conc. Laugen schwer löslich.

3. *Sulfonsäuren der Basen $C_8H_{11}N$ (*S. 583*).

2) * Xylidinsulfonsäuren $C_8H_{11}O_3NS$ (*S. 583*). a) ***4-Amino-1,3-Xylolsulfonsäure(5 od. 6?)** $(CH_3)_2C_6H_2(NH_2)(SO_3H)$. *B.* Beim Erhitzen von ab-Di-m-Xylylharnstoff (S. 312) mit 3 Thln. conc. Schwefelsäure auf 160° (CAZENEUVE, MOREAU, *Bl.* [3] **19**, 23). — Löslich in 140 Thln. siedendem Wasser und 460 Thln. kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

4-Acetamino-1,3-Xylolsulfonsäure(6) $C_{10}H_{13}O_4NS = (CH_3)_2C_6H_2(NH.CO.CH_3).SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von Acet-a-m-Xylid (S. 312) in rauchende Schwefelsäure (JUNGHAHN, *B.* **33**, 1365). — Quadratische Säulen aus conc. wässeriger Lösung + Salzsäure, durchsichtige Tafeln aus verdunstendem Wasser; enthält 2 Mol. H_2O.

b) ***a-m-Xylylsulfaminsäure** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(NH.SO_3H)^4$ (*S. 583*). *B.* Das Xylidinsalz entsteht durch 5-stdg. Erhitzen von mit SO_2 gesättigtem a-m-Xylidin (S. 310) auf 170—180° (neben Schwefel) (JUNGHAHN, *B.* **31**, 1235). — Schwach röthliche Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol, fast unlöslich in Benzol, Ligroïn, $CHCl_3$ und Aether. — NH_4-Salz. Glänzende Blättchen. — Natriumsalz. Blättchen. Unlöslich in Natronlauge. — a-m-Xylidinsalz $C_8H_{11}O_3NS.C_8H_{11}N$. Nadeln. Schmelzpunkt: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether, unlöslich in Benzol; spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in schwefelsaures und salzsaures Xylidin.

d) ***2-Amino-1,4-Xylolsulfonsäure(5)** (*S. 583*). 2-Acetamino-1,4-Xylolsulfonsäure(5) $C_{10}H_{13}O_4NS = (CH_3)_2C_6H_2(NH.CO.CH_3).SO_3H$. *B.* Durch langsames Eintragen von 40 g Acet-p-Xylid (Hptw. Bd. II, S. 547) in 130 g rauchende Schwefelsäure (20% Anhydrid) und 2—3-stdg. Erwärmen der Lösung auf 40° (JUNGHAHN, *B.* **33**, 1364). — Nadeln mit 2 Mol. H_2O aus warmem Wasser + rauchender Salzsäure, die bei 100° wasserfrei werden. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Aether.

e) ***4-Amino-1,2-Xylolsulfonsäure(6?)** $(CH_3)_2C_6H_2(NH_2).SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen des Di-a-o-xylylharnstoffs (S. 308) mit conc. Schwefelsäure (CAZENEUVE, MOREAU, *Bl.* [3] **19**, 24). — Löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol.

B. *Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} (*S. 584—590*).

(Basen $C_nH_{2n-7}N$).

1. *Aminostyrol C_8H_9N (*S. 584—585*).

c) ***p-Aminostyrol** (*S. 584*). *Die hier aufgeführte Verbindung ist nach Komppa (Acad. Abh., Kuopio 1893)* ***polymeres p-Aminostyrol.***

d) *Die hier als* ***1^2-Aminostyrol** $C_6H_5.CH:CH.NH_2$ (*S. 584*) *aufgeführte Verbindung ist* ***monomoleculares p-Aminostyrol*** $NH_2.C_6H_4.CH:CH_2$ (KOMPPA). — $C_8H_9N.HCl$. Nadeln. — $(C_8H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Blättchen.

S. 584, Z. 14 v. u. statt: „$C_6H_5.CH:CH.NH.CO.NH_2$" lies: „$C_2H_3.C_6H_4.NH.CO.NH_2$".

e) ***1^2-Aminostyrol*** $C_6H_5.CH:CH.NH_2$. Cinnamenylcarbamidsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5.CH:CH.NH.CO.O.CH_3$. *B.* Aus acylzimmthydroxamsauren Salzen durch Kochen mit Methylalkohol (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 197). — Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 115°.

Cinnamenylcarbamidsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH:CH.NH.CO.O.C_2H_5$. *B.* Aus acylzimmthydroxamsauren Salzen durch Kochen mit Alkohol (TH., P., *A.* **309**, 196). — Schwach gelbliche Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 89°. Destillirt mit Wasserdampf farblos über. In organischen Mitteln ausser Ligroïn leicht löslich, in Wasser schwer löslich. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von Benzaldehyd. Beim Kochen mit methylalkoholischem Kali entsteht Ammoniak und Phenylacetaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 52).

2. *Basen $C_9H_{11}N$ (*S. 585—586*).

1) ***Styrylamin, 1^3-Aminopropenylbenzol** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.NH_2$ (*S. 585*). Pikrat $C_9H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 173° (POSNER, *B.* **26**, 1859).

***Distyrylamin** $C_{18}H_{19}N = (C_9H_9)_2NH$ (*S. 585*). Pikrat $(C_9H_9)_2NH.C_6H_3O_7N_3$. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126° (P., *B.* **26**, 1859).

***Styrylphenylpseudothioharnstoff** $C_{16}H_{16}N_2S = C_6H_5.NH.C\!\ll\!{}^{S}_{N}\!\gg\!C_9H_{10}$ (S. *585, Z. 11 v. u.*). Pikrat $C_{16}H_{16}N_2S.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200° (P., *B.* **26**, 1859).

3) ****α-Aminohydrinden*** $C_6H_4<{}^{CH_2}_{CH(NH_2)}>CH_2$ (*S. 586*). Bei der Combination mit einigen activen Säuren der Campherreihe (s. u.) entstehen in ungleichen Quantitäten je zwei Salze (α und β) neben einander; die aus dem α- und dem β-Salz regenerirte Base ist inactiv und identisch mit der Ausgangsbase; desgleichen sind die aus den entsprechenden α- und β-Salzen regenerirten Säuren mit einander identisch (KIPPING, *Soc.* **77**, 861).

Cis-π-Camphanate (vgl. Spl. Bd. I, S. 383) (K.). α-Salz $C_{10}H_{14}O_4.C_9H_{11}N$. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 193°. Prismen oder Nadeln aus Alkohol. $[\alpha]_D$ noch nicht sicher bestimmt. Zeigt Multirotation. — β-Salz $C_{10}H_{14}O_4.C_9H_{11}N$. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 173° unter Zersetzung. Kleine Krystalle. $[\alpha]_D$ nicht sicher bestimmt. Zeigt keine Multirotation.

Oxalat $(C_9H_{11}N)_2C_2H_2O_4$. Prismen. Mässig löslich in Wasser, schwer in kaltem Methylalkohol (REVIS, KIPPING, *Soc.* **71**, 251).

Chlorcamphersulfonate (vgl. Hptw. Bd. III, S. 498) (K.). α-Salz $C_{10}H_{14}ClO(SO_3H).C_9H_{11}N + 2$ oder $1^3/_4H_2O$. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Nadeln. Sintert wasserfrei bei 160°. Schmelzp.: 165—166°. $[\alpha]_D$ in Alkohol + 56,6° (1 g in 25 ccm), in Chloroform + 33,6° (0,5 g in 25 ccm)., in Wasser + 46,2° (0,5 g in 25 ccm). — β-Salz $C_{10}H_{14}ClO(SO_3H).C_9H_{11}N$. Krystallisirt in zwei Varietäten mit $^3/_4$ oder $1^1/_4$ H_2O. Compacte Prismen. Schmelzp. unbestimmt: 130—140°. Geht durch wiederholtes Eindampfen der Lösung in das α-Salz über. $[\alpha]_D$ in Wasser + 50,2° (0,5 g in 25 ccm), in Alkohol + 55,4° (0,5 g in 25 ccm), in Chloroform + 44,1° (0,5 g in 25 ccm).

α-Bromcamphersulfonate (vgl. Hptw. Bd. III, S. 498) (K.). α-Salz $C_{10}H_{14}BrO(SO_3H).C_9H_{11}N + 1^1/_2$ oder $1^3/_4H_2O$. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Prismen. Schmilzt bei 100° im Krystallwasser, wasserfrei bei 149—151°. $[\alpha]_D$ in Methylalkohol + 66,6° (1 g in 25 ccm), in Chloroform + 47,3° (0,5 g in 25 ccm), in Wasser + 58,3° (0,25 g in 25 ccm). — β-Salz $C_{10}H_{14}BrO(SO_3H).C_9H_{11}N + {}^3/_4H_2O$. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Durchsichtige Prismen. Schmelzp.: wasserfrei 129—130°. Geht durch wiederholtes Eindampfen der Lösung in das α-Salz über. $[\alpha]_D$ in Methylalkohol + 55,2° (1 g in 25 ccm), in Chloroform + 41,5° (0,5 g in 25 ccm), in Wasser + 48,3° (0,25 g in 25 ccm).

Trimethylhydrindylammoniumjodid $C_{12}H_{18}NJ = C_6H_4<{}^{CH_2}_{CH.N(CH_3)_3.J}>CH_2$. *B.* Aus α-Aminohydrinden und Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur (KIPPING, HALL, *Soc.* **77**, 469). — Sechsseitige Prismen oder Platten aus Methylalkohol. Schmelzp.: ca. 198° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether. Ist dimorph. Beim Erhitzen liefert es Inden (S. 92).

3. *Basen $C_{10}H_{13}N$ (*S. 586—590*).

1) ****Ac-Tetrahydro-α-Naphtylamin*** $\begin{matrix}CH:CH.CH.CH(NH_2).CH_2\\ CH:CH.CH.CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$ (*S. 586*). *B.* Durch Reduction von α-Ketotetrahydronaphthalinoxim (Spl. zu Bd. III, S. 164) in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam (KIPPING, HILL, *Soc.* **75**, 152).

2) ****Ar-α-Tetrahydronaphthylamin*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.C.CH \text{===} CH\\ CH_2.CH_2.C.C(NH_2):CH\end{matrix}$ (*S. 586*). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218. Kp_{250}: 234° (i. D.). D^4_4: 1,0746. D^{15}_{15}: 1,0668. D^{25}_{25}: 1,0616. Magnetisches Drehungsvermögen: 20,05 bei 16,4° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1245)

3) ****Ac-Tetrahydro-β-Naphtylamin*** $C_6H_4<{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH(NH_2)}$ (*S. 587—588*). Brechungsvermögen: B., *Ph. Ch.* **16**, 218. Kp_{250}: 210° (i. D.). D^4_4: 1,0421. D^{15}_{15}: 1,0344. D^{25}_{25}: 1,0288. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,15 bei 15,3° (P., *Soc.* **69**, 1245). Lässt sich durch Combination mit Bromcamphersulfonsäure (Hptw. Bd. III, S. 498) in optisch active Formen zerlegen (POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 74). Bei der Abscheidung der freien Base aus den activen Salzen erfolgt aber theilweise Racemisirung.

Salze der inactiven Base. $^*C_{10}H_{13}N.HCl$. Schmelzp.: 242—243° (NOYES, BALLARD, *B.* **27**, 1450). — $^*C_{10}H_{13}N.HNO_2$ (*S. 588, Z. 7 v. o.*). Schmelzp.: 137° (N., B.). — $^*C_{10}H_{13}N.HNO_3$. Schmelzp.: 215° (N., B.).

Salze der d-Base: P., H., *Soc.* **79**, 74, 77. — $C_{10}H_{13}N.HCl$. $[\alpha]_D^{12}$: + 71,9° (0,3645 g in 25, 2 ccm wässeriger Lösung). Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 243—245°. — $2C_{10}H_{13}N.H_2PtCl_6.2H_2O$. Gelbe Schuppen aus Salzsäure. Schmelzp.: 240° unter Zersetzung. — d-Camphersulfonat (vgl. Spl. zu Bd. III, S. 498) $C_{10}H_{13}N.C_{10}H_{15}OSO_3H.{}^1/_2H_2O$. Nadeln aus Wasser (mit $^1/_2$ H_2O). Schmelzp.: 210—211°. $[\alpha]_D^{12,5}$: + 47,7° (0,3156 g in 25,1 ccm Wasser). — l-Camphersulfonat (vgl. Spl. zu Bd. III, S. 502). Schuppen aus Wasser mit 1 H_2O. Schmelzp.: (wasserfrei) 207—208°. $[\alpha]_D$: + 13,3° (0,1320 g in 25,1 ccm Wasser). — d-Bromcamphersulfonat $C_{10}H_{13}N,C_{10}H_{14}OBr.SO_3H$. Nadeln. Schmelzp.: 185—188°. $[\alpha]_D^{12}$: + 86,5° (0,4471 g in 25,1 ccm Alkohol). Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich schwer in Essigester, sehr wenig in siedendem Wasser. — l-Bromcamphersulfonat. Schuppen mit 1 Mol.-Gew. H_2O aus Wasser. Schmelzp.: 207—208°. $[\alpha]_D^{16}$: + 13,3° (0,1320 g in 25,1 ccm Wasser).

Salze der l-Base: Pope, Harvey. Chlorhydrat. Krystalle aus Aceton. Schmelzpunkt: 243—245°. $[\alpha]_D$: — 69,7° (0,1206 g in 25,1 ccm wässeriger Lösung). — d-Camphersulfonat. Schuppen mit 1 Mol.-Gew. Wasser. Schmelzp.: (wasserhaltig) 83°, (wasserfrei) 207—208°. $[\alpha]_D^{16}$: — 9,7° (0,1429 g in 25,2 ccm Wasser). — l-Camphersulfonat. Prismen mit $^1/_2H_2O$ aus Wasser. Schmelzp.: 210—211°. $[\alpha]_D^{17}$: — 47,4° (0,3284 g in 25,1 ccm Wasser). — l-Bromcamphersulfonat. Nadeln. Schmelzp.: 185—188°. $[\alpha]_D^{16}$: — 86,2° (0,4206 g in 25,1 ccm Alkohol).

5) ***β-Benzylallylamin(?)*** $NH_2.CH_2.C(CH_2.C_6H_5):CH_2$ (?). *B.* Beim Kochen von β-Benzylsulfonallylphtalamidsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1796) mit starker Salzsäure (Posner, Fahrenhorst, *B.* **32**, 2765). — Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. — $C_{10}H_{13}N.HCl$. Verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 195—200°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{28}N_2.PtCl_6$. Körnige Krystalle aus verdünnter Salzsäure. Schmelzp.: 211—214° unter Zersetzung.

4a. 5-Amino-1-Methyl-3-Phenylcyclohexan, Phenylhexahydro-m-Toluidin

$C_{13}H_{19}N = C_6H_5.CH\langle{}^{CH_2.CH(CH_3)}_{CH_2.CH(NH_2)}\rangle CH_2$. *B.* Durch Reduction des Oxims des entsprechenden Methylphenylcyclohexanons (Spl. zu Bd. III, S. 167) mittels Natrium und Alkohol (Knoevenagel, Goldsmith, *A.* **303**, 267). — Kp_{40}: 180—185°. — Chlorhydrat. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 205—207°.

4b. Benzylhexahydro-m-Toduidin $C_{14}H_{21}N = C_6H_5.CH_2.C_6H_9(CH_3).NH_2$.

B. Bei der Reduction von Benzylidenmethylcyclohexanoxim (Spl. zu Bd. III, S. 173), gelöst in Alkohol, mit Natrium (Wallach, *B.* **29**, 2961). — Kp: 235—245°.

Acetylderivat $C_{16}H_{23}ON = C_{14}H_{19}.NH.C_2H_3O$. Schmelzp.: 168° (W.).

Carbamidderivat $C_{15}H_{22}ON_2 = C_{14}H_{19}.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Benzylhexahydro-m-Toluidin und KCNO (W., *B.* **29**, 2961). — Nadeln. Schmelzp.: 185°.

*S. 591, Z. 16 v. o. statt: „B. **17**" lies: „B. **19**".*

D. *Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12} (*S. 591—632*).

(Basen $C_nH_{2n-11}N$).

I. *Aminonaphtalin $C_{10}H_9N = C_{10}H_7.NH_2$ (*S. 591—632*).

a) *α-**Naphtylamin*** (*S. 591—592*). *Darst.* im Grossen: Paul, *Z. Ang.* **1897**, 145. — Aenderung des Schmelzpunktes durch Druck: Hulett, *Ph. Ch.* **28**, 664; Heydweiller, *W.* **64**, 728. — Kp: 300,8° (i. D.). D^{25}_{25}: 1,1229. D^{50}_{50}: 1,1144. D^{100}_{100}: 1,1098. Magnet. Drehungsvermögen: 37,20 bei 32,6° (Perkin, *Soc.* **69**, 1245). Schmelzwärme: Brunner, *B.* **27**, 2106; Stillmann, Swain, *Ph. Ch.* **29**, 705). Mit blutrother Farbe in flüssiger SO_2 leicht löslich (Walden, *B.* **32**, 2864). Durch Erhitzen der Salze (nicht der freien Base) mit Wasser auf 200° entsteht α-Naphtol (Hptw. Bd. II, S. 856) (Höchster Farbw., D.R.P. 74879; *Frdl.* III, 422). Liefert beim Erhitzen mit Sulfanilsäure oder anderen Sulfonsäuren aromatischer Amine auf 180—190° die 1-Naphtylaminsulfonsäure(2) (S. 342) (Bayer & Co., D.R.P. 75319; *Frdl.* III, 428). Bei längerem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht ein Gemisch etwa gleicher Theile Mono- und Di-Acetylderivat (S. 333—334) (Bamberger, *B.* **32**, 1803). — *$C_{10}H_9N.HCl$. 100 ccm Wasser von 20° lösen 3,767 g (Young, Clark, *Soc.* **71**, 1200 Anm.). — Sulfamidsaures Naphtylamin $NH_2.SO_3H.C_{10}H_9N$. Blätter (Paal, Jänicke, *B.* **28**, 3164). — $C_{10}H_9N.H_3PO_4$. Blättchen. Unlöslich in Aether,

leicht löslich in Alkohol, beständig gegen siedendes Wasser (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 280). — Beim Erhitzen von saurem, traubensaurem (vgl. Spl. Bd. I, S. 399) Naphtylamin auf 190—195° entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{18}O_8N_2$ (S. 336). — Benzylsulfnitrosaminsaures (vgl. S. 326) Naphtylamin $C_7H_7N(NO).SO_3H.C_{10}H_9N$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 877). Explodirt beim Erwärmen oder bei Berührung mit spitzen Gegenständen; zersetzt sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln; unter den Producten der Zersetzung findet sich Benzolazo-α-Benzylnaphtylamin (Hptw. Bd. IV, S. 1401). — Pikrat $C_{10}H_9N.C_6H_3O_7N_3$. Grüngelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 161° (unter Zersetzung) (SMOLKA, *M.* **6**, 923). 1 Thl. löst sich bei 20° in 1114,5 Thln. Wasser und bei 20° in 24,82 Thln. Alkohol (von 95%).

Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{16}H_{11}O_6N_4Cl = (NO_2)_3C_6H_2Cl + C_{10}H_7.NH_2$. *B.* Aus Pikrylchlorid (S. 51) und α-Naphtylamin in Alkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 109). — Verfilzte, rothbraune Nadeln. Sintert bei 110,5—111,5° zu einer hellrothgelben Masse. Schmilzt gegen 180° unter Zersetzung in Pikryl-α-Naphtylamin (S. 332), Pikrylchlorid und Naphtylaminchlorhydrat. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Amylalkohol, sehr wenig in Ligroïn, sonst leicht löslich. Aus den Lösungen scheiden sich bald Pikrylnaphtylamin und salzsaures α-Naphtylamin ab.

Verbindung mit 2,4-Dinitro-5-Chlortoluol (vgl. S. 57) $C_7H_5O_4N_2Cl + C_{10}H_7.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung der Componenten mit Natriumacetat am Rückflusskühler (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2507). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 98°. Wird durch Salzsäure in der Kälte zerlegt.

Verbindung mit Nitrosomethylpikramid (vgl. S. 147) $C_{24}H_{19}O_{14}N_{11} = [(NO_2)_3C_6H_2.N(NO).CH_3]_2.C_{10}H_7.NH_2$. *B.* Aus den Componenten in Alkohol oder Benzol (B., M., *B.* **33**, 104). — Fast schwarze, stahlglänzende Nadeln. Schmelzp.: 120,5—121°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, sonst leicht löslich. Die blass olivgrüne Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Wasser dunkel kirschroth. Wird leicht dissociirt; spaltet sich durch Erwärmen mit Alkoholen unter Bildung von Pikryl-α-Naphtylamin, Nitrosomethylpikramid, Methylalkohol und Stickstoff.

b) ****β-Naphtylamin*** (*S. 592—593*). {*Darst.* Man erhitzt .... β-Naphtol mit Chlorzinkammoniak .... MERZ, WEITH}; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 14612; *Frdl.* **I**, 411. — Kp: 306,1° (i. D.). Magnetisches Drehungsvermögen: 34,65 bei 82,3°. Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1233. Mit Orangefarbe in flüssiger SO_2 leicht löslich (WALDEN, *B.* **32**, 2864). Liefert beim Behandeln mit Chlor in schwefelsaurer Lösung 5,8-Dichlor-β-Naphtylamin (s. u.); durch Bromdampf entsteht 1,6-Dibrom-β-Naphtylamin (S. 331) (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 1). Giebt durch Behandeln mit Chlorkalk bei 40—45° α,β-Dinaphtazin (Hptw. Bd. IV, S. 1083) (C., J., D.R.P. 78748; *Frdl.* **IV**, 372). Durch Einwirkung von Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure in alkoholischer Lösung entstehen Naphtacridin und Isonaphtacridin (Hptw. Bd. IV, S. 476—477 u. Spl. dazu) neben den Basen $C_{23}H_{18}N_2$ (s. Hptw. Bd. IV, S. 1076 sub 2) und $C_{22}H_{16}N_2$ (S. 342) (MORGAN, *Soc.* **73**, 536). Glyoxalnatriumbisulfit liefert als Hauptproduct β-naphtindolsulfosaures Natrium (S. 342), neben dem β-Naphtylglycin-β-Naphtylamid (S. 341) (HINSBERG, *B.* **21**, 111; H., SIMCOFF, *B.* **31**, 250).

S. 593, Z. 1 v. o. statt: „p-Naphtylamin" lies: „β-Naphtylamin".

$C_{10}H_9N.H_3PO_4$. Nadeln. Wird durch siedendes Wasser in Phosphorsäure und das Salz $(C_{10}H_9N)_2H_3PO_4$ zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 280). — $(C_{10}H_9N)_2H_3PO_4$. Blättchen (R., SCH.).

Natrium-β-Naphtylamid $C_{10}H_7.NHNa$. *B.* Durch Erhitzen von Natramid mit β-Naphtylamin. — Gelbgrüne, amorphe Masse (TITHERLEY, *Soc.* **71**, 465).

$ZrCl_4.2C_{10}H_9N$ (MATHEWS, *Am. Soc.* **20**, 836). — $ThCl_4.C_{10}H_9N$ (M.). — $PbCl_4.C_{10}H_9N$ (M.).

Verbindung mit Methylpikramid (vgl. S. 147) $C_{17}H_{15}O_6N_5 = (NO_2)_3C_6H_2.NH.CH_3 + C_{10}H_7.NH_2$. *B.* Aus den Componenten in alkoholischer Lösung (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 109). — Dunkelbraune, violettschimmernde Nadeln. Schmelzp.: 132,5—133°.

*Substitutionsproducte der Naphtylamine (*S. 593—598*). *Chlornaphtylamine $C_{10}H_8NCl = C_{10}H_6Cl.NH_2$ (*S. 593*). a) ****1,4-Chlornaphtylamin*** (*S. 593*). *B* Durch mehrstündiges Erhitzen des Acetylderivates (S. 334) mit conc. alkoholischer Kalilauge (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 682). — Schmelzp.: 98°. Geruchlos; färbt sich in reinem Zustand nur langsam an der Luft.

Hiermit identisch ist das Chlornaphtylamin von Seidler, Hptw. S. 593, Z. 26—23 v. u.

S. 593, Z. 26 v. u. statt: „α-Nitronaphtylamin" lies: „α-Nitronaphtalin".

d) ****1-Chlor-2-Naphtylamin*** (*S. 593*). *Darst.*: WYNNE, *Soc.* **77**, 821.

*Dichlornaphtylamine $C_{10}H_7NCl_2 = C_{10}H_5Cl_2.NH_2$ (*S. 593—594*). e) ****5,8-Dichlor-***

2-Naphtylamin (*S. 594*). Giebt nach dem Diazotiren mit Kupferchlorür 1,4,6-Trichlornaphtalin (S. 97) (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 3).

1,3,4-Trichlor-2-Naphtylamin $C_{10}H_6NCl_3 = C_{10}H_4Cl_3.NH_2$. *B.* Aus der Acetylverbindung (S. 337) durch Alkalien oder alkoholische Salzsäure (C., J., *J. pr.* [2] **57**, 12). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 175°.

*Bromnaphtylamine $C_{10}H_8NBr = C_{10}H_6Br.NH_2$ (*S. 594*). e) ***1-Brom-2-Naphtylamin*** (*S. 594*). *Darst.*: MORGAN, *Soc.* **77**, 819.

*Dibromnaphtylamine $C_{10}H_7NBr_2 = C_{10}H_5Br_2.NH_2$ (*S. 594—595*). d) ****1,4-Dibrom-2-Naphtylamin*** (*S. 595*). *B.* Aus 1,4-Dibrom-2-Nitronaphtalin (S. 101) mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **67**, 907). — Mit salpetriger Säure entsteht 4-Brom-2-Diazo-α-Naphtol (Hptw. Bd. IV, S. 1551).

e) ****1,6-Dibrom-2-Naphtylamin*** (*S. 595*). *B.* Aus β-Naphtylamin in 80%iger Schwefelsäure durch Bromdampf bei 0° (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 2).

***1,4,6-Tribrom-2-Naphtylamin** (*S. 595, Z. 12 v. o.*) ist wahrscheinlich das *Tribrom-2-Naphtylamins, das aus 1,6-Dibromnaphtylamin in Chloroformlösung durch Brom gewonnen wird. Giebt beim Diazotiren in alkoholischer Lösung ein in goldgelben Nädelchen krystallisirendes Diazosulfat, das beim Kochen mit absolutem Alkohol Tribromnaphtalin vom Schmelzp.: 98° liefert. Beim Diazotiren in Salzsäure und Verkochen entsteht 4,6-Dibrom-1,2-Naphtochinon (Spl. zu Bd. III, S. 391) (C., J., *J. pr.* [2] **57**, 13).

*Chlorbromnaphtylamine $C_{10}H_7NClBr = C_{10}H_5ClBr.NH_2$ (*S. 595*). b) ****1-Chlor-4-Brom-2-Naphtylamin*** (*S. 595*). *B.* {. . . (MELDOLA, DESCH . . .)} (M., STREATFIELD, *Soc.* **67**, 910). — Schmelzp.: 102—103°. Beim Behandeln einer mit conc. Schwefelsäure versetzten Lösung in Eisessig mit KNO_2 entsteht 4-Brom-2-Diazo-α-Naphtol (Hptw. Bd. IV, S. 1551).

*Nitrosonaphtylamine $C_{10}H_8ON_2 = C_{10}H_6(NO).NH_2$ (*S. 595—596*). c) ****1-Nitroso-2-Naphtylamin, Naphto-β-Imino-α-Oxim*** (*S. 596*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 53. Mit α-Naphtylamin entstehen αβ-Dinaphtazin (Hptw. Bd. IV, S. 1083) und 3-Amino-5-αβ-Naphtazin (Hptw. Bd. IV, S. 1215). Verwendung der Eisen-, Nickel- und Kobaltsalze zum Färben: KALLE & Co., D.R.P. 58851; *Frdl.* **III**, 809.

*Nitronaphtylamine $C_{10}H_8O_2N_2 = C_{10}H_6(NO_2).NH_2$ (*S. 596—597*). b) ****4-Nitro-1-Naphtylamin*** (*S. 596*). *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf α-Naphtyloxaminsäure (S. 336) und Verseifen des Products (LANGE, D.R.P. 58227; *Frdl* **III**, 509). Durch Einwirkung von Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumäthylat auf α-Nitronaphtalin (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **8** II, 30). — Schmelzp.: 195°. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 68022; *Frdl.* **III**, 561.

e) ****1-Nitro-2-Naphtylamin*** (*S. 596—597*). *B.* Bei der Umlagerung von β-Diazonaphtalinsäure (BAMBERGER, BÖCKING, *B.* **30**, 1263). — *Darst.* s.: FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 288. — Beim Stehen mit wässeriger salpetriger Säure entsteht Naphtalindiazoxyd (Hptw. Bd. IV, S. 1540).

f) ****5-Nitro-2-Naphtylamin*** (*S. 597*). *B.* {. . . . (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, . . .)}; (HIRSCH, D.R.P. 57491; *Frdl.* **III**, 508).

g) ****8-Nitro-2-Naphtylamin*** (*S. 597*). *B.* {. . . . (F., S. . . . .)}; H., D.R.P. 57491; *Frdl.* **III**, 508).

*Dinitronaphtylamine $C_{10}H_7O_4N_3 = C_{10}H_5(NO_2)_2 NH_2$ (*S. 597*). b) ****1,6-Dinitro-2-Naphtylamin*** *ist das *Dinitronaphtylamin von Graebe und Drews* (*S. 597, Z. 25 v. o.*). *B.* Durch 6—8-stdg. Erhitzen von 1,6-Dinitro-β-Naphtol mit alkoholischem Ammoniak auf 150—160° (KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2419). — Giebt mit Aethylnitrit 1,6-Dinitronaphtalin. Beim Stehen mit wässeriger, salpetriger Säure entsteht Nitronaphtalindiazoxyd (GAESS, AMMELBURG, *B.* **27**, 2214).

d) ****1,8-Dinitro-2-Naphtylamin*** (*S. 597*). Beim Stehen mit wässeriger, salpetriger Säure entsteht Nitronaphtalindiazoxyd (G., A.).

*Trinitronaphtylamine $C_{10}H_6O_6N_4 = C_{10}H_4(NO_2)_3.NH_2$ (*S. 597*). c) ***Trinitro-α-Naphtylamin.*** *B.* Beim Erhitzen von Trinitro-α-Naphtoläthyläther (Schmelzp.: 149° bis 150°) (Hptw. Bd. II, S. 864) mit alkoholischem Ammoniak (MELDOLA, HANES, *Soc.* **65**, 841). — Gelbe Schuppen. Verkohlt oberhalb 260°.

Sulfonsäure der Naphtylamine *s. Hptw. Bd II, S. 625—632 und Spl. Bd. II, S. 342—349.*

*Alkylderivate des α-Naphtylamins (*S. 598—601*). ***Methylnaphtylamin** $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7.NH.CH_3$ (*S. 598*). *Darst.* Wird leicht erhalten durch Kochen einer Xylollösung von α-Formonaphtalid (S. 333) mit 1 At.-Gew. Natrium, Zusatz von CH_3J und Verseifen des Methylderivats durch verdünnte Schwefelsäure (O. FISCHER,

A. **286**, 159). — Verwendung für Disazofarbstoffe: CASSELLA & Co., D.R.P. 71 329; *Frdl.* **III**, 550.

4-Nitroso-1-Methylnaphtylamin $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_6(NO).NH.CH_3$. *B.* Man versetzt eine verdünnte, schwefelsaure Lösung von Methylnaphtylamin mit Natriumnitrit, schüttelt sofort mit Aether aus und behandelt die ätherische Lösung mit alkoholischer Salzsäure (O. FISCHER, *A.* **286**, 160). Man löst das gefällte Hydrochlorid in verdünnter Natronlauge und fällt durch CO_2. — Goldkäferfarbige Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 157° unter Zersetzung. Wird durch Alkalien und Säuren bei Siedehitze in $CH_3.NH_2$ und 4-Nitrosonaphtol(1) gespalten. Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Alkohol und m-Diphenylphenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ entsteht Anilinomethylrosindulin (Hptw. Bd. IV, S. 1297). — $C_{11}H_{10}ON_2.HCl$. Feine, hellgrüne Nadeln.

***Dimethylnaphtylamin** $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.N(CH_3)_2$ (*S. 598*). Kp: 271,5—272° (PINNOW, *B.* **32**, 1406). Kp_{69}: 184,5°. D^4_4: 1,0522. D^{15}_{15}: 1,0446. D^{25}_{25}: 1,0391. D^{50}_{50}: 1,0291. D^{70}_{70}: 1,0243. Magnetisches Drehungsvermögen: 35,99 bei 15,2°. Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1233. Bei längerem Einleiten von NO in eine alkoholische Lösung von Dimethylnaphtylamin entsteht Tetramethyldiaminoazonaphtalin (Hptw. Bd. IV, S. 1391).

Dipropylnaphtylamin $C_{16}H_{21}N = C_{10}H_7.N(C_3H_7)_2$. Dickes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt oberhalb 300° (COHN, *M.* **16**, 804). D^{20}: 0,9935. — $C_{16}H_{21}N.HCl$. Nadeln. — $(C_{16}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 212°. — $C_{16}H_{21}N.HJ$. Nadeln.

***Phenyl-α-Naphtylamin** $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7.NH.C_6H_5$ (*S. 599*). Verwendung zur Darstellung von Wolle schwarz färbenden Polyazofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 48 924; *Frdl.* **II**, 317.

Nitrosophenylnaphtylamine** $C_{16}H_{12}ON_2$ (*S. 599*). b) ****Verbindung $C_{16}H_{11}(NO).NH$ (*S. 599*) = ***4-Nitrosonaphtylphenylamin*** $C_6H_5.NH.C_{10}H_6.NO$. Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht selbst bei 0° 4-Nitrosonaphtol(1) (Hptw. Bd. II, S. 860). (O. FISCHER, *A.* **286**, 183).

***Pikrylnaphtylamin** $C_{16}H_{10}O_6N_4 = C_{10}H_7.NH^1.C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}$ (*S. 600*). *B.* Durch Erwärmen des Additionsproducts aus 2 Mol.-Gew. Nitrosomethylpikramid + 1 Mol.-Gew. α-Naphtylamin (S. 330) mit Alkoholen (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 106). Aus Pikrylchlorid und α-Naphtylamin in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 435). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 198—199°. Ziemlich schwer löslich.

S. 600, Z. 10 v. o. statt: „2127" lies: „2717".

Tolylnaphtylamine** $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 600*). b) ****p-Derivat (*S. 600*). Verwendung für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 48 924, 49 808; *Frdl.* **II**, 317, 318.

Dinitro-m-Tolylnaphtylamin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7.NH^1.C_6H_2(NO_2)_2^{4,6}(CH_3)^3$. *B.* Durch Erhitzen von 2,4-Dinitro-5-Chlortoluol, α-Naphtylamin und Natriumacetat im Rohr auf 160° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2508). — Metallglänzende, bräunliche Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 182°.

***Benzylnaphtylamin** $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH.CH_2.C_6H_5$ (*S. 600*). Liefert bei der Condensation mit Nitrosodialkyl-m-Aminophenolen blaue Oxazinfarbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 60 922; *Frdl.* **III**, 379). Condensirt sich in salzsaurer Lösung in Gegenwart von Phenol mit Aminoazotoluol sehr glatt zu einem Eurhodin (WITT, D.R.P. 75 911; *Frdl.* **IV**, 381).

ω-Brom-o-Tolubenzylnaphtylamin, ω¹-Naphtylamino-ω²-Brom-o-Xylol $C_{18}H_{16}NBr = C_{10}H_7.NH.CH_2.C_6H_4.CH_2.Br$. *B.* Aus α-Naphtylamin und o-Xylylenbromid in $CHCl_3$-Lösung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 423). — Krystallpulver. Schmelzp.: 240—242°.

*Alkylderivate des β-Naphtylamins (*S. 601—604*). Verwendung für Azofarbstoffe: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 63 477; *Frdl.* **III**, 553. Verwendung der Alkyl-β-Naphtylamine als Entwickeler für Primulinfarbstoffe (vgl. S. 262 bei p-Toluidin): BAYER & Co., D.R.P. 66 873; *Frdl.* **III**, 767.

Methylnaphtylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7.NH.CH_3$. *B.* Man erhitzt gleiche Gewichtsmengen β-Naphtylamin und CH_3J mit der doppelten Menge Holzgeist 12 Stunden lang auf 100°, stellt aus der Rohbase die Nitrosoverbindung dar und reducirt diese mit $SnCl_2$ und Salzsäure (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2370 Anm.; v. P., HEINZE, *B.* **30**, 1785). — Oel. Kp_{715}: 296°. Färbt sich an der Luft dunkel.

Nitrosamin $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7.N(NO).CH_3$. Weisse, perlmutterglänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 90° (v. P., H.).

***Dimethylnaphtylamin** $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.N(CH_3)_2$ (*S. 601*). *B.* Man erhitzt β-Naphtylamin mit CH_3J, Kalilauge und Wasser auf 120° und kocht das gebildete Jodid $C_{10}H_7.N(CH_3)_3.J$ mit Fuselöl und festem Natron (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1306). Durch

9-stdg. Erhitzen von salzsaurem *β*-Naphtylamin mit Methylalkohol auf 170—180° und Einwirkung von Ammoniak auf das Reactionsproduct bei 130—140° (PINNOW, *B.* **32**, 1405). — Kp_{69}: 212,5° (i. D.). $D^{40}{}_{40}$: 1,0455. $D^{70}{}_{70}$: 1,0387. Magnetisches Drehungsvermögen: 46,84 bei 49,4°. Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1235.

Trimethylnaphtylammoniumchlorid $C_{10}H_7.N(CH_3)_3Cl$. — $[C_{10}H_7.N(CH_3)_3]_2.PtCl_6$. Tafeln. Schmelzp.: 198° (MORGAN, *Soc.* **77**, 822).

* **Diäthylnaphtylamin** $C_{14}H_{17}N = C_{10}H_7.N(C_2H_5)_2$ (*S. 602*). *Darst.* Man erhitzt 39 g *β*-Naphtylamin, 22 g Aetznatron, 22 ccm Wasser und 85 g Jodäthyl 7—8 Stunden im Rohr auf 120° (M., *Soc.* **77**, 823).

* **Phenyl-*β*-Naphtylamin** $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7.NH.C_6H_5$ (*S. 602*). *B.* Bei 9-stdg. Erhitzen auf 355° von 16 g *α*-Bromnaphtalin mit 32 g Anilin und 80 g Natronkalk (KYM, *J. pr.* [2] **51**, 326). — Mit Nitrosodiphenylamin und alkoholischer Salzsäure entsteht Phenylisorosindulin (Hptw. Bd. IV, S. 1202). Mit Nitrosophenol und alkoholischer Salzsäure entsteht Isorosindon (Hptw. Bd. IV, S. 1056).

Pikrylnaphtylamin $C_{16}H_{10}O_6N_4 = C_{10}H_7.NH^1.C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}$. *B.* Durch Erwärmen von Nitrosomethylpikramid und *β*-Naphtylamin in Alkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 107). Aus Pikrylchlorid und *β*-Naphtylamin in Alkohol bei gelinder Wärme (B., M.) — Diamantglänzende, korallenrothe Prismen oder orangegelbe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 233—233,5°. Ziemlich schwer löslich.

Methylphenylnaphtylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Durch Methylirung des Phenyl-*β*-Naphtylamins (Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D.R.P. 96 402; *C.* **1898** II, 240). — Durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 52—53°. Löslich in Alkohol.

Aethylphenylnaphtylamin $C_{18}H_{17}N = C_{10}H_7.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. Blättchen. Schmelzpunkt: 55—56° (Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D.R.P. 96 402; *C.* **1898** II, 240); 58° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 112 116; *C.* **1900** II, 652).

o-Nitrobenzylnaphtylamin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. o-Nitrobenzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. *β*-Naphtylamin, gelöst in möglichst wenig Alkohol (BUSCH, BRAND, *J. pr.* [2] **52**, 410). — Rothe Blättchen aus Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. ausser in Chloroform. — $C_{17}H_{14}O_2N_2$ HCl. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol.

Nitrosamin $C_{17}H_{13}O_3N_3 = C_{10}H_7.N(NO).CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus o-Nitrobenzyl-*β*-Naphtylamin und salpetriger Säure (B., BR., *J. pr.* [2] **52**, 415). — Dunkelgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn.

Dibenzylnaphtylamin $C_{24}H_{21}N = C_{10}H_7.N(C_7H_7)_2$. *B.* Aus *β*-Naphtylamin und Benzylchlorid mit Natronlauge bei 100° (7—8 Stunden lang) (MORGAN, *Soc.* **77**, 825). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 119—120°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 137—138°.

* **Tolylnaphtylamine** $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 603*). b) * ***p*-Derivat** (*S. 603*). *B.* Entsteht neben Naphtalin und *α*-Naphtol bei 9-stdg. Erhitzen auf 355° von 6 g *α*-Brom- oder *α*-Chlor-Naphtalin mit 13,5 g p-Toluidin und 40 g Natronkalk (KYM, *J. pr.* [2] **51**, 328).

Methyl-p-Tolylnaphtylamin $C_{18}H_{17}N = C_{10}H_7.N(CH_3)(C_7H_7)$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 112 116; *C.* **1900** II, 652).

* ***ββ*-Dinaphtylamin** $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2NH$ (*S. 603*). *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. *β*-Naphtol (Hptw. Bd. II, S. 875) mit 10 Thln. Phospham auf 400° unter Druck (VIDAL, D.R.P. 64 346; *Frdl.* **III**, 13). Aus *β*-Naphtylamin durch Behandeln mit Natriumbisulfit bei 100° in alkoholischer Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 114 974; *C.* **1900** II, 1093).

***Säurederivate des *α*-Naphtylamins** (*S. 605—615*). ***Formonaphtalid** $C_{11}H_9ON = HCO.NH.C_{10}H_7$ (*S. 605*). $Na.C_{11}H_8ON$. *B.* Aus Formnaphtalid in Benzol und Natriumamalgam (WHEELER, *Am.* **23**, 466). — $Hg(C_{11}H_8ON)_2$. Nadeln (W., MACFARLAND, *Am.* **18**, 547).

4-Brom-1-Formnaphtalid $C_{11}H_8ONBr = CHO.NH.C_{10}H_6Br$. *B.* Durch Einwirkung einer schwach alkalischen Kaliumhypobromitlösung auf *α*-Formonaphtalid bei 0° und Umkrystallisiren des Products aus Chloroform oder Benzol (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2399). — Nadeln. Schmelzp.: 172°.

***Acetnaphtalid** $C_{12}H_{11}ON = C_2H_3O.NH.C_{10}H_7$ (*S. 605*). *Darst.* Durch Schütteln der Lösung von 1 g *α*-Naphtylamin in 5,5 ccm 50%iger Essigsäure mit 1 g Essigsäureanhydrid (PINNOW, *B.* **33**, 418). — Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* **13**, 289). — $Hg(C_{12}H_{10}ON)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 202°. Verliert sowohl durch Hyposulfit, wie durch Jodkalium oder NH_4Br sein Quecksilber (PRUSSIA, *G.* **28** II, 127).

Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_{12}H_{11}ON + NaOH$. Krystallinisch. Schwer löslich in Aether (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 161). — Verbindung mit Natriummethylat $C_{12}H_{11}ON.CH_3.ONa$. Glänzende Nadeln (C., ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 93). — $C_{12}H_{11}ON + C_2H_5.ONa$ (C., A.).

Diacetnaphtalid $C_{14}H_{13}O_2N = (C_2H_3O)_2N.C_{10}H_7$. *B.* Durch längeres Kochen von α-Naphtylamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, neben dem Monoacetylproduct (BAMBERGER, *B.* **32**, 1803). — Wasserhelle, rhombische (GRUBENMANN) Säulen. Schmelzp.: 128—129°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Ligroïn.

* **Acet-4-Chlor-1-Naphtalid** $C_{12}H_{10}ONCl = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Cl$ (*S. 606, Z. 7 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von $NaClO_3$ + HCl auf α-Acetnaphtalid in Eisessig bei etwa 40° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 682). — Schmelzp.: 186,5°.

* **Acetbromnaphtalide** $C_{12}H_{10}ONBr = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Br$ (*S. 606*). b) ***4-Derivat.*** Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Br + NaOH$ Krystallinisch. Ziemlich löslich in Aether (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 161).

* **Acet-4-Jod-1-Naphtalid** $C_{12}H_{10}ONJ = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6J$ (*S. 606*). Beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen von α-Acetnaphtalid und Chlorjod (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **67**, 912). — Schmelzp.: 197°.

* **Acet-4-Jod-2-Nitro-1-Naphtalid** $C_{12}H_9O_3N_2J = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5J(NO_2)$ (*S. 607*). Man übergiesst Acet-4-Jod-1-Naphtalid (s. o.) mit etwas Eisessig und fügt ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen Eisessig und 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,5) hinzu (M., {*Soc.* **47**, 523}; **67**, 912). — Schmelzp.: 242°.

4-Nitroso-1-Acetphenylnaphtalid $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.N(C_2H_3O).C_{10}H_6.NO$. Röthlichgelbe Blättchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 81°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (O. FISCHER, *A.* **286**, 183).

α-Bromisovalernaphtalid $C_{15}H_{16}ONBr = (CH_3)_2CH.CHBr.CO.NH.C_{10}H_7$. Schmelzpunkt: 172° (BISCHOFF, *B.* **31**, 3237).

α-Bromisovaleryl-Di-α-naphtyläthylendiamin (vgl. Hptw. Bd. II, S. 601, Z. 8 v. o.) $C_{27}H_{27}ON_2Br = C_{10}H_7.N(CH_2.CH_2.NH.C_{10}H_7).CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Schmelzp.: 223° (B., *B.* **31**, 3247).

β-Chlorcrotonsäurenaphtalid (vgl. Spl. Bd. I, S. 189) $C_{14}H_{12}ONCl$ = $\begin{matrix} Cl.C.CH_3 \\ \ddot{} \\ H.C.CO.NH.C_{10}H_7 \end{matrix}$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 169—170° (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1669).

β-Chlorisocrotonsäurenaphtalid $C_{14}H_{12}ONCl = \begin{matrix} CH_3.C.Cl \\ \ddot{} \\ H.C.CO.NH.C_{10}H_7 \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von α-Naphtylamin mit β-Chlorisocrotonsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 191) und überschüssiger Natronlauge (A., *B.* **29**, 1668). — Flache Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 155°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Isolauronolsäurenaphtalid (vgl. Spl. Bd. I, S. 211) $C_{19}H_{21}ON = C_8H_{13}.CO.NH.C_{10}H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Sehr wenig löslich in Petroleumäther (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 233).

* **α-Naphtylcarbonimid, Naphtylisocyanat** $C_{11}H_7ON = C_{10}H_7.N:CO$ (*S. 608*). *Darst.* Durch Einwirkung von Naphtylamin auf eine 20%ige Lösung von Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in Toluol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 957).

* **Naphtylcarbamid, Naphtylharnstoff** $C_{11}H_{10}ON_2 = NH_2.CO.NH.C_{10}H_7$ (*S. 608*). *B.* Durch Vermischen der wässerigen Lösungen von salzsaurem α-Naphtylamin und Kaliumcyanat (YOUNG, CLARK, *Soc.* **71**, 1200). Aus α-Naphtylamin und KOCN in Eisessig bei 100° (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 278). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 213—214°. Erstarrt bei 215—220° und zeigt dann den Schmelzp.: 295—296° (Uebergang in Dinaphtylharnstoff, s. u.). Weder benzoylirbar noch acetylirbar. Lässt sich auch nicht nitrosiren.

* **Dinaphtylcarbamid, ab-Dinaphtylharnstoff** $C_{21}H_{16}ON_2 = CO(NH.C_{10}H_7)_2$ (*S. 608*). *B.* Aus α-Naphtylharnstoff durch plötzliches Erhitzen auf 220° unter Abspaltung von Harnstoff (W., W., *J. pr.* [2] **59**, 278; Y., CL., *Soc.* **71**, 1201; *J. pr.* [2] **60**, 256). Aus Phenylurethan (S. 179) und α-Naphtylamin; daneben entsteht Phenyl-α-Naphtylcarbamid (s. u.) (DIXON, *P. Ch. S.* Nr. **229**). Aus α-Naphtylamin und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) bei 130° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 950). — Nadeln. Schmelzp.: 314—315° (Sublimation) (V.); 284—286° (Y., C.); 286—287° (D.).

a-Phenyl-b-Naphtylcarbamid $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus Phenylurethan (S. 179) und α-Naphtylamin; daneben entsteht Dinaphtylharnstoff (s. o.) (DIXON, *P. Ch. S.* Nr. **229**). — Schmilzt bei 222—223°. Wird dann wieder fest und schmilzt ca. 20° höher von Neuem.

ab-Acetylnaphtylharnstoff $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_2H_3O.NH.CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Durch Acetylchlorid aus α-Naphtylcarbamid neben α-Acetylnaphtylamin (YOUNG, CLARK, *Soc.* **71**, 1201). Beim Erhitzen von Acetylurethan (Spl. Bd. I, S. 714) mit α-Naphtylamin auf 150° (Y., C., *Soc.* **73**, 365). — Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

ab-Stearylnaphtylharnstoff $C_{29}H_{44}O_2N_2 = C_{17}H_{35}.CO.NH.CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Thioharnstoffs (s. u.) mit Alkohol und $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **69**, 1601). — Nadeln. Schmelzp.: 114—115°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

N-α-Naphtyl-Brompropylenpseudothioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2BrS = \begin{matrix} CH_2Br.CH-S \\ CH_2.N \end{matrix}\!>\!C.NH.C_{10}H_7$ (Zur Constitution vgl.: GADAMER, *Ar.* **234**, 45). *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 2,3-Dibrompropylsenföl (Spl. Bd. I, S. 724) mit α-Naphtylamin (D., *Soc.* **69**, 29). — Pikrat $C_{14}H_{13}N_2BrS.C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver.

ab-Acetylnaphtylthioharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2S = CH_3.CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 20 g α-Naphtylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 609) mit 12 g Acetanhydrid (HUGERSHOFF, KÖNIG, *B.* **33**, 3031). — Kryställchen. Schmelzp.: 146°. Beim Erwärmen mit Natronlauge entstehen Acet-α-Naptalid und Rhodanwasserstoffsäure (H., K., *B.* **33**, 3034).

***Acetnaphtylisothioharnstoff** $C_{13}H_{12}ON_2S = CH_3.CO.NH.C(SH):N.C_{10}H_7$ oder $CH_3.C(OH):N.C(SH):N.C_{10}H_7$ (*im Hptw. Bd. II, S. 610, Z. 17–15 v. u. als Acetylnaphtylthioharnstoff aufgeführt*). *B.* Durch Erhitzen von Acetyl-α-Naphtylthioharnstoff (s. o.) zum Schmelzen (H., K., *B.* **33**, 3031). — Schmelzp.: 197°. Liefert durch Erwärmen mit Natronlauge α-Naphtylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 609) und Essigsäure (H., K., *B.* **33**, 3034).

a,b-Isobutyrylnaphtylthioharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2S = (CH_3)_2CH.CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 167,5—168,5° (corr.) (DIXON, *Soc.* **69**, 865). Sehr leicht löslich in Chloroform.

ab-Isovalerylnaphtylthioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2S = (CH_3)_2CH.CH_2.CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 129—130° (D., *Soc.* **67**, 1044). Schwer löslich in heissem Alkohol.

ab-Stearylnaphtylthioharnstoff $C_{29}H_{44}ON_2S = C_{17}H_{35}.CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. Mikroskopische Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 80—81° (D., *Soc.* **69**, 1601). — Schwer löslich in kaltem Alkohol.

a, b-Carboxäthylnaphtylthioharnstoff, Naphtylthioallophansäureäthylester $C_{14}H_{14}O_2N_2S = C_2H_5O.CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Analog dem Anilinderivat (S. 198) (DORAN, *Soc.* **69**, 328). — Schmelzp.: 183—183,5°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol.

Succinylnaphtylthioharnstoff $C_{26}H_{22}O_2N_4S_2 = (-CH_2.CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus Succinylthiocarbimid (Spl. Bd. I, S. 772) und α-Naphtylamin (DIXON, DORAN, *Soc.* **67**, 569). — Pulver. Schmelzp.: 224—225° (corr.) unter Zersetzung.

S. 610, Z. 7 v. u. statt: „$C_{22}H_{16}N_2SO = C_{10}H_7.N:C\!<\!\begin{matrix} N(C_{10}H_7).CO \\ S \quad -CH_2 \end{matrix}$" *lies:* „$C_{23}H_{16}ON_2S = C_{10}H_7.N:C\!<\!\begin{matrix} N(C_{10}H_7).CO \\ S\text{———}CH_2 \end{matrix}$".

Glykolsäurenaphtalid $C_{12}H_{11}O_2N = OH.CH_2.CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 1 g Polyglykolid (Spl. Bd. I, S. 220) mit 2,46 g α-Naphtylamin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 67). — Tafeln aus Aceton. Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in heissem Wasser und Aether, schwer in Chloroform, kaltem Benzol und Ligroïn. Liefert bei 8-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid Acet-α-Naphtalid (S. 333).

Milchsäurenaphtalid $C_{13}H_{13}O_2N = CH_3.CH(OH).CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure oder Lactid (Spl. Bd. I, S. 221—222) mit α-Naphtylamin (B., W., *A.* **279**, 96). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 108°.

3-α-Naphtyl-2-Imino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin $C_{14}H_{12}ON_2S = C_{10}H_7.N\!<\!\begin{matrix} CO.CH_2 \\ C(:NH).S \end{matrix}\!>\!CH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von α-Naphtylthioharnstoff mit β-Jodpropionsäure (Spl. Bd. I, S. 179) und Essigsäureanhydrid (LANGLET, Privatmittheilung). — Nadeln. Schmelzp.: 147°. — $C_{14}H_{12}ON_2S.HCl$. Nadeln. Schwer löslich in Eisessig.

α-Oxybuttersäurenaphtalid $C_{14}H_{15}O_2N = C_2H_5.CH(OH).CO.NH.C_{10}H_7$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 96°. Kp_{162}: 335° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 107).

α-Oxyisobuttersäure-α-Naphtalid $C_{14}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C(OH).CO.NH.C_{10}H_7$. Tafeln. Schmelzp.: 159—161° (B., W., *A.* **279**, 117).

* **α-Naphtyloxaminsäure** $C_{12}H_9O_3N = OH.C_2O_2.NH.C_{10}H_7$ (*S. 611*). *Darst.* Durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Oxalsäure auf 145° (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, *B.* **28**, 1839).

* **Oxalylnaphtalid** $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_2O_2(NH.C_{10}H_7)_2$ (*S. 611*). *B.* Beim 3—4-stdg. Kochen von Oxalester mit α-Naphtylamin (R. MEYER, MÜLLER, *B.* **30**, 770). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 234°. Löslich in Natronlauge.

4-Nitro-1-Naphtyloxaminsäure $C_{12}H_8O_5N_2 = HO.C_2O_2.NH.C_{10}H_6.NO_2$. *B.* Durch Nitriren von α-Naphtyloxaminsäure (LANGE, D.R.P. 58227; *Frdl.* **III**, 509). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 190—195°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Tetranaphtyloktonaphtylaminooktaspartid: $C_{32}H_{26}O_{17}N_8 + 12C_{10}H_7.NH_2 - 4NH_3$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphtylamin und Oktaspartid (Spl. Bd. I, S. 667) auf 230° (SCHIFF, BETTI, *G.* **30** I, 23). — Gelbliche Flocken. Schmelzp.: 165—166°. Löslich in Kalilauge, unlöslich in Salzsäure und Essigsäure. Giebt nicht die Biuretreaction.

S. 611, Z. 7 v. u. statt: „A. ***200***" *lies: „A.* ***209***".

a-Dimethylsuccinnaphtilsäure (vgl. Spl. I, S. 295) $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H_2(CH_3)_2.CO_2H$. Nadeln. Schmelzpunkt (bei langsamem Erhitzen): 154—155° (KERP, *B.* **30**, 616).

a-Dimethylsuccinnaphtil $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_2C—CO\\ \vdots \qquad\quad\\ CH_2.CO\end{matrix}\!\!>N.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 135° bis 136° (K., *B.* **30**, 617).

mal. s-Dimethylglutarnaphtilsäure (vgl. Spl. I, S. 299) $C_{17}H_{19}O_3N = CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_{10}H_7$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 155° (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 238). Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

mal. s-Dimethylglutarsäurenaphtil $C_{17}H_{17}O_2N = CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3).CO\\CH(CH_3).CO\end{matrix}>N.C_{10}H_7$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 199° (A., O., TH.).

Naphtylcamphoformenamincarbonsäure $C_{22}H_{23}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:C(NH.C_{10}H_7).CO_2H\\ \vdots \\ CO\end{matrix}$. *B.* Aus 4,4 g Campheroxalsäure (Spl. Bd. I. S. 351), 1,4 g α-Naphtylamin und 0,8 g Natron in 50 ccm Alkohol bei 100° (B. u. A. TINGLE, *Am.* **23**, 222). — Prismen aus Benzol (mit ½ Mol.-Gew. C_6H_6). Schmelzp.: 170° unter Zersetzung.

β-Acetglutarsäureketolactonnaphtil (vgl. Spl. Bd. I, S. 378) $C_{17}H_{15}O_3N =$

$$\begin{matrix}CH_2.CO.N.C_{10}H_7\\ \vdots \qquad\qquad \\ CH.C\!\!<\!\!CH_3 \qquad\\ \vdots \qquad\qquad \\ CH_2.CO.O \qquad\end{matrix}$$

. Prismen. Schmelzp.: 153° (EMERY, *A.* **295**, 120).

Weinsäuredinaphtalid $C_{24}H_{20}O_4N_2 = C_{10}H_7.NH.CO.CH(OH).CH(OH).CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen bis auf 180° von 1 Mol.-Gew. Weinsäure (Spl. Bd. I, S. 394) mit 2 Mol.-Gew. α-Naphtylamin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 148). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 214°. Leicht löslich in Aether, schwer in Benzol. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat. Mit Benzoylchlorid entstehen Dibenzoylweinsäure-α Naphtalid (Spl. zu Bd. II, S. 1155) und Benzoyl α-Naphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1167).

Diacetylderivat $C_{28}H_{24}O_6N_2 = C_{24}H_{18}(C_2H_3O)_2O_4N_2$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 260° (B., W.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, kaltem Chloroform und Benzol, leicht in Aceton und CS_2.

Verbindung $C_{24}H_{18}O_3N_2 = \begin{matrix}CH(OH).C(:N.C_{10}H_7)\\ \vdots \qquad\qquad\qquad \\ CH(OH).CO———\end{matrix}\!\!>N.C_{10}H_7$? *B.* Beim Erhitzen von saurem, traubensaurem α-Naphtylamin (S. 330) auf 190—195° (WENDE, *B.* **29**, 2720). — Gelbe, glasglänzende Nadeln aus Aceton. Schmilzt nicht bei 330°.

Benzolsulfonnaphtalid (vgl. S. 68) $C_{16}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7.NH.SO_2.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166—167° (WITT, SCHMITT, *B.* **27**, 2370); 168—169° (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 764).

p-Toluolsulfonnaphtalid (vgl. S. 76) $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7.NH.SO_2.C_7H_7$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 157° (WITT, SCHMITT, *B.* **27**, 2371).

* **α-Naphtalidosäuren** (*S. 613—615*). * **Naphtylglycin** $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 613*). *Darst.* Zu einer siedenden Lösung von 75 Thln. Monochloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) in 150 Thln. Wasser lässt man eine Lösung von 90 Thln. α-Naphtylamin in 50%iger Essigsäure zufliessen. Man dampft bis zum beginnenden Erstarren ein und neutralisirt, wobei α Naphtylglycin in Lösung bleibt, während α-Naphtylamin ausfällt (WIESS, D.R.P. 79861; *Frdl.* **IV**, 1035). — Verwendung bei der Darstellung von Disazofarbstoffen: KINZLBERGER & Co., D.R.P. 74775; *Frdl.* **III**, 707.

S. 613, Z. 25 v. u. statt: „$C_{20}H_{18}O_2N_2$" lies: „$C_{24}H_{18}O_2N_2$".

Naphtylaminocrotonsäureester $CH_3.C(NH.C_{10}H_7):CH.CO_2.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 611.*

*Säurederivate des β-Naphtylamins (*S. 615—621*). **β-Diazonaphtalinsäure** $C_{10}H_8O_2N_2 = C_{10}H_7(NH.NO_2)$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1543.*

S. 615, Z. 15 v. o. statt: „$C_{20}H_{16}N_2Cl_2Si_2$" lies: „$C_{20}H_{16}N_2Cl_2Si$".

S. 615, Z. 22 v. o. u. Z. 36 v. o. statt: „Jacobsen" lies: „Jacobson".

Formo-1-Chlor-2-Naphtalid $C_{11}H_8ONCl = HCO.NH.C_{10}H_6Cl$. *B.* Durch Einwirkung der berechneten Menge Hypochlorit auf in kalter Ameisensäure oder Essigsäure gelöstes Formo-β Naphtalid (Hptw. Bd. II, S. 615) (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *B.* **32**, 3638). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 136°.

***Acetnaphtalid** $C_{12}H_{11}ON = C_2H_3O.NH.C_{10}H_7$ (*S. 615*). — Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_{12}H_{11}ON + NaOH$ (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 162). — Verbindung mit Natriumäthylat $C_{12}H_{11}ON + C_2H_5.ONa$ (C., ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 93).

***Acet-1-Chlor-2-Naphtalid** $C_{12}H_{10}ONCl = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Cl$ (*S. 615*). ***1,2,3,4-Tetrachlorid** $C_{12}H_{10}ONCl_5 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Cl_5$ (*S. 615, Z. 8 v. u.*). Wird durch überschüssige wässerige Natronlauge in die rothe Lösung einer Verbindung $C_9H_5O_2Cl$ (Indenderivat?), durch 1 Mol.-Gew. Natronlauge in drei verschiedene Acetdichlornaphtaliddichloride ($C_{12}H_9ONCl_4$) und durch 2 Mol.-Gew. Natronlauge in 1,3,4 Trichlor-2-Acetnaphtalid ($C_{12}H_8ONCl_3$) übergeführt (vgl. unten) (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 4).

Verbindung $C_9H_5O_2Cl$ (? Indenderivat?). *B.* Aus dem Tetrachlorid des Acet-1-Chlor-2-Naphtalids durch überschüssige wässerige Natronlauge in der Hitze; wird aus der rothen Lösung durch Salzsäure abgeschieden (CL., J., *J. pr.* [2] **57**, 5). — Gelbe Nadeln; bräunt sich bei 120°; sublimirt bei 100°; ist in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich; löslich in Naphtalin. Leicht löslich in Alkalien. — Natriumsalz. Blutrothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Baryumsalz. Kupferfarbige Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Acetdichlornaphtalid-Dichloride $C_{12}H_9ONCl_4 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Cl_4$. *B.* Aus Acet-1-Chlor-2-Naphtalid-Tetrachlorid (s. o.) bilden sich beim Behandeln mit 1 Mol.-Gew. verdünnter wässeriger Natronlauge 3 Isomere (A, B, C). Bei 60—65° entsteht A neben wenig B, bei 80° B und C; sie werden durch Petroleumäther von unangegriffenem Tetrachlorid befreit und durch Aether und Alkohol getrennt (CL., J., *J. pr.* [2] **57**, 7).

Verbindung A. Farblose Täfelchen aus Aether. Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Aether. An der Luft sehr zersetzlich. Geht leicht in Acet-1,3,4-Trichlor-2-Naphtalid (s. u.) über.

Verbindung B. Wasserhelle, monokline(?) Pyramiden aus Alkohol. Schmelzp.: 145° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether und Petroleumäther. Ziemlich beständig; verharzt bei längerem Stehen. Liefert kein Acettrichlornaphtalid.

Verbindung C. Aggregate von prismatischen Krystallen aus Alkohol. Schmelzp.: 163°. Bei der Zersetzung wird Acettrichlornaphtalid erhalten.

Acet-1,3,4-Trichlor-2-Naphtalid $C_{12}H_8ONCl_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_4Cl_3$. *B.* Aus Acet-1-Chlor 2-Naphtalid-Tetrachlorid (s. o.) durch 2 Mol.-Gew. Natron bei 100° (CL., J., *J. pr.* [2] **57**, 11). — Nädelchen. Schmelzp.: 220°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Acetbromnaphtalide** $C_{12}H_{10}ONBr = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Br$ (*S. 615—616*). a) ****1-Bromderivat (*S. 615*). Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_{12}H_{10}ONBr + NaOH$. Leicht löslich in Aether (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 162).

1, 2, 3, 4-Tetrachlorid $C_{12}H_{10}ONCl_4Br = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Cl_4Br$. *B.* Aus Acet-1-Brom-2-Naphtalid durch Chlor in Chloroformlösung bei 0° (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 13). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 115°.

Acetdibromnaphtalid** $C_{12}H_9ONBr_2 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Br_2$ (*S. 616*). a) ****1,4-Derivat (*S. 616*). *B.* Aus 1,4-Dibrom-2-Naphtylamin (S. 331) und Eisessig (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **67**, 907).

S. 616, Z. 27 v. o. statt: „3-Nitroderivat" lies: „1-Nitroderivat".

Bis-α-monobromisobutyryl-Aethylendi-β-naphtyldiamin (vgl. Hptw. Bd. II, S. 604) $C_{30}H_{30}O_2N_2Br_2 = (CH_3)_2CBr.CO.N(C_{10}H_7).CH_2\,CH_2.N(C_{10}H_7).CO.CBr(CH_3)_2$. Nadeln aus Chloroform und Alkohol. Schmelzp.: 201° (BISCHOFF, *B.* **31**, 3247).

α-Bromisovalernaphtalid $C_{15}H_{16}ONBr = (CH_3)_2CH.CHBr.CO.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 145° (B., *B.* **31**, 3237).

Bis-α-monobromisovaleryl-Aethylendi-β-naphtyldiamin $C_{32}H_{34}O_2N_2Br_2 = (CH_3)_2CH.CHBr.CO.N(C_{10}H_7).CH_2.CH_2.N(C_{10}H_7).CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 193° (B., *B.* **31**, 3247).

Isolauronolsäurenaphtalid (vgl. Spl. Bd. I, Bd. 211) $C_{19}H_{21}ON = C_8H_{13}.CO.NH.C_{10}H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 148—149° (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 233).

* β-**Naphtylcarbamidsäureäthylester, Naphtylurethan** $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7.NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 617*). Schmelzp.: 69°. Leicht löslich in siedendem Wasser (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 958).

Dinaphtylcarbamidsäurechlorid $C_{21}H_{14}ONCl = (C_{10}H_7)_2N.COCl$. *B.* Aus $\beta\beta$-Dinaphtylamin (S. 333) und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in Chloroformlösung (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 12). — Schmelzp.: 151° aus Alkohol. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Naphtylcarbonimid, Naphtylisocyanat $C_{11}H_7ON = C_{10}H_7.N:CO$. Blättchen. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Aether und Benzol (V., *Bl.* [3] **21**, 958).

* **Naphtylharnstoff** $C_{11}H_{10}ON_2 = NH_2.CO.NH.C_{10}H_7$ (*S. 617*). *B.* Analog dem α-Naphtylharnstoff (S. 334) (YOUNG, CLARK, *Soc.* **71**, 1202; WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 277). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 213—214°. Erstarrt bei 215—220° wieder und schmilzt dann oberhalb 300°. (Uebergang in Dinaphtylharnstoff, s. u.). Lässt sich weder benzoyliren noch acetyliren.

Nitrosoderivat $C_{11}H_9O_2N_3 = NH_2.CO.N(NO).C_{10}H_7$. *B.* Aus Naphtylharnstoff durch $NaNO_2$ und Eisessig und Fällen mit Wasser (W., W., *J. pr.* [2] **59**, 284). — Krystalle aus Aether + Petroleumäther. Zersetzt sich bei 122—123°.

* **Dinaphtylharnstoff** $C_{21}H_{16}ON_2$ (*S. 618*). b) ***ab-Derivat*** $CO(NH.C_{10}H_7)_2$ (*S. 618*). *B.* Aus β-Naphtylharnstoff (s. o.) durch plötzliches Erhitzen auf 220° (W., W., *J. pr.* [2] **59**, 278; Y., C., *Soc.* **71**, 1202; *J. pr.* [2] **60**, 256). Aus β-Naphtylamin und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) bei 130°: VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 951. — Nadeln. Zersetzt sich bei 309—310° (V.). Schmelzp.: 289—290° (Y., C.).

ab-Acetylnaphtylharnstoff $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_2H_3O.NH.CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Neben β-Acetnaphtalid durch Einwirkung von Acetylchlorid auf β-Naphtylharnstoff (s. o.) (Y., C., *Soc.* **71**, 1203). Beim Erhitzen von Acetylurethan (Spl. Bd. I, S. 714) mit β-Naphtylamin auf 150° (Y., C., *Soc.* **73**, 365). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 202—202,5°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und Benzol.

N-β-Naphtyl-Brompropylenpseudothioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2BrS = \begin{matrix} CH_2Br.CH.S \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>C.NH.C_{10}H_7$. Zur Constitution vgl.: GADAMER, *Ar.* **234**, 45. *B.* Analog dem isomeren α-Naphtylderivat (S. 335) (DIXON, *Soc.* **69**, 28). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 190—191° (corr.).

ab-Acetylnaphtylthioharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2S = CH_3.CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Durch Erwärmen von β-Naphtylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 619) mit Eisessig (HUGERSHOFF, KÖNIG, *B.* **33**, 3032). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. Wird durch Erwärmen mit Natronlauge zu β-Naphtylthioharnstoff und Essigsäure verseift; nebenher entstehen Spuren von Rhodanwasserstoff.

ab-Acetylnaphtylisothioharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2S = CH_3.CO.NH.C(SH):N.C_{10}H_7$ oder $CH_3.C(OH):N.C(SH):N.C_{10}H_7$. *B.* Durch Schmelzen von Acetyl-β-Naphtylthioharnstoff (s. o.) (H., K., *B.* **33**, 3032). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 158°. Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge in β-Naphtylthioharnstoff und Essigsäure.

ab-Carboxyäthyl-Naphtylthioharnstoff, Naphtylthioallophansäureäthylester $C_{14}H_{14}O_2N_2S = C_2H_5O.CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Analog dem Anilinderivat (S. 198) (DORAN, *Soc.* **69**, 329). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 155—155,5°.

Glykolsäurenaphtalid $C_{12}H_{11}O_2N = OH.CH_2.CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Analog dem α-Derivat (S. 335) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 68). — Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Aether, sehr wenig in Ligroïn, kaltem Wasser und Benzol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht β-Acetnaphtalid (S. 337). Liefert mit PCl_5 Phosphorsäuretriglykolsäure-β-Naphtalidester (s. u.).

Phosphorsäuretriglykolsäurenaphtalidester $C_{36}H_{30}O_7N_3P = (C_{10}H_7.NH.CO.CH_2.O)_3PO$. *B.* Aus Glykolsäure-$\beta$-Naphtalid, gelöst in Benzol, und PCl_5 (B., W., *A.* **279**, 69). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 192—196°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w.

Milchsäurenaphtalid $C_{13}H_{13}O_2N = CH_3.CH(OH).CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Analog dem α-Derivat (S. 335) (B., W., *A.* **279**, 98). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 137,5°.

3-β-Naphtyl-2-Imino-4-Acitetrahydro-1,3-Azthin $C_{14}H_{12}ON_2S = C_{10}H_7.N<\begin{matrix} CO.CH_2 \\ C(:NH).S \end{matrix}>CH_2$. *B.* Analog dem isomeren α-Derivat (S. 335) (LANGLET). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 164°. — $C_{14}H_{12}ON_2S.HCl$.

α-Oxybuttersäurenaphtalid $C_{14}H_{15}O_2N = CH_3.CH_2.CH(OH).CO.NH.C_{10}H_7$. Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126° (B., W., *A.* **279**, 107).

S. 620, Z. 13 v. o. statt: „$C_{16}H_{19}NO_3$" lies: „$C_{16}H_{19}NO_2$".

Naphtilbrenztraubensäure $C_{13}H_{11}O_2N = CH_3.C(:N.C_{10}H_7).CO_2H$. *B.* Analog der Anilbrenztraubensäure (S. 205) (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 358). — Schmelzp.: 132°.

β-Naphtyloxamidsäure $C_{12}H_9O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphtylamin mit 3 Thln. krystallisirter Oxalsäure auf 140—150° (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 288). Der Aethylester entsteht beim Kochen von β-Naphtylamin mit Oxalester; man verseift durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge (R. MEYER, MÜLLER, *B.* **30**, 772). — Glänzende, in Alkohol und Benzol leicht lösliche Nädelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 190° unter Zersetzung. — Natriumsalz. Schwer lösliche Nadeln.

Aethylester $C_{14}H_{13}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.CO_2.C_2H_5$. Ziemlich leicht lösliche Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 119,5° (M., M., *B.* **30**, 771).

Mononaphtyloxamid $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_7.NH.CO.CO.NH_2$. *B.* Man übergiesst β-Naphtyloxamidsäureäthylester (s. o.) mit wässerigem Ammoniak und lässt über Nacht stehen (M., M., *B.* **30**, 772). — Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 248°.

***Dinaphtyloxamid** $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_2O_2(NH.C_{10}H_7)_2$ (*S. 620*). *B.* Beim Kochen von β-Naphtylamin mit Oxalester (M., M., *B.* **30**, 771). — Glänzende Nadeln aus Eisessig.

***Succinnaphtylamidsäure, Succinnaphtilsäure** $C_{14}H_{13}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$ (*S. 620*). Nadeln. Schmelzp.: gegen 184—185° (langsam erhitzt) unter Wasserabspaltung (AUWERS, *A.* **292**, 190).

Mononaphtylsuccinamid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Succin-β-Naphtil (s. u.) und Ammoniak (A., *A.* **292**, 190). — Tafeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 219°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol.

***Succinnaphtil** $C_{14}H_{11}O_2N = C_4H_4O_2:N.C_{10}H_7$ (*S. 620*). Schmelzp.: 183° (A.).

Methylsuccinnaphtilsäure $C_{15}H_{15}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Brenzweinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 291) und β-Naphtylamin (AUWERS, MAYER, *A.* **309**, 328). — Quadratische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Methylsuccinnaphtil $C_{15}H_{13}O_2N = \begin{matrix}CH_3.CH.CO\\ \vdots\\ CH_2.CO\end{matrix}\!>\!N.C_{10}H_7$. *B.* Aus der β-Naphtilsäure (s. o.) durch Erhitzen oder mittels Acetylchlorid (A., M., *A.* **309**, 328). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160,5°. Mässig löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn.

s-Dimethylsuccinnaphtilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 294) $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.CH(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. a) ***Fumaroïdes Derivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 209° (A., OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 232). — Leicht löslich in Alkohol und Aether. Ist gegen conc. wässerige Kalilauge beständig. Wird durch Acetylchlorid in das maleïnoïde Naphtil (Schmelzp.: 220°) (s. u.) umgewandelt (A., SCHLEICHER, *A.* **309**, 334).

b) ***Maleïnoïdes Derivat.*** Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 140° (A., O., TH.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether und Benzol.

s-Dimethylsuccinnaphtil $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{matrix}CH_3.CH.CO\\ \vdots\\ CH_3.CH.CO\end{matrix}\!>\!N.C_{10}H_7$. a) ***Fumaroïdes Derivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 200° (rasch erhitzt) (A., O., TH., *A.* **285**, 232). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Aether und Ligroïn.

b) ***Maleïnoïdes Derivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 220° (A., O., TH.). Fast unlöslich in Aether, schwer in heissem Alkohol, leicht in Benzol. Wird beim Kochen mit conc. wässeriger, sowie auch verdünnter alkoholischer Natronlauge hauptsächlich in die fumaroïde β-Naphtilsäure umgewandelt (A., SCHLEICHER, *A.* **309**, 334).

a-Dimethylsuccinnaphtilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 295) $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H_2(CH_3)_2.CO_2H$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 181° (A., *A.* **292**, 187).

a-Dimethylsuccinnaphtil $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_2C-CO\\ \vdots\\ CH_2.CO\end{matrix}\!>\!N.C_{10}H_7$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147—148° (A.). Leicht löslich in Alkohol.

α-Methylglutarnaphtilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 296) $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.C_3H_5(CH_3).CO_2H$. Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 115—119° (A., *A.* **292**, 213). Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Benzol.

α-Methylglutarsäurenaphtil $(C_{16}H_{15}O_2N)_2 = \left[CH_2\!<\!\begin{matrix}CH(CH_3)CO\\ CH_2 \text{——} CO\end{matrix}\!>\!N.C_{10}H_7\right]_2$ (?). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166—169° (A., *A.* **292**, 213). Schwer löslich in Alkohol.

α-Aethylglutarnaphtilsäuren (vgl. Spl. Bd. I, S. 302) $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.CH(C_2H_5).(CH_2)_2.CO_2H$ und $C_{10}H_7.NH.CO(CH_2)_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. a) ***α-Modification.*** Entsteht neben der β-Modification aus α-Aethylglutarsäureanhydrid und β-Naphtylamin + Benzol (A., *A.* **292**, 216). Man trennt die beiden Isomeren durch fractionirte Krystalli-

sation aus verdünntem Alkohol. — Schüppchen. Schmelzp.: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

b) *β-Modification. B.* Siehe die α-Modification. — Federartige, perlmutterglänzende Krystalle. Schmelzp.: 129,5°. Etwas leichter löslich als das Isomere.

α-Aethylglutarsäurenaphtil $C_{17}H_{17}O_2N = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_2H_5)CO}{CH_2 \text{———} CO}>N.C_{10}H_7$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 127,5° (A.). Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

a-Dimethylglutarnaphtilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 302) $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.C_3H_4(CH_3)_2.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 151—152° (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 627).

Mal. s-Dimethylglutarnaphtilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 299) $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. Prismen und Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 151° (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 237).

Mal. s-Dimethylglutarsäurenaphtil $C_{17}H_{17}O_2N = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3).CO}{CH(CH_3).CO}>N.C_{10}H_7$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 231—232° (A., O., TH.). Schwer löslich.

Isopropylsuccinnaphtilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 298) $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H_3(C_3H_7).CO_2H$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp., langsam erhitzt: 193—194°; rasch erhitzt: 198° (A., MAYER, *A.* **309**, 330). Mässig löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Isopropylsuccinnaphtil $C_{17}H_{17}O_2N = (C_3H_7)C_4H_3O_2:N.C_{10}H_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—132,5° (A., M., *A.* **309**, 330). Leicht löslich in Aether, mässig in Alkohol, schwer in Ligroïn.

a-Methyläthylsuccinnaphtilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 299) $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}N_7.NH.CO.C_2H_2(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid und β-Naphtylamin bei 100° (A., FRITZWEILER, *A.* **298**, 176). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol.

a-Methyläthylsuccinnaphtil $C_{17}H_{17}O_2N = \genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)(C_2H_5)C - CO}{CH_2.CO}>N.C_{10}H_7$. *B.* Aus der Naphtilsäure (s. o.) durch Acetylchlorid (A., F., *A.* **298**, 176). — Nadeln aus Petroleumäther mit wenig Benzol. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

Fum. s-Methyläthylsuccinnaphtilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 298) $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H_2(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 191° bis 192° (A., MAYER, *A.* **309**, 337).

s-Methyläthylsuccinnaphtil $C_{17}H_{17}O_2N = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CH.CO}{C_2H_5.CH.CO}>N.C_{10}H_7$. a) ***Fumaroïdes Derivat.*** *B.* Aus der Naphtilsäure (s. o.) durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (A., M., *A.* **309**, 338). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 148—150°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn.

b) ***Maleïnoïdes Derivat.*** Prismatische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 159—160° (A., FRITZWEILER, *A.* **298**, 166).

Trimethylsuccinnaphtilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 300) $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H(CH_3)_3.CO_2H$. Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 153° (A., OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 235).

Trimethylsuccinnaphtil $C_{17}H_{17}O_2N = \genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2C - CO}{CH_3.CH.CO}>N.C_{10}H_7$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 148° (A., O., TH.).

s-Diäthylsuccinnaphtilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 304) $C_{18}H_{21}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.CH(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$. a) ***Fumaroïdes Derivat.*** Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 202—203° (A., SCHLEICHER, *A.* **309**, 340). Geht beim Erhitzen, sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid in das mal. Naphtil (s. u.) über.

b) ***Maleïnoïdes Derivat.*** Derbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 145—146° (A., S., *A.* **309**, 340). Wird bei längerem Kochen mit conc. Kalilauge in die isomere fum. Säure umgelagert. Giebt beim Erhitzen für sich oder beim Digeriren mit Acetylchlorid das mal. Naphtil.

Mal. s-Diäthylsuccinnaphtil $C_{18}H_{19}O_2N = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5.CH.CO}{C_2H_5.CH.CO}>N.C_{10}H_7$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Benzol, mässig in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn (A., *A.* **309**, 341). Liefert beim Aufspalten die mal. Naphtilsäure (s. o.).

Tetramethylsuccinnaphtil (vgl. Spl. Bd. I, S. 305) $C_{18}H_{19}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_2C.CO\\ \vdots \\ (CH_3)_2C.CO\end{matrix}>N.C_{10}H_7$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 152° (AUWERS, *A.* **292**, 177).

s-Diisopropylsuccinnaphtilsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 310) $C_{20}H_{25}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.CH(C_3H_7).CH(C_3H_7).CO_2H$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 164° (A., *A.* **292**, 174).

s-Diisopropylsuccinnaphtil $C_{20}H_{23}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_2CH.CH.CO\\ \vdots \\ (CH_3)_2CH.CH.CO\end{matrix}>N.C_{10}H_7$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 126° (A.). Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn.

Maleïnnaphtilsäure $C_{14}H_{11}O_3N = \begin{matrix}H.C.CO.NH.C_{10}H_7\\ \vdots \\ H.C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Maleïnsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 323) und β-Naphtylamin in Chloroform (DUNLAP, PHELPS, *Am.* **19**, 495). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 200° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Naphtylcamphoformenamincarbonsäure $C_{22}H_{23}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:C(NH.C_{10}H_7).CO_2H\\ \vdots \\ CO\end{matrix}$. *B.* Analog der α-Naphtylverbindung (S. 336) (B. u. A. TINGLE, *Am.* **23**, 222). — Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 173° unter Zersetzung.

Aethylester $C_{24}H_{27}O_3N_3 = C_{22}H_{22}NO_3(C_2H_5)$. *B.* Aus Campheroxalsäureester (Spl. Bd. I, S. 352) und β-Naphtylamin mit Kalilauge (B. u. A. T., *Am.* **23**, 227). — Mikroskopische Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 174° unter Zersetzung.

***Aepfelsäure-β-Naphtil** $C_{14}H_{11}O_3N = \begin{matrix}CH(OH)CO\\ \vdots \\ CH_2\text{——}CO\end{matrix}>N.C_{10}H_7$ (*S. 620*). $[\alpha]_D$: — 51,5° in 1%iger Eisessiglösung (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 250).

Bromoxydimethylglutarsäurelactonnaphtalid $C_{17}H_{16}O_3NBr = \begin{matrix}CH_3.CBr.CH_2.C.CH_3\\ | \quad\quad /| \\ CO\text{——}OCO.NHC_{10}H_7\end{matrix}$. *B.* Analog dem entsprechenden Anilid (S. 220) (AUWERS, *A.* **292**, 232). — Prismen. Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn.

β-Acetglutarsäureketolactonnaphtil (vgl. Spl. Bd. I, S. 378) $C_{17}H_{15}O_3N = \begin{matrix}N(C_{10}H_7).C(CH_3)—O\\ \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \\ CO.CH_2.CH.CH_2.CO\end{matrix}$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 186° (EMERY, *A.* **295**, 120).

Naphtilsäure der „Balbiano'schen Säure“ aus Camphersäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 379) $C_{18}H_{19}O_4N = C_{10}H_7.NH.CO.C_6H_{10}O.CO_2H$. *B.* Aus β-Naphtylamin und dem Anhydrid der Säure $C_8H_{12}O_5$ (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **6** II, 3; *B.* **30**, 1901; *G.* **29** II, 567). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 178° unter Zersetzung.

Weinsäuredinaphtalid $C_{24}H_{20}O_4N_2 = C_{10}H_7.NH.CO.CH(OH).CH(OH).CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Analog dem α-Derivat (S. 336) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 150). — Blättchen aus Anilin. Schmelzp.: 280°. Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat. Mit Benzoylchlorid entsteht Dibenzoylweinsäure-β-Naphtalid und Benzoyl-β-Naphtalid.

Diacetylderivat $C_{28}H_{24}O_6N_2 = \begin{matrix}C_2H_3O_2.CH.CO.NH.C_{10}H_7\\ \vdots \\ C_2H_3O_2.CH.CO.NH.C_{10}H_7\end{matrix}$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 240° (B., W.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol u. s. w.

Benzolsulfonnaphtalid $C_{16}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7.NH.SO_2.C_6H_5$. Längliche Tafeln. Schmelzp.: 97° (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 765). Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 102—103° (WITT, SCHMITT, *B.* **27**, 2371).

p-Toluolsulfonnaphtalid $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7.NH.SO_2.C_7H_7$. Nadeln und Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 133° (WITT, SCHMITT, *B.* **27**, 2371).

*β-Naphtalidosäuren (*S. 621—623*). ***Naphtylglycin** $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 621*). Verwendung bei der Darstellung von Disazofarbstoffen: KINZLBERGER & Co., D.R.P. 74775; *Frdl.* **III**, 707.

***β-Naphtylglycin-β-Naphtylamid** $C_{22}H_{18}ON_2 = C_{10}H_7.NH.CH_2.CO.NH.C_{10}H_7$ (*S. 621, Z. 20 v. o.*). *B.* Bei der Einwirkung von β-Naphtylamin auf Glyoxalnatriumbisulfit (Hptw. Bd. I, S. 966), neben viel β-Naphtindolsulfonsäure (S. 342) (HINSBERG, SIMCOFF, *B.* **31**, 251). — Schmelzp.: 173°. Kaum löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol, ziemlich in heissem Eisessig.

Naphtylaminomalonsäure $C_{13}H_{11}O_4N = C_{10}H_7.NH.CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chlor- oder Brom-Malonsäure (Hptw. Bd. I, S. 651—652) mit β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung (BLANK, D.R.P. 95268; *C.* **1898** I, 542). — Schmelzp.: 111°. Löslich in Alkohol und Wasser.

Diäthylester $C_{17}H_{19}O_4N = C_{10}H_7.NH.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 2 Mol.-Gew. in Alkohol gelöstem β-Naphtylamin mit 1 Mol.-Gew. Brommalonester (Spl. Bd. I, S. 282) (B., *B.* **31**, 1816; D.R.P. 95268; *C.* **1898** I, 542). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 88°. Leicht löslich. Geht beim Erhitzen auf 230° in β-Naphtindoxylsäureäthylester (Spl. zu Bd. IV, S. 403) über.

*Aldehydderivate der Naphtylamine (*S. 623—624*). **Base** $C_{22}H_{16}N_2$. *B.* Aus β-Naphtylamin durch Formaldehyd in salzsaurer, alkoholischer Lösung in geringer Menge neben anderen Producten (s. S. 330 bei β-Naphtylamin) (MORGAN, *Soc.* **73**, 553). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 186—187°. Ziemlich löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer in heissem Wasser, leicht in Benzol. — $C_{22}H_{16}N_2.HCl$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: ca. 255°. — $C_{22}H_{16}N_2.HNO_2$. Farblose Nadeln.

Methylen-Bis-1-chlor-2-naphtylamin $C_{21}H_{16}N_2Cl_2 = CH_2(NH.C_{10}H_6Cl)_2$. *B.* Aus 1-Chlor-2-Naphtylamin (S. 330) in Eisessig und Formaldehydlösung (M., *Soc.* **77**, 821). — Nadeln aus Benzol oder Chloroform. Schmelzp.: 179—180°.

Methylen-Bis-1-brom-2-naphtylamin $C_{21}H_{16}N_2Br_2 = CH_2(NH.C_{10}H_6Br)_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 145° (M., *Soc.* **77**, 820).

*β-Naphtylamin und Glyoxal (*S. 623—624*). ***β-Naphtindolsulfonsäuren** $C_{12}H_9O_3NS$ = [Naphthalinring mit $-CH>C.SO_3H$ (?) / $-NH$] (*S. 623*). *B.* Bei der Einwirkung von β-Naphtylamin auf Glyoxalnatriumbisulfit, neben β-Naphtylglycin-β-Naphtylamid (S. 341) {HINSBERG, *B.* **21**, 113}; (H., SIMCOFF, *B.* **31**, 250). — Das Natriumsalz, mit Zinkstaub gemischt, liefert bei der trockenen Destillation β-Naphtindol (Spl. zu Bd. IV, S. 394).

***Isonitrosonaphtoxindol** $C_{12}H_8O_2N_2 = C_{10}H_6<^{C:N.OH}_{NH}>CO$ (*S. 623, Z. 4 v. u.*). *Darst.* Man fügt zu der 70° warmen Lösung von 1 g β-naphtindolsulfosaurem (s. o.) Kalium in 100 ccm Wasser, 10 ccm Eisessig und unter Umschwenken 10 ccm 10%ige $NaNO_2$-Lösung (H., S., *B.* **31**, 252, 804). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 230° unter Zersetzung.

***β-Naphtisatin** $C_{12}H_7O_2N = C_{10}H_6<^{CO}_{NH}>CO$ (*S. 624*). *Darst.* Man lässt 1 g 1-Nitrosonaphtoxindol (s. o.) 2½—3 Stunden mit 20—30 ccm Schwefelsäure vom Kp: 130° kochen (Ausbeute: ca. 70% der Theorie) (H., S., *B.* **31**, 253). — Schmelzp.: 252°. Condensirt sich mit o-Phenylendiamin zu Naphtindophenazin (Hptw. Bd. IV, S. 1212).

β-Naphtdioxindol $C_{12}H_9O_2N = C_{10}H_6<^{CH(OH)}_{NH}>CO$. *B.* Man trägt Zinkstaub in die Eisessiglösung des β-Naphtisatins (s. o.), bis Entfärbung eingetreten ist (H., S., *B.* **31**, 254). — Farblose oder schwach bräunliche Kryställchen aus SO_2-haltigem Alkohol. Schmelzp.: 216°. Löslich in heissem Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser und $CHCl_3$.

*Cyanderivate der Naphtylamine (*S. 624—625*). ***β-Tri-β-Naphtylguanidindicyanid** $C_{33}H_{23}N_5$ (*S. 624—625*). *B.* Aus β-Naphtylamin und Cyan in starker Essigsäure (MEVES, *J. pr.* [2] **61**, 468). — Gelbe Masse. Schmelzp.: 225—226°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Mitteln. Die rothen Salze werden durch Wasser zersetzt.

*Sulfonsäuren der Naphtylamine (S. *625—632*).

Naphtylaminsulfonsäuren** $C_{10}H_9O_3NS$ (*S. 625—629*). a) ****1-Naphtylaminsulfonsäure(2) $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H$ (*S. 625*). *B.* {. . . . (LANDSHOFF & MEYER, *B.* **24**, 3472)}; D.R.P. 56563; *Frdl.* **II**, 269). Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen von α-naphtylsulfamidsaurem Natrium (S. 344) auf 185—190° (TOBIAS, D.R.P. 79132; *Frdl.* **IV**, 527). Durch 2—3-stdg. Erhitzen von naphtionsauren Salzen (S. 343) in siedendem Naphtalin (BAYER & Co., D.R.P. 72833; *Frdl.* **III**, 427). Durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit aromatischen Aminosulfonsäuren, z. B. Sulfanilsäure (S. 322), auf 180—190° (B. & Co., D.R.P. 75319; *Frdl.* **III**, 428) oder mit Naphtionsäure bezw. anderen Naphtylaminsulfonsäuren auf 170—190° (B. & Co., D.R.P. 77118; *Frdl.* **III**, 429). — Verwendung für

Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 76 073, 80 510; *Frdl.* **IV**, 209, 210; GEIGY & Co., D.R.P. 80 982; *Frdl.* **IV**, 212.

S. 625, Z. 27 v. o. statt: „$C_{12}H_{11}NSO_3$" lies: „$C_{12}H_{11}O_4NS$".

b) ***1-Naphtylaminsulfonsäure(3)*** (*S. 625*). *B.* Bei der Reduction von 1-Naphtylamindisulfonsäure(3,8) (S. 346) mit Natriumamalgam (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032; FR., *B.* **28**, 1951) oder beim Kochen mit Schwefelsäure von 75% (KALLE & Co., D.R.P. 64 979; *Frdl.* **III**, 425). — Nadeln. Durch Erhitzen mit Toluidin und salzsaurem Toluidin über 140° entsteht Ditolylnaphtylendiamin (vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 921) (BAYER & Co., D.R.P. 75 296; *Frdl.* **III**, 501). Die Diazoverbindung (citronengelbe Krystalle) giebt beim Kochen mit Wasser 1-Naphtolsulfonsäure(3) (Spl. zu Bd. II, S. 872) (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 54). Kuppelt nicht mit Diazobenzolchlorid, jedoch leicht mit p-Nitrodiazobenzolchlorid in Gegenwart von Natriumacetat. Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: B. & Co., D.R.P. 65 262; *Frdl.* **III**, 769. — *$Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln.

c) ***1-Naphtylaminsulfonsäure(4), Naphtionsäure*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$ (*S. 625—626*). *B.* Aus α-Nitronaphtalin (S 99) durch folgeweise Behandlung mit Zinkstaub und SO_2 in wässerig-alkoholischer Lösung (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 299). Durch Erhitzen von 1-Chlor- oder Bromnaphtalin-Sulfonsäure(4) (Hptw. Bd. II, S. 205, 210) mit Ammoniak auf 200—210° (OEHLER, D.R.P. 72 336; *Frdl.* **III**, 435). — Für Azocombinationen vielfach verwendet. Verwendbar für die Condensation mit alkylirten Diaminobenzhydrolen zu Leukoverbindungen der Diphenylnaphtylmethanreihe (BAYER & Co., D.R.P. 98 546; *C.* **1898** II, 836). — *$Na.C_{10}H_8O_3NS + 4H_2O$. Dimorph (labile Modification: rhombisch; stabile Modification: monoklin) (LEHMANN, MUTHMANN, RAMSAY, *Z. Kr.* **30**, 71).

d) ***1-Naphtylaminsulfonsäure(5)*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + H_2O$ (*S. 626*). *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlornaphtalinsulfonsäure(5) (S. 103) mit Ammoniak auf 200—210° (OEHLER, D.R.P. 72 336; *Frdl.* **III**, 435). — Giebt beim Verschmelzen mit Alkali 5-Aminonaphtol(1) (Spl. zu Bd. II, S. 865) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 49 448; *Frdl.* **II**, 280). Reaction: Bromwasser (1 Tropfen) erzeugt eine intensiv violette Färbung, die rasch durch Rothviolett in Kirschroth übergeht und dann ganz verblasst (KOHNER, *J. pr.* [2] **61**, 228). Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: Soc. St. Denis, D.R.P. 45 787; *Frdl.* **II**, 310; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 58 505; *Frdl.* **III**, 694. Verwendbar für die Condensation mit alkylirten Diaminobenzhydrolen zu Leukoverbindungen der Diphenylnaphtylmethanreihe (BAYER & Co., D.R.P. 98 546; *C.* **1898** II, 836).

1-Acetaminonaphtalinsulfonsäure(5) $C_{12}H_{11}O_4NS + 4H_2O = CH_3.CO.NH.C_{10}H_6.SO_3H + 4H_2O$. Krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 69 555; *Frdl.* **III**, 433).

e) ***1-Naphtylaminsulfonsäure(6)*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + 2H_2O$ (*S. 626—627*). Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: BAYER & Co., D.R.P. 65 262, 67 261, 71 015, 75 411, 86 420, 92 799; *Frdl.* **III**, 669, 769, 774, 782; **IV**, 755, 843; CASSELLA & Co., D.R.P. 83 572, 87 973; *Frdl.* **IV**, 735, 863.

S. 626, Z. 2 v. u. statt: „alkoholischen" lies: „alkalischen".

S. 627, Z. 21 v. o. statt: „$C_{12}H_{12}N_2SO_2$" lies: „$C_{12}H_{12}N_2SO_3$."

f) ***1-Naphtylaminsulfonsäure(7)*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + H_2O$ (*S. 627*). Durch Verschmelzen mit Alkali entsteht 8-Aminonaphtol(2) (Hptw. Bd. II, S. 886) (CASSELLA & Co., D.R.P. 69 458; *Frdl.* **III**, 476). Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: KALLE & Co., D.R.P. 73 901, 84 460; *Frdl.* **III**, 552; **IV**, 737; C. & Co., D.R.P. 87 973; *Frdl.* **IV**, 863; BAYER & Co., D.R.P. 65 262, 67 261, 71 015, 75 411, 92 799; *Frdl.* **III**, 669, 769, 774, 782; **IV**, 755.

S. 627, Z. 25 v. u. statt: „$C_{12}H_{12}N_2SO_2$" lies: „$C_{12}H_{12}N_2SO_3$".

g) ***1-Naphtylaminsulfonsäure(8)*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + H_2O$ (*S. 627*). *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. des Natriumsalzes der 1,8-Naphtsultamdisulfonsäure(2,4) (S. 347) mit Salzsäure von 20% auf 150° (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2140). {... 1,8-Nitronaphtalinsulfonsäure ... (H. ERDMANN, *A.* **247**, ... **275**, 274)} vgl. SCHOELLKOPF, D.R.P. 40 571; *Frdl.* **I**, 393. Wird durch Diazotiren u. s. w. in 1,8-Naphtsulton (Hptw. Bd. II, S. 872, Z. 27 v. o.) übergeführt. Giebt beim Verschmelzen mit Alkali 8-Aminonaphtol(1) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 55 404; *Frdl.* **II**, 281). Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: BAYER & Co., D.R.P. 96 083; *C.* **1898** I, 1254; Farbw. Mühlheim, D.R.P. 108 546; *C.* **1900** I, 1183.

1-Acetaminonaphtalinsulfonsäure(8) $C_{12}H_{11}O_4NS = CH_3.CO.NH.C_{10}H_6.SO_3H$. Nadeln (B. & Co., D.R.P. 75 084; *Frdl.* **III**, 429).

h) ***2-Naphtylaminsulfonsäure(5)*** (*S. 627—628*). {*Darst.* Man lässt .... conc. Schwefelsäure stehen (ERDMANN, *A.* **275**, 277)} DAHL & Co., D.R.P. 29 084, 32 271, 32 276; *Frdl.* **I**, 421—427. — Verwendung für Oxazinfarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 80 532; *Frdl.* **IV**, 483.

i) * ***2-Naphtylaminsulfonsäure(6)*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + H_2O$ (*S. 628*). *B.* {. . . . (. . . ., *B.* **20**, 76)} vgl. D.R.P. 22 547; *Frdl.* **I**, 414. — {*Darst.* Man erhitzt . . . . im Ammoniakstrome auf 250° (Landshoff . . . .)}, D.R.P. 27 378; *Frdl.* **I**, 416. — Bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit entsteht 1,2-Naphtazin-6,6′-Disulfonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1084) (Meigen, Normann, *B.* **33**, 2717). Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: Brönner, D.R.P. 22 547; *Frdl.* **I**, 414; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 35 615; *Frdl.* **I**, 473; Leonhardt & Co., D.R.P. 38 735; *Frdl.* **I**, 510. Verwendung für Oxazinfarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 80 532; *Frdl.* **IV**, 483.

k) * ***2-Naphtylaminsulfonsäure(7)*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + H_2O$ (*S. 628*). *B.* {. . . . Bayer, Duisberg, ...)}; vgl. D.R.P. 39 925, 41 505: *Frdl.* **I**, 427, 428. {Entsteht auch . . . . 2,5-Naphtylaminsulfonsäure . . . . 2,8-Säure}; vgl. D.R.P. 42 272, 42 273; *Frdl.* **I**, 429, 430. {Aus 2-Naphtol-7-Sulfonsäure und NH_3 bei 200° (Weinberg, ...; B., D.)}; Cassella & Co., D.R.P. 43 740; *Frdl.* **II**, 265 {vgl. *B.* **21** Ref., 557}. Trennung von der 2.6-Säure durch die Cu- oder Pb-Salze: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 44 248, 44 249; *Frdl.* **II**, 263, 264. *Beim Behandeln mit kalter, rauchender Schwefelsäure entsteht ausser der 4,7- und 5,7-Disulfonsäure auch die 1,7-Disulfonsäure.* Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: Act. Ges. f. Anilinf.; Bayer & Co., D.R.P. 42 021, 46 623, 48 074; *Frdl.* **I**, 479; **II**, 381, 382; C. & Co., D.R.P. 46 134; *Frdl.* **II**, 420. Verwendung für Oxazinfarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 80 532; *Frdl.* **IV**, 483.

β-**Dinaphtylamindisulfonsäure(7,7′)** $C_{20}H_{15}O_6NS_2 = NH(C_{10}H_6.SO_3H)_2$. *B.* Aus 2-Naphtylaminsulfonsäure(7) durch Behandeln mit Natriumbisulfit bei 100° (Bayer & Co., D.R.P. 114 974; *C.* **1900** II, 1093). — Wird aus alkalischer Lösung durch Säuren nicht gefällt. Die saure Lösung giebt mit salpetriger Säure eine fast farblose Nitrosoverbindung. — Natriumsalz. Feine, weisse Kryställchen. Die wässerige Lösung fluorescirt schwach grün.

l) * ***2-Naphtylaminsulfonsäure(8)*** (*S. 628*). *B.* {. . . . (Forsling, *B.* **20**, 2100; vgl. Green, *B.* **22**, 722)}; Dahl & Co., D.R.P. 29 084; *Frdl.* **I**, 421. Giebt mit p-Nitrodiazobenzol in alkalischer Lösung die Diazoaminoverbindung, in saurer Lösung die entsprechende Azoverbindung (Noelting, Bianchi, *C.* **1898** II, 1049). Verwendung für Oxazinfarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 80 532; *Frdl.* **IV**, 483.

n) * ***Thionaphtamsäure, α-Naphtylsulfamidsäure*** $C_{10}H_7.NH.SO_3H$ (*S. 628 bis 629*). *B.* Durch Erhitzen von sulfamidsaurem *α*-Naphtylamin (S. 329—330) (Paal, Jänicke, *B.* **28**, 3164). — *Darst.* Durch Einwirkung von SO_3HCl oder SO_3 auf überschüssiges *α*-Naphtylamin (Tobias, D.R.P. 79 132; *Frdl.* **IV**, 527). — Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 272° unter Zersetzung. Die Salze wandeln sich beim Erhitzen auf ca. 200° in Salze der 1-Naphtylaminsulfonsäure(2) (S. 342) um. — * $NH_4.C_{10}H_8O_3NS$. Glänzende Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Natriumsalz. Blättchen. — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2$. Niederschlag. Glänzende Flitter aus heissem Wasser. — $Ag.C_{10}H_8O_3NS$. Krystallinischer Niederschlag. Nädelchen aus Wasser.

o) * ***β-Naphtylsulfamidsäure*** $C_{10}H_7.NH.SO_3H$ (*S. 629*). *B.* Durch Erhitzen von 2-naphtylamin-1-sulfonsauren Salzen (s. u.) auf 230° (T., D.R.P. 74 688; *Frdl.* **III**, 443).

p) ***2-Naphtylaminsulfonsäure(1)*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen von 2-naphtol-1-sulfonsaurem Natrium (s. Spl. zu Bd. II, S. 890) mit 4—5 Thln. 15 bis 20%igem Ammoniak auf 220—230° (T., D.R.P. 74 688; *Frdl.* **III**, 443). — Blätter oder wasserhaltige Nadeln aus Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser. Durch Erhitzen auf 230° wandeln sich die Salze in *β*-naphtylsulfamidsaure Salze (s. o.) um. Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 112 833; *C.* **1900** II, 552. — Natriumsalz. Blättchen mit 1 Mol.-Gew. H_2O aus Wasser oder verdünntem Alkohol.

q) ***2-Naphtylaminsulfonsäure(4)*** $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Naphtolsulfonsäure(4) (Spl. zu Bd. II, S. 890) mit Ammoniak (Kalle & Co., D.R.P. 78 603; *Frdl.* **IV**, 535). — Nadeln mit 1 Mol.-Gew. H_2O aus viel Wasser. Die Diazoverbindung bildet gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. — Natriumsalz. Glänzende Schuppen mit 4 Mol.-Gew. H_2O. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung fluorescirt violett. — Kaliumsalz. Nädelchen mit 1½ Mol.-Gew. H_2O.

Alkyl- und Arylnaphtylaminsulfonsäuren. Ueber Alkylirung der Naphtylaminsulfonsäuren vgl. Bayer & Co., D.R.P. 41 506, 41 510; *Frdl.* **I**, 434, 435. Verwendung der alkylirten *β*-Naphtylaminsulfonsäuren für Azofarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 41 761, 43 169, 43 196, 43 204; *Frdl.* **I**, 480, 481; **II**, 375, 377. Ueber Sulfonsäuren des Dimethyl-*α*-Naphtylamins und Ueberführung der Disulfonsäure in eine Dimethylaminonaphtolsulfonsäure vgl.: Kalle & Co., D.R.P. 90 274; *Frdl.* **IV**, 603. Ueber Sulfonsäuren des Phenyl-*β*-Naphtylamins vgl. auch: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 38 424; *Frdl.* **I**, 417; Zimmer, D.R.P. 45 940; *Frdl.* **II**, 266. *ββ*-Dinaphtylamin (S. 333) liefert durch Sulfurirung Disulfonsäuren, aus denen durch Erhitzen mit Mineralsäuren ein Gemisch von *β*-Naphtylamin- und *β*-Naphtol-Sulfonsäuren entsteht (Kern, Sandoz, D.R.P. 64 859; *Frdl.* **IV**, 445).

Phenylnaphtylaminsulfonsäuren $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5.NH.C_{10}H_6.SO_3H$. a) ***Derivat der 1,8-Säure (NH in 1).*** *B.* Durch Erhitzen von 1-Naphtylaminsulfonsäure(8) (S. 343) mit Anilin und dessen Chlorhydrat auf 110—170° (B. & Co., D.R.P. 70 349; *Frdl.* III, 513). — Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 75 571; *Frdl.* IV, 717. — Natriumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt krystallwasserhaltig schon bei Handwärme.

Ueber die analogen o- und p-Tolylderivate vgl.: B. & Co., D.R.P. 71 158, 71 168, 75 571; *Frdl.* III, 515, 516; IV, 717.

b) ***Derivat der 2,5-Säure (NH in 2).*** *B.* Entsteht neben der 2,8-Säure (s. u.) bei allmählichem Eintragen von 10 Thln. Phenyl-β-Naphtylamin (S. 333) in 40 Thle. Schwefelsäure (Clayton Aniline Co., D.R.P. 53 649; *Frdl.* II, 266; Lesser, *B.* **27**, 2364). Man lässt 2 Tage lang stehen und giesst in 160 Thle. Wasser; das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Gemenge der beiden Säuren wird mit 300 Thln. Wasser und wenig überschüssigem Ammoniak gekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Salz der 2,5-Säure: $Na.C_{16}H_{12}O_3NS$.

c) ***Derivat der 2,8-Säure (NH in 2).*** *B.* Siehe oben die 2,5-Säure sub b (Clayton Co.; L.). — $Na.C_{16}H_{12}O_3NS$. Grüne Blättchen.

o-Tolylnaphtylaminsulfonsäuren $C_{17}H_{15}O_3NS = C_7H_7.NH.C_{10}H_6.SO_3H$. a) ***Derivat der 2,5-Säure (NH in 2).*** *B.* Neben der 2,8-Säure (s. u.) bei der Einwirkung conc. Schwefelsäure auf o-Tolyl-β-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 603) (Clayton Co., D.R.P. 57 370; *Frdl.* III, 512). — Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Natriumsalz. Mikroskopische, rechtwinklige Platten. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 2,2 Thle. Salz. — Calciumsalz. Blättchen. Fast unlöslich in heissem Wasser.

b) ***Derivat der 2,8-Säure (NH in 2).*** *B.* Neben der 2,5-Säure (s. o.) bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf o-Tolyl-β-Naphtylamin (Clayton Aniline Co., D.R.P. 57 370; *Frdl.* III, 512). — Natriumsalz. Blättchen aus Wasser. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 2,09 Thle. — Calcium- und Baryumsalz. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

Dinaphtylamindisulfonsäure *s. S. 344.*

Chlornaphtylaminsulfonsäuren** $C_{10}H_8O_3NClS = C_{10}H_5Cl(NH_2).SO_3H$ (*S. 629 bis 630*). f) ****8-Chlor-1-Naphtylaminsulfonsäure(5) $C_{10}H_8O_3NClS + H_2O$ (*S. 629*). *B.* Aus 1,8-Chlornaphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 593) durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 112 778; *C.* **1900** II, 511). — Giebt beim Verschmelzen mit Aetzalkalien 8-Aminonaphtol(1)-Monosulfonsäure(4) (Spl. zu Bd. II, S. 875).

1-Nitroso-2-Naphtylaminsulfonsäure(6) $C_{10}H_8O_4N_2S = NO.C_{10}H_5(NH_2).SO_3H$. *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf 1-Nitrosonaphtol(2) Sulfonsäure(6) (Kalle & Co., D.R.P. 60 120; *Frdl.* III, 808). — Gelbe Nadeln. Eisenvitriol färbt die essigsaure Lösung nicht. — Natriumsalz. Grüne Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

***Nitronaphtylaminsulfonsäuren** $C_{10}H_8O_5N_2S = NO_2.C_{10}H_5(NH_2).SO_3H$ (*S. 630*). Nitroderivate der 1-Aminonaphtalinsulfonsäure(6) und der 1-Aminonaphtalinsulfonsäure(7) vgl.: Cassella & Co., D.R.P. 73 502; *Frdl.* III, 511).

b) ****6-Nitro-2-Naphtylaminsulfonsäure(8)*** (*S. 630*). *B.* {. . . . (Friedländer, Lucht, ...)}; vgl.: Immerheiser, D.R.P. 57 023; *Frdl.* III, 511).

c) ***5-Nitro-1-Naphtylaminsulfonsäure(2).*** *B.* Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf 1-Naphtylaminsulfonsäure(2) (S. 342) bei niederer Temperatur (Cassella & Co., D.R.P. 70 890; *Frdl.* III, 482). — Gelbe Flocken. Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Gelbe Blättchen.

2,4-Dinitro-1-Naphtylaminsulfonsäure(7) $C_{10}H_7O_7N_3S = (NO_2)_2C_{10}H_4(NH_2).SO_3H$. *B.* Durch Nitriren des Acetylderivats der 1-Naphtylaminsulfonsäure(7) (S. 343) in conc. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 87 619; *Frdl.* IV, 722). — Verwendung als Azocomponente: B. A. u. S. — Natriumsalz. Braune Nadeln.

***Naphtylamindisulfonsäuren** $C_{10}H_9O_6NS_2 = NH_2.C_{10}H_5(SO_3H)_2$ (*S. 630—631*) A. *Disulfonsäuren des α-Naphtylamins (*S. 630—631 a bis f!*).

Die im Hptw. S. 630, Z. 26—36 v. o. als 1-Naphtylamin-2,7-Disulfonsäure aufgeführte Verbindung ist als ***1-Naphtylamin-3,6-Disulfonsäure*** *erkannt worden* (*vgl. S. 105 Nitronaphtalindisulfonsäure sub a*); vgl. Armstrong, Wynne, *B.* **29** Ref., 225. *Die Bildungsweise {Durch 8-stdg. Erhitzen von 1-Naphtylamin-2,4,7-Trisulfonsäuresalzen mit (5 Thln.) Wasser auf 230° (B.* ***25*** *Ref., 700)} ist zu streichen.* Die 1-Naphtylamindisulfonsäure(3,6) geht durch Erhitzen mit der dreifachen Menge Wasser auf 180° in 1-Naphtoldisulfonsäure(3,6) (Spl. zu Bd. II, S. 873) über (Friedländer, Taussig, *B.* **30**, 1462). Durch Verschmelzen mit Alkali entstehen neben einander 4-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7) und 5-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7) (Spl. zu Bd. II, S. 892) (Cassella & Co.,

D.R.P. 82676; *Frdl.* IV, 572). — $Na.C_{10}H_8O_6NS_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln (A., W., *P. Ch. S.* Nr. **154**).

1-Naphtylamindisulfonsäure(3,8) $NH_2.C_{10}H_5(SO_3H)_2 + 3H_2O$ (*S. 630, Z. 15 v. u.*). *B.* {. . . . (BERNTHSEN, *B.* **22**, 3328)}; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 45776; *Frdl.* II, 253; EWER, PICK, D.R.P. 52724; *Frdl.* **II**, 255. — Geht beim Erhitzen mit aromatischen Aminen auf 150—170° in 1,3-Diaryldiaminonaphtalin-8-Sulfonsäuren über (BAYER & Co., D.R.P. 75296; *Frdl.* **III**, 500). Die diazotirte Säure (farblose, schwer lösliche Nadeln) liefert beim Verkochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser 1-Naphtoldisulfonsäure(3,8) (Hptw. Bd. II, S. 873) (vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 55094; *Frdl.* **II**, 257). Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 46953; *Frdl.* **II**, 380.

1-Naphtylamindisulfonsäure(4,6) (II) (*S. 630, Z. 5 v. u.*). *B.* Entsteht zu ca. 30%, neben ca. 70% 4,7-Disulfonsäure (s. u.), wenn man 100 Thle. Naphtionsäure (S. 343) langsam in 350 Thle. rauchende Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt unterhalb 30° einträgt und die Sulfurirung 2—3 Tage lang wirken lässt (DAHL & Co., D.R.P. 41957; *Frdl.* **I**, 407). — Durch Verschmelzen mit Aetznatron bei 180—200° entsteht 5-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(8) (Spl. zu Bd. II, S. 892) (D. & Co., D.R.P. 68232; *Frdl.* **III**, 478). Liefert beim Verschmelzen mit Alkali 1,6-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4) (Spl. zu Bd. II, S. 983) (D. & Co., D.R.P. 57014; *Frdl.* **II**, 274, 563). Verwendung für Oxazinfarbstoffe: Bad. Anilin- und Sodaf., D.R.P. 80532; *Frdl.* **IV**, 483.

S. 630, Z. 4 v. u. statt: „in der Kälte" lies: „bei 120°".

1-Naphtylamindisulfonsäure(4,7) (III) (*S. 631, Z. 1 v. o.*). *B.* {Siehe die Säure II (ERDMANN, *A.* **275**, 220)}; vgl. DAHL & Co., D.R.P. 41957, 42440; *Frdl.* **I**, 407—411. — Rosettenförmige oder verfilzte Nadeln aus Wasser. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,7%, von 100° 5% der Säure. Unlöslich in 85%igem Alkohol. Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: POIRRIER, ROSENSTIEHL, D.R.P. 52616.

1-Naphtylamindisulfonsäure(4,8) (*S. 631, Z. 4 v. o.*). *B.* Durch Sulfurirung von 1-Naphtylaminsulfonsäure(8) (S. 343) (SCHOELLKOPF, D.R.P. 40571; *Frdl.* **I**, 394). — Liefert beim Erhitzen mit conc. Natronlauge auf 250° 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäure(4) (Spl. zu Bd. II, S. 983), bei 200° jedoch 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(5) (Spl. zu Bd. II, S. 875) (BAYER & Co., D.R.P. 71836, 75317; *Frdl.* **III**, 449, 450).

1-Naphtylamindisulfonsäure(2,4). *B.* Durch Behandlung von 1-Nitronaphtalin mit Bisulfitlösung bei 100° (Höchster Farbw., D.R.P. 92081; *Frdl.* **IV**, 528). — Die Diazoverbindung liefert mit verdünnter Salpetersäure 2,4-Dinitronaphtol(1).

1-Naphtylamindisulfonsäure(2,7). *B.* Durch Erhitzen der Salze der 1-Naphtylamintrisulfonsäure(2.4,7) (S. 347) mit Wasser unter Druck (KALLE & Co., D.R.P. 62634; *Frdl.* **III**, 431). — Nadeln. Wird beim Erhitzen mit Wasser unter Druck in 1-Naphtylaminsulfonsäure(7) (S. 343) übergeführt. Verwendung für Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 76073; *Frdl.* **IV**, 209. — Das Natriumsalz wird durch Kochsalz nicht gefällt; seine wässerige Lösung fluorescirt blaugrün. — Baryumsalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

1-Naphtylamindisulfonsäure(2,8)(?). *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen von 1,8-Naphtsultamdisulfonsäure(2,4) (S. 347) mit 40%iger Schwefelsäure auf 112—114° (CASSELLA & Co., D.R.P. 75710; *Frdl.* **IV**, 558). — Verfilzte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser; die alkalischen Lösungen fluoresciren grün.

1-Naphtylamindisulfonsäure(5,7)(?). *B.* Durch Sulfuriren von Acet-α-Naphtalid oder dessen 5-Sulfonsäure (S. 343) und Verseifen der Acetylverbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 69555; *Frdl.* **III**, 433). — Sehr leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz $Na.C_{10}H_8O_6NS_2 + C_{10}H_9O_6NS_2 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

1-Naphtylamindisulfonsäure(5,8). *B.* Durch Reduction des aus Naphtalindisulfonsäure(1,4) mit Salpeterschwefelsäure entstehenden Nitrokörpers (BAYER & Co., D.R.P. 70857; *Frdl.* **IV**, 426; GATTERMANN, *B.* **32**, 1156). — Sehr wenig lösliche Nädelchen; die alkalische Lösung fluorescirt intensiv grüngelb. Durch Erhitzen mit Natronlauge auf 250° entsteht 1,8-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4) (B. & Co., D.R.P. 77285; *Frdl.* **IV**, 548). Giebt durch Erhitzen mit Alkalien auf 150—170° die 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(4) (B. & Co., D.R.P. 75055; *Frdl.* **III**, 452). Wird von Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung in α-Naphtylamin übergeführt. — $Na.C_{10}H_8O_6NS_2 + 1^1/_2H_2O$. Würfel aus sehr verdünnter Salzsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Naphtylamindisulfonsäure(6,8). *B.* Durch Sulfuriren von 1-Acetaminonaphtalinsulfonsäure(8) (S. 343), neben der 4,8-Disulfonsäure (B. & Co., D.R.P. 75084, 80853; *Frdl.* III, 430; **IV**, 555). Durch 4—6-stdg. Kochen von 1-Naphtylamintrisulfonsäure(4,6,8) (S. 348) mit 75%iger Schwefelsäure (KALLE & Co., D.R.P. 83146; *Frdl.* **IV**, 529). — Verdünnte Lösungen der Säure fluoresciren grün. Durch Erhitzen mit Kalilauge auf 180—200° entsteht 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3). Die Lösungen der Salze fluoresciren grün.

Nach Austausch der NH_2-Gruppe gegen Wasserstoff resultirt Naphtalindisulfonsäure(1,3). — Neutrales Natriumsalz. Prismen. Sehr leicht löslich. — Saures Natriumsalz $Na.C_{10}H_8O_6NS_2$ (bei 180—190°). Nadeln. Sehr leicht löslich in warmem Wasser.

B. *Disulfonsäuren des β-Naphtylamins (*S. 631 g bis o*). ***2-Naphtylamindisulfonsäure(1,6)** (*S. 631, Z. 10 v. o.*). *B.* {..... Forsling, *B.* **21**, 3495}; Armstrong, Wynne, *B.* **24** Ref., 716.

***2-Naphtylamindisulfonsäure(1,7)** (*S. 631, Z. 16 v. o.*). *B.* {..... (Dressel, Kothe, *B.* **27**, 1194}; D.R.P. 79243; *Frdl.* **IV**, 541).

***2-Naphtylamindisulfonsäure(3,6)** (*S. 631, Z. 22 v. o.*). Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 41095, 52328; *Frdl.* **I**, 476; **II**, 356.

***2-Naphtylamindisulfonsäure(3,7)** (*S. 631, Z. 25 v. o.*). Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: Cassella & Co., D.R.P. 46711; *Frdl.* **II**, 381.

S. 631, Z. 30 v. u. statt: „Aus β-Naphtylamin und $H_3S_3O_7$" lies: „Aus 2-Naphtylaminsulfonsäure(7) und $H_2S_2O_7$".

***2-Naphtylamindisulfonsäure(5,7)** (*S. 631, Z. 23 v. u.*). *B.* Durch längeres Kochen von 2-Naphtylamintrisulfonsäure(1,5,7) (S. 348) mit verdünnten Mineralsäuren (Bayer & Co., D.R.P. 80878; *Frdl.* **IV**, 578). Aus 2-Naphtylaminsulfonsäure(7) (S. 344) und rauchender Schwefelsäure [s. 2-Naphtylamindisulfonsäure(1,7)] (Dressel, Kothe, *B.* **27**, 1194). — Verwendung für Oxazinfarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 80532; *Frdl.* **IV**, 483.

***2-Naphtylamindisulfonsäure(6,8)** (*S. 631, Z. 20 v .u.*). Verwendung für Oxazinfarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 80532; *Frdl.* **IV**, 483. Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: Cassella & Co., D.R.P. 39029; *Frdl.* **I**, 450; Levinstein & Co., D.R.P. 87483; *Frdl.* **IV**, 789.

2-Naphtylamindisulfonsäure(4,8). *B.* Durch Reduction von 7-Nitronaphtalindisulfonsäure(1,5) (Cassella & Co., D.R.P. 65997; *Frdl.* **III**, 444; Friedländer, A. Fischer, *C.* **1899** I, 289). — Concentrisch gruppirte Prismen; in Natronlauge mit tiefblauer Fluorescenz löslich. Schwer löslich in mässig conc. Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck entsteht 2-Naphtolsulfonsäure(4) (Kalle & Co., D.R.P. 78603; *Frdl.* **IV**, 535), durch Verschmelzen mit Kali 3-Aminonaphtol(1)Sulfonsäure(5) (Bayer & Co., D.R.P. 85241; *Frdl.* **IV**, 586). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — Saures Baryumsalz $Ba(C_{10}H_8O_6NS_2)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

*Naphtylamintrisulfonsäuren $C_{10}H_9O_9NS_3 = NH_2.C_{10}H_4(SO_3H)_3$ (*S. 631—632*). A. Trisulfonsäuren des α-Naphtylamins. a) ***1-Naphtylamintrisulfonsäure(2,4,7).*** *B.* Durch längeres Erhitzen von Naphtionsäure (S. 343) mit 40%iger rauchender Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 22545; *Frdl.* **I**, 331). — Durch Erhitzen der Salze mit Wasser auf 230° bildet sich 1-Naphtylamindisulfonsäure(2,7) (S. 346) (Kalle & Co., D.R.P. 62634; *Frdl.* **III**, 431). Verwendung für Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe: Bayer & Co., D.R.P. 76073; *Frdl.* **IV**, 209.

b) ***1-Naphtylamintrisulfonsäure(2,4,8).*** Anhydrid, **1,8-Naphtsultamdisulfonsäure(2,4)** $C_{10}H_7O_8NS_3 = (SO_3H)_2C_{10}H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{SO_2}>$. *B.* Durch 7-stdg. Erwärmen auf 85° von 1 Thl. saurem 1-naphtylamin-4,8-disulfonsaurem Natrium (S. 346) mit 5—6 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 25% SO_3) (Dressel, Kothe, *B.* **27**, 2139; D.R.P. 79566; *Frdl.* **IV**, 530). — *Darst.* Durch Erwärmen von 1-Naphtylamindisulfonsäure(4,8) mit rauchender Schwefelsäure (Bayer & Co., D.R.P. 80668; *Frdl.* **IV**, 561). Durch Behandeln von 1-Naphtylaminsulfonsäure(8) mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin (B. & Co.). — Wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert, aber beim Verschmelzen mit Alkalien in 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(5,7) übergeführt. Conc. Salzsäure erzeugt bei 150° 1-Naphtylaminsulfonsäure(8) (S. 343), 40%ige Schwefelsäure bei 112—114° 1-Naphtylamindisulfonsäure(2,8) (S. 346) (Cassella & Co., D.R.P. 75710; *Frdl.* **IV**, 558). — $Na_2.C_{10}H_5O_8NS_3 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in verdünntem Alkohol und Salzsäure. — $Na_3.C_{10}H_4O_8NS_3$. Grosse, gelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Zersetzt sich oberhalb 180°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Fluorescirt grün.

c) ***1-Naphtylamintrisulfonsäure(3,6,8).*** *B.* Durch Erhitzen von 1-Naphtylamindisulfonsäure(3,8) (S. 346) mit $NaHSO_3$-Lösung (Fischesser & Co., D.R.P. 76438; *Frdl.* **IV**, 529). Bei der Reduction der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin-3,6,8-Trisulfonsäure entstehenden Nitroverbindung mit Eisenspähnen und Schwefelsäure (Koch, D.R.P. 56058; *Frdl.* **II**, 260). — Fluorescirt nicht in alkalischer Lösung. Durch Erhitzen mit Aetzalkalien entsteht Aminonaphtoldisulfonsäure H (Spl. zu Bd. II, S. 875) (Bayer & Co., D.R.P. 69722; *Frdl.* **III**, 468). Die Diazoverbindung ist farblos und giebt beim Verkochen Naphtosultondisulfonsäure.

Anhydrid, 1,8-Naphtsultamdisulfonsäure(3,6) $C_{10}H_7O_8NS_3 = (SO_3H)_2C_{10}H_4<^{NH}_{SO_2}$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Thl. saurem 1,8-naphtsultam-3,4,6-trisulfonsaurem Natrium (s. u.) mit 8 Thln. Salzsäure von 10% (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2149). — $Na_3.C_{10}H_4O_8NS_3 + 4H_2O$. Tiefgelbe, mikroskopische Plättchen aus verdünntem Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim längeren Kochen mit Salzsäure von 20% entsteht 1-Naphtylamintrisulfonsäure(3,6,8).

d) ***1-Naphtylamintrisulfonsäure(4,6,8).*** *B.* Man sulfurirt Naphtalindisulfonsäure(1,5) mit stark rauchender Schwefelsäure bei niederer Temperatur, nitrirt und reducirt (KALLE & Co., D.R.P. 82563; *Frdl.* **IV**, 519). Man nitrirt Naphtalintrisulfonsäure(1,3,5) und reducirt (BAYER & Co., D.R.P. 80741; *Frdl.* **IV**, 564). — Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck entsteht 1-Naphtoldisulfonsäure(6,8) (Spl. zu Bd. II, S. 873), durch Kochen mit mässig conc. Schwefelsäure 1-Naphtylamindisulfonsäure(6,8) (S. 346) (K. & Co., D.R.P. 83146; *Frdl.* **IV**, 529). Durch Erhitzen mit Natronlauge auf 170—175° entsteht 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,5).

e) ***1-Naphtylamintrisulfonsäure(3,7,x).*** *B.* Naphtalindisulfonsäure(2,6) wird durch rauchende Schwefelsäure sulfirt und dann nitrirt und reducirt (CASSELLA & Co., D.R.P. 75432; *Frdl.* **III**, 484). — Die Salze sind leicht löslich; die Lösung des Natriumsalzes fluorescirt grün. Durch Verschmelzen mit Alkali entsteht eine Aminonaphtoldisulfonsäure.

B. *Trisulfonsäuren des β-Naphtylamins (*S. 631—632*).

S. 631, Z. 8 v. u. statt: „fügt Salzsäure hinzu und dampft ein“ lies: „dampft ein und fügt Salzsäure hinzu“.

b) ****2-Naphtylamintrisulfonsäure(3,5,7)*** (*S. 632*). *B.* Durch Umlagerung der 1,5,7-Trisulfonsäure (s. u.) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 90849; *Frdl.* **IV**, 546).

c) ****2-Naphtylamintrisulfosäure(3,6,7)*** (*S. 632*). *B.* {.... (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1200}; D.R.P. 81762; *Frdl.* **IV**, 542).

d) ***2-Naphtylamintrisulfonsäure(1,5,7).*** *B.* Durch rauchende Schwefelsäure aus 2-Naphtylaminsulfonsäure(5) (S. 343) oder den Disulfonsäuren(1,5) bezw. (5,7) (Hptw. Bd. II, S. 631 u. Spl. Bd. II, S. 347) bei Wasserbadtemperatur (BAYER & Co., D.R.P. 80878; *Frdl.* **IV**, 578). — Die Salze sind leicht löslich; ihre Lösungen fluoresciren blau. Durch längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht 2-Naphtylamindisulfonsäure(5,7); beim Erhitzen mit Alkalien bildet sich 2-Amino-5(?)-Oxynaphtalindisulfonsäure(1,7) (?) (Spl. zu Bd. II, S. 893). Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 140—160° erfolgt Umlagerung in 2-Naphtylamintrisulfonsäure(3,5,7) (s. o.) (B. & Co., D.R.P. 90849; *Frdl.* **IV**, 546).

e) ***2-Naphtylamintrisulfonsäure(3,6,8).*** *B.* Durch Erhitzen auf 125° von 2-Naphtylsulfamidsäure-6,8-Disulfonsäure (s. u.) mit rauchender Schwefelsäure (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2153). — Liefert beim Verschmelzen mit Alkali zwischen 220—260° eine β-Aminooxynaphtalindisulfonsäure(2,8,3,6 ?), oberhalb 260° eine β-Aminodioxynaphtalinmonosulfonsäure(2,3,8,6 oder 2,6,8,3) (Höchster Farbw., D.R.P. 53023; *Frdl.* **II**, 283). — $K_2.C_{10}H_7O_9NS_3 + 1\frac{1}{2}HO$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 2,5, bei 100° etwa 7,5 Thle. Fluorescirt himmelblau.

f) ***2-Naphtylsulfamidsäuredisulfonsäure(6,8)*** $(SO_3H)_2C_{10}H_5.NH.SO_3H$. *B.* Bei 15-stdg. Erwärmen auf 85° von 1 Thl. saurem 2-naphtylamin-6,8-disulfonsaurem Kalium (S. 347) mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 40% SO_3) (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2152). — Die freie Säure ist sehr zersetzlich, schon beim Erwärmen der Salze mit verdünnter Salzsäure erfolgt Spaltung in Schwefelsäure und 2-Naphtylamindisulfonsäure(6,8). Beständiger gegen Alkalien. — $K_3.\bar{A} + H_2O$. Orangerothe, glänzende Nadeln. — $Ba_3.A_2 + 10\frac{1}{2}H_2O$. Schwer lösliche, orangegelbe Nädelchen.

Naphtylamintetrasulfonsäuren** $C_{10}H_9O_{12}NS_4 = NH_2.C_{10}H_3(SO_3H)_4$ (*S. 632*). A. Tetrasulfonsäuren des α-Naphtylamins. ***1-Naphtylamintetrasulfonsäure(2[?],4,6,8). **Anhydrid, 1,8-Naphtsultamtrisulfonsäure(2[?],4,6)** $C_{10}H_7O_{11}NS_4 = (SO_3H)_3C_{10}H_3<^{NH}_{SO_2}$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Naphtylamintrisulfonsäure(4,6,8) (s. o.) mit rauchender Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 84140; *Frdl.* **IV**, 534). — Durch Verschmelzen mit Kali entsteht 8-Aminonaphtol(1)-Trisulfonsäure(3,5,7) (B. & Co, D.R.P. 84597; *Frdl.* **IV**, 563). — Saures Natriumsalz. In Wasser leicht lösliche Nädelchen: die wässerigen und alkalischen Lösungen sind gelb gefärbt und fluoresciren grün. — Neutrales Natriumsalz $Na_4.C_{10}H_3O_{11}NS_4 + 6H_2O$. Viereckige Blättchen.

1-Naphtylamintetrasulfonsäure(3,4[?],6,8). **Anhydrid, 1,8-Naphtsultamtrisulfonsäure(3,4[?],6)** $C_{10}H_7O_{11}NS_4 = (SO_3H)_3C_{10}H_3<^{NH}_{SO_2}$. *B.* Durch Erwärmen auf

75° von 1 Thl. saurem 1-naphtylamin-3,6,8-trisulfonsaurem Natrium (S. 347) mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure mit 45% SO_3 (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2147; D.R.P. 84139; *Frdl.* **IV**, 532). — Beim Erhitzen mit Kali auf 130° entsteht 1,8-Aminonaphtoldisulfonsäure(3,6). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in 1,8-Naphtsultamdisulfonsäure(3,6) (S. 348) und Schwefelsäure. — $Na_4.C_{10}H_3O_{11}NS_4 + 4H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_3.C_{10}H_4O_{11}NS_4 + 4H_2O$. Gelbliche, mikroskopische Nädelchen. Leicht löslich in heissem Wasser. Löst sich farblos, in Alkalien dagegen mit tiefgelber Farbe.

B. *Tetrasulfonsäuren des β-Naphtylamins (*S. 632*). ***2-Naphtylamintetrasulfonsäure(1,3,6,7)*** (*S. 632*). *B.* {.... (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1203;} D.R.P. 81762; *Frdl.* **IV**, 542).

3. 2-Amino-1,4,-Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{13}N = (CH_3)_2C_{10}H_5.NH_2$. *B.* Das Acetylderivat entsteht bei 3 stdg. Erhitzen von 10 Thln. 1,4-Dimethylnaphtol(2) mit 16 Thln. NH_4Cl, 24 Thln. wasserfreiem Natriumacetat und 10 Thln. Eisessig auf 270° (CANNIZZARO, ANDREOCCI, *G.* **26** I, 14). Man erhitzt je 1,5 g des Acetylderivates mit der Lösung von 2 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol einige Stunden auf 150—180° (C., A.). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 75°. Kp_{745}: 333°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Azodimethylnaphtalin, Phtalsäure und Oxalsäure. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Acetylderivat $C_{14}H_{15}ON = C_{12}H_{11}.NH.C_2H_3O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 219° bis 220° (C., A.).

E. *Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} (*S. 632—638*).

1. *Basen $C_{12}H_{11}N$ (*S. 632—634*).

1) ****o*-Aminobiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_4.NH_2$ (*S. 632—633*). *B.* {Beim Erwärmen von Diazoaminobenzol .... (HIRSCH, ...}; D.R.P. 62309; *Frdl.* **III**, 36). — *Darst. S. 633, Z. 2 v. o. statt: „o-Aminobiphenylsulfat" lies: „p-Aminobiphenylsulfat"*. — 50 g o-Biphenylcarbonsäureamid, vertheilt in 300 g Wasser, werden mit NaBrO (40 g Brom, 80 g Natron und 500 g Wasser) verrieben, das Ungelöste wird nochmals mit NaBrO (10 g Brom, 20 g Natron und 125 g Wasser) verrieben; beim Einleiten von Wasserdampf in die filtrirte, alkalische Lösung entweicht o-Aminobiphenyl (GRÄBE, RATEANU, *A.* **279**, 266). — Kp: 299° (G., R.). Beim Erhitzen der Säurederivate mit $ZnCl_2$ auf 275° entstehen Phenanthridinderivate, z. B.: $C_6H_5.C_6H_4.NH.CO.CH_3 = \begin{matrix} C_6H_4.CCH_3 \\ \vdots \quad \vdots \\ C_6H_4.N \end{matrix} + H_2O$.

Formylderivat $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5.C_6H_4.NH.COH$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von Aminobiphenyl mit überschüssiger Ameisensäure (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1183). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 75°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ entsteht Phenanthridin (Hptw. Bd. IV, S. 407).

Acetylderivat $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\,C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 117,5° (GRÄBE, RATEANU, *A.* **279**, 266). Kp: 335° (P., H., *B.* **29**, 1184). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Propionylderivat $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 65°. Siedet gegen 350° (P., H., *B.* **29**, 1186).

o-Biphenylylurethan $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aminobiphenyl und Chlorkohlensäureester (P., H., *B.* **29**, 1188). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht wenig Phenanthridin.

2) ****p*-Aminobiphenyl, Xenylamin*** $C_6H_5.C_6H_4.NH_2$ (*S. 633*). *B.* {Aus Diazoaminobenzol .... (HEUSLER, ...}; HIRSCH, D.R.P. 62309; *Frdl.* **III**, 36). Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von 26 g $AlCl_3$ in das Gemisch aus 12 g Nitrobenzol und 23 g Benzol (FREUND, *M.* **17**, 399). — Schmelzp.: 53° (F.). Kp: 302° (corr.) (GRÄBE, RATEANU, *A.* **279**, 266 Anm.).

2. *Basen $C_{13}H_{13}N$ (*S. 634—636*).

1) ***Aminodiphenylmethan*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NH_2$ (*S. 634*). a) ****o*-Derivat*** (*S. 634*). Liefert mit salpetriger Säure o-Benzylphenol (Hptw. Bd. II, S. 896) und etwas Fluoren (S. 117). — $(C_{13}H_{13}N)_2H_2SO_4$. Nadeln aus Alkohol (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **27**, 2786).

Thioharnstoffderivat $C_{27}H_{24}N_2S = (C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NH)_2CS$. Krystalle aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 147° (O. F., S., *B.* **27**, 2786). Schwer löslich in Aether und Ligroïn.

c) *p-Derivat (*S. 634*). *Dimethylaminodiphenylmethan $C_{15}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 635*). *B.* Durch Destillation der p-Dimethylamino-o-Benzylbenzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1466) mit Barythydrat (LIMPRICHT, SEYLER, *A.* **307**, 310). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 31°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Säuren. — $C_{15}H_{17}N.HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 115°.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CH_2.C_6H_3(NO).N(CH_3)_2$. Orangerothe Krystalle (aus Alkohol) monoklin. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Säuren, sehr wenig in heissen Alkalien (L., S., *A.* **307**, 311).

2) ****Benzhydrylamin*** $(C_6H_5)_2CH.NH_2$ (*S. 635—636*). *Darst.* Durch Erwärmen von Benzhydrylformamidin (Hptw. Bd. IV, S. 994) mit alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1772; D.R.P. 103858; *C.* **1899** II, 948).

*Formylderivat $C_{14}H_{13}ON = (C_6H_5)_2CH.NH.CHO$ (*S. 635*). *B.* Durch Kochen von Benzhydrylformamidin mit verdünnter Natronlauge (G., SCH., *B.* **31**, 1772). — Nadeln aus Wasser.

Benzhydrylformamidin $C_{14}H_{14}N_2 = HN:CH.NH.CH(C_6H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 994.*

S. 636, Z. 8 v. o. statt: „$C_{13}H_{12}NO_2$" lies: „$C_{13}H_{12}N_2O_2$".

4) ***p-Amino-p-Phenyltolyl*** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von 4-Methyl-4'-Nitrobiphenyl (S. 112) mit Zinn und Salzsäure (BAMBERGER, *B.* **28**, 405). — Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Das Sulfat ist sehr schwer löslich.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}ON = CH_3.C_6H_4.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Nadelbüschel aus Ligroïn. Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. (B.).

3. *Basen $C_{14}H_{15}N$ (*S. 636—637*).

2) ****s-Diphenyläthylamin, 1-Amino-1,2-Diphenyläthan*** $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).C_6H_5$ (*S. 636*). *B.* Bei der Reduction von 7-Nitrobibenzyl (S. 113) mit Zinn + Salzsäure (KONOWALOW, *B.* **28**, 1860). — *Chlorhydrat: Schmelzp.: 251,5—252,5° unter Bräunung (K.). — *Platinsalz hält 2 Mol.-Gew. Wasser (K.).

4a) ***2-Methyl-4'-Aminodiphenylmethan*** $(NH_2)^{4'}.C_6H_4.(CH_2)^1.C_6H_4(CH_3)^2$. *Das* **5-Nitroderivat** *dieser Verbindung ist das im Hptw. S. 637, Z. 3 v. o. angeführte* *Nitroamino-o-Benzyltoluol $C_{14}H_{14}O_2N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. Vgl. auch: D.R.P. 75261; *Frdl.* **III**, 54.

4. *Basen $C_{15}H_{17}N$ (*S. 637—638*).

2) ****p-Tolhydrylamin*** $(CH_3.C_6H_4)_2CH.NH_2$ (*S. 638*). *B.* Durch Kochen des p-Tolhydrylformamidins, welches durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Toluol und salzsaures Dichlormethylformamidin (Spl. Bd. I, S. 794) entsteht, mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1773; D.R.P. 103858; *C.* **1899** II, 949). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93°. Kp: 317—318°.

a-Phenyl-b-p-Tolhydrylthioharnstoff $C_{22}H_{22}N_2S = (CH_3.C_6H_4)_2CH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von p-Tolhydrylamin mit Phenylsenföl (S. 193) (G., SCH., *B.* **31**, 1774). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 171°.

5. ββ-Dibenzyläthylamin, 1-Amino-2,2-Dibenzyläthan $C_{16}H_{19}N = (C_6H_5.CH_2)_2CH.CH_2.NH_2$.

B. Entsteht neben anderen Producten beim Behandeln von Dibenzylmalonsäurenitril (Spl. zu Bd. II, S. 1893) mit absolutem Alkohol und Natrium (ERRERA, BERTÈ, *G.* **26** II, 226). — Flüssig. Unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{19}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 189—190°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{16}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen aus kochendem Wasser. Schmelzp.: 216—218° unter Zersetzung.

F. *Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} (*S. 638—639*).

1. *Basen $C_{13}H_{11}N$ (*S. 638*).

2) ****Fluorenamin, Diphenylenmethylamin*** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH.NH_2$ (*S. 638*). *B.* Bei der Reduction von Diphenylenketonoxim (Hptw. Bd. III, S. 240), gelöst in Eisessig mit Zink (KERP, *B.* **29**, 230). — Nadeln aus Benzol und Ligroïn. Schmelzp.: 161°. Ziemlich

löslich in warmem Wasser. *Die im Hptw. befindliche Angabe des Schmelzp.: 50—60° (Wegerhoff) beruht auf einem Druckfehler (Beckmann, Privatmittheilung).*

Harnstoffderivat $C_{14}H_{12}ON_2 = (.C_6H_4)_2CH.NH.CO.NH_2$. Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 255° (K.).

2. *Basen $C_{14}H_{13}N$ (*S. 638*).

3) ***Dihydroanthramin*** (*S. 638*). Sulfurirung und Benutzung für Azocombinationen: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 21178; *Frdl.* **I**, 538.

G. *Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18} (*S. 639—640*).

I. *Basen $C_{14}H_{11}N$ (*S. 639—640*).

1) ***Anthramin*** $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{CH}{\vdots}}>C_6H_3.NH_2$ (*S. 639*). Sulfurirung und Benutzung für Azocombinationen: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 21 178; *Frdl.* **I**, 538.

2) ***Mesoanthramin*** $C_6H_4<\overset{C(NH_2)}{\underset{CH}{\vdots}}>C_6H_4$ (*S. 640*). *B.* Durch Reduction von in Eisessig gelöstem 9-Nitroanthracen („Nitrosoanthron", vgl. S. 121) mit $SnCl_2$ in conc. Salzsäure (Meisenheimer, *B.* **33**, 3548).

6) ***9-Aminophenanthren*** $\begin{matrix} C_6H_4.CH \\ \vdots \quad \ddot{} \\ C_6H_4.C.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Phenanthron (Hptw. Bd. III, S. 442) im Ammoniakstrome auf 200—210° neben Diphenanthrylamin (Japp, Findlay, *Soc.* **71**, 1123). — Schmelzp.: 139°. Löslich in Aether. — $C_{14}H_{11}N.HCl$.

Diphenanthrylamin $C_{28}H_{19}N = (C_{14}H_9)_2NH$. *B.* S. oben 9-Aminophenanthren (J., F., *Soc.* **71**, 1123). — Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 237°. Unlöslich in Aether.

Gα. Derivat eines Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{12}$.

β-Orthoaminophenylnaphtalin $C_{16}H_{13}N$ = [Strukturformel: Naphthalinring mit Phenylring, dieser mit NH_2 in o-Stellung]. *B.* Man verreibt 5 g fein vertheiltes Chrysensäureamid (Spl. zu Bd. II, S. 1480) mit 20—25 ccm 10%iger Natronlauge und versetzt mit 50 ccm Hypobromitlösung (aus 80 g Natron, 500 ccm H_2O und 40 g Brom dargestellt). Man erwärmt dann einige Zeit, zieht den Rückstand mit Salzsäure aus und fällt aus dem sauren Filtrat die Base durch Alkali (Gräbe, Hönigsberger, *A.* **311**, 271). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{16}H_{11}.NH_2.HCl$. Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 205° (Zersetzung).

H. *Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} (*S. 640—643*).

2. *Basen $C_{19}H_{17}N$ (*S. 641—643*).

S. 641, Z. 6 v. o. statt: „Beyer" lies: „Baeyer".

3) ***Triphenylmethylamin*** $(C_6H_5)_3C.NH_2$ (*S. 641—642*).

Anhydrid der Sulfonsäure, Diphenylbenzylsultam $C_{19}H_{15}O_2NS$ = $C_6H_4<\overset{C(C_6H_5)_2}{\underset{SO_2}{}}>NH$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Pseudosaccharinchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1297) mit 10 Thln. Benzol und 2 Thln. $AlCl_3$ (Fritsch, *B.* **29**, 2296). Beim Erwärmen von Benzophenon-o-Sulfonsäureimid (Hptw. Bd. III, S. 192) mit Benzol und $AlCl_3$ (F.). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 210°. Wird von conc. Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge bei 100—150° nicht zersetzt. — $K.C_{19}H_{14}O_2NS$. Lange Nadeln aus verdünntem Alkohol.

3. *Aminotriphenyläthan $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_3C.CH_2.NH_2$ (*S. 643*). Konnte von Biltz (*A.* **296**, 253) durch Reduction des Triphenylacetonitrils (Elbs) nicht erhalten werden.

S. 643, Z. 20 v. u. statt: „A. 24, 950" lies: „B. 24, 950".

VI. *Phenole mit einem Atom Sauerstoff (*S. 643–905*).

B. *Phenole $C_nH_{2n-6}O = C_nH_{2n-7}.OH$ (*S. 644–777*).

Zur Constitution vgl.: Thiele, *A.* **306**, 129.

*Bildungsweise der Homologen des Phenols (*S. 644, Nr. 5*). {*B.* Erhitzen der Phenole mit Alkoholen und Chlorzink, nach Liebmann, *B.* **14**, 1843}; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 17 311; *Frdl.* **I**, 22.

Reinigung und Trennung von Phenolen durch Behandeln des Rohmaterials mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung, Umkrystallisiren der erhaltenen Phenoxacetsäuren oder ihrer Salze und Spalten der reinen Phenoxacetsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure: Lederer, D.R.P. 79 514; *Frdl.* **IV**, 91. Isolirung und Trennung von Phenolen mit Hülfe der Verbindungen, welche manche Phenole mit $CaCl_2$, Natriumacetat, Kaliumxanthogenat u. s. w. eingehen: Chem. Werke Byk, D.R P. 100 418; *C.* **1899** I, 764.

Kryoskopisches Verhalten der Phenole: Auwers, *Ph. Ch.* **12**, 689; **18**, 595; **30**, 300; *B.* **28**, 2878; A., Orton, *Ph. Ch.* **21**, 341.

Bei Ausschluss von Wasser addiren die Phenole Ammoniak zu sehr unbeständigen Ammoniumsalzen (Hantzsch, *B.* **32**, 3075). Ueber Hydrolyse der Alkaliphenolate vgl.: H., *B.* **32**, 3076 ff.

Phenoläther entstehen durch Einleiten von Alkoholdämpfen in die auf 120–140° erhitzten Gemische von Phenolen und aromatischen Sulfosäuren (β-Naphtalinsulfosäure) (Krafft, Roos, D.R.P. 76 574; *Frdl.* **IV**, 17). Ferner durch Erhitzen eines äquimolekularen Gemenges eines aromatischen Sulfonats mit einem Alkalialkoholat: $R.SO_3.Na + Na.OR' = R.O.R' + Na_2.SO_3$ (Moureu, *Bl.* [3] **19**, 403). Darstellung von Phenolmethyläthern mittels Dimethylsulfat: Ullmann, Wenner, *B.* **33**, 2476.

S. 645, Z. 17 v. o. statt: „Lösung der Phenole" lies: „Lösung der Amine".

Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenole und deren Derivate s. S. 368. — Beim Schütteln von Phenolen (und Naphtolen) in kalter, alkalischer Lösung mit Phosphoroxychlorid (Phosphorylirung) bilden sich neutrale Phosphorsäureester und die Natriumsalze von disubstituirten Phosphorsäuren (Autenrieth, *B.* **30**, 2370). — Phosphorsulfochlorid reagirt mit den wässerig-alkalischen Lösungen einwerthiger Phenole unter Bildung von mono- und disubstituirten Thiophosphorsäurechloriden, neutralen Thiophosphorsäureestern und Salzen von disubstituirten Thiophosphorsäuren [$SP(OR)Cl_2$, $SP(OR)_2Cl$, $SP(OR)_3$, $SP(OR)_2.OH$] (A., Hildebrandt, *B.* **31**, 1094). — Phenole wurden durch organische Säurechloride bei Gegenwart von Pyridin leicht acylirt (in Eisessiglösung erhält man aber auch bei Verwendung von Benzoylchlorid die Acetylverbindungen); die Säurechloride lassen sich ersetzen durch Säurehydrat + Phosgen. Die Methode eignet sich besonders zur partiellen Acylirung alkaliempfindlicher, mehrwerthiger Phenole (Einhorn, Holland, *A.* **301**, 95). Saure Phenolester zweibasischer Säuren entstehen als Natriumsalze durch Erhitzen von Natriumphenolaten mit Säureanhydriden in Xylollösung: $R^{II}<^{CO}_{CO}>O + NaO.X = NaO.CO.R^{II}.CO.O.X$ (Schryver, *Soc.* **75**, 661). Die Reaction gelingt auch beim m-Nitrophenol, dagegen nicht beim o- und p-Nitrophenol und nicht bei zweifach orthohalogenirten Phenolen. — Ueber die Geschwindigkeit der Esterificirung vgl.: Menschutkin, *B.* **31**, 1428.

In einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure werden methylirte Phenole durch Chromsäure zu den Acetaten der entsprechenden Aldehyde oxydirt, z. B. p-Kresol $CH_3.C_6H_4.OH$ zu p-Oxybenzaldehyd-Triacetat $(C_2H_3O.O)_2CH.C_6H_4.O.C_2H_3O$ (Thiele, Winter, *A.* **311**, 353).

Eine ammoniakalische Lösung von Kaliumferricyanid giebt mit den meisten Phenolen Färbungen (am häufigsten eine braune Färbung), welche zum Nachweis der Phenole dienen können (Candussio, *Ch. Z.* **24**, 299).

Ueber die Wasseranziehung der Natriumphenolate und über die Umsetzungsfähigkeit mit Halogenfettsäureestern vgl.: Bischoff, *B.* **33**, 1275, 1606.

Durch Einwirkung von Formaldehyd und Natronlauge auf Phenole entstehen Phenolalkohole: $C_6H_5.OH + HCHO = OH.C_6H_4.CH_2.OH$ (Manasse, *B.* **27**, 2411). Aus Phenolen und Formaldehyd bilden sich ferner: bei Gegenwart von Natriumsulfit Oxyarylmethansulfosäuren, $HO.Ar.CH_2.SO_3H$ (Bayer & Co., D.R.P. 87 335; *Frdl.* **IV**, 97), bei Gegenwart von secundären Aminen Verbindungen des Typus $Ar.O.CH_2.NR_2$ (B. & Co., D.R.P. 89 979, 90 907, 90 908; *Frdl.* **IV**, 98–103) oder $HO.Ar.CH_2.NR_2$ (B. & Co., D.R.P. 92 309; *Frdl,* **IV**, 103).

Substituirte Phenole (Einwirkung von Halogen auf Homologe des Phenols u. s. w.) *s. S. 367 ff.*

1. *Phenol, Carbolsäure $C_6H_6O = C_6H_5.OH$ (*S. 648—651*). *B.* Durch Einwirkung von H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosulfat auf Benzol bei 45°, neben Brenzkatechin und Hydrochinon (Hptw. Bd. II, S. 907, 938) (CROSS, BEVAN, HEIBERG, *B.* **33**, 2018). Durch Einleiten von Acetylen (Spl. Bd. I, S. 21) in rauchende Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Kali, Auskrystallisirenlassen des Kaliumsulfats und des acetaldehyddisulfosauren Kaliums, deren Abscheidung durch Zugabe des gleichen Volumens Alkohol vervollständigt wird, und Eindampfen der Mutterlauge erhält man ein amorphes Kaliumacetylensulfonat, das bei der Kalischmelze reichlich Phenol liefert (BERTHELOT, *C. r.* **127**, 908; **128**, 335; *A. ch.* [7] **17**, 289; vgl. dazu: SCHRÖTER, *B.* **31**, 648; *A.* **303**, 132). Entsteht in Spuren durch Einwirkung von Acetaldehyd und Paraldehyd (Spl. Bd. I, S. 471) auf rauchende Schwefelsäure und Erhitzen des so erhaltenen sulfonsauren Salzes mit Kali (B., *C. r.* **128**, 336). — Trennung von homologen Phenolen mittels der Baryumsalze vgl.: RIEHM, D.R.P. 53307; *Frdl.* **II**, 9.

S. 648, Z. 24 v. u. statt: „Runge, P. 31, 69; 6, 32, 308" lies: „Runge, P. ***31****, 69;* ***32****, 308".*

S. 649, Z. 6 v. o. statt: „A. ***139****" lies: „A.* ***137****".*

Schmelzpunktserniedrigung durch Wasser: PATERNÒ, AMPOLA, *G.* **27** I, 523. Aenderung des Schmelzpunkts durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 663. Kp: 182,6° (i. D.). D^{35}_{35}: 1,0677. D^{50}_{50}: 1,0616. D^{75}_{75}: 1,053. D^{100}_{100}: 1,0479. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,07 bei 39° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1239). Gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 452. Mit gelber Farbe in flüssiger SO_2 leicht löslich (WALDEN, *B.* **32**, 2864). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, *G.* **28** I, 249; AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 45, 65. Elektrisches Leitvermögen: WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 20; HANTZSCH, *B.* **32**, 3066. Dielektricitätsconstante: DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Elektrische Absorption: DR. Verhält sich gegen Helianthin und Phenolphtaleïn neutral, gegen Poirrierblau aber einbasisch (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 36).

Bei 700—800° wird das Phenol vollständig zersetzt; als wesentliche Zersetzungsproducte entstehen Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohle ($C_6H_6O = CO + 6H + 5C$), während Benzol und aliphatische Kohlenwasserstoffe nur in untergeordneter Menge gebildet werden (MÜLLER, *J. pr.* [2] **58**, 27). Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 298. Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 622. Wird von Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung zu Hydrochinon-Schwefelsäure (Hptw. Bd. II, S. 952) oxydirt (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 81068; *Frdl.* **IV**, 126). Einwirkung von „MILLON'schem Reagens": VAUBEL, *Z. Ang.* **1900**, 1125. Einwirkung von Jodjodkaliumlösung auf Phenol in Bicarbonatlösung: V., *Ch. Z.* **24**, 1059, 1077. Das Einwirkungsproduct von Chlorschwefel auf Phenol liefert mit Polyamino- oder Oxyamino-Körpern Producte, welche durch Einwirkung von Schwefelnatrium substantive, schwarze Farbstoffe geben (Soc. St. Denis, D.R.P. 113893; *C.* **1900** II, 797). Phenol bildet mit Sulfurylchlorid p-Chlorphenol (S. 369) (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 210). Einwirkung von $SeOCl_2$: MICHAELIS, KUNKELL, *B.* **30**, 2824. Einwirkung von $TeCl_4$: RUST, *B.* **30**, 2832. Bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf wässerig-alkalische Phenollösungen entstehen: Triphenylthiophosphat, Diphenylthiophosphorsäurechlorid, Phenylthiophosphorsäuredichlorid und das Natriumsalz der Diphenylthiophosphorsäure (S. 359) (AUTENRIETH, HILDEBRANDT, *B.* **31**, 1100). Aus conc., wässeriger Lösung von Phenol und Quecksilberacetat scheidet sich Oxyphenyldiquecksilberdiacetat ab, in der Flüssigkeit bleiben o- und p-Oxyphenylquecksilberacetat. Quecksilberderivate des Phenols (Hptw. Bd. IV, S. 1708—1710 u. Spl. dazu) entstehen auch durch Einwirkung von HgO oder $HgCl_2$ auf wässerige Phenolnatriumlösungen (DIMROTH, *B.* **31**, 2154; **32**, 761). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 220° liefert Phenol, neben Phenol-Diammonium, geringe Mengen Phenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 650) (L. HOFFMANN, *B.* **31**, 2910). Einwirkung von Phenolnatrium auf Dibromparaffine: SOLONINA, *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248. Umsetzungsverhältnisse von Phenolnatrium mit verschiedenen Bromfettsäureestern: BISCHOFF, *B.* **33**, 924, 931. Bei der Einwirkung von Aethyläther und Aluminiumchlorid entstehen Diäthyl- und Tetraäthyl-Phenole (JANNASCH, RATHJEN, *B.* **32**, 2391). Mit Benzylchlorid und Chlorzink entsteht p-Benzylphenol (Hptw. Bd. II, S. 896) (LIEBMANN, D.R.P. 18977; *Frdl.* **I**, 23). Durch Eintragen von Knallquecksilber in auf 150—160° erhitztes Phenol entsteht Carbamidsäurephenylester (S. 361) (SCHOLL, KACER, *B.* **33**, 53). Beim Erhitzen mit Bromcyan entsteht p-Bromphenol (S. 372), neben Blausäure und etwas Bromammonium (SCH., NÖRR, *B.* **33**, 1555).

*Reactionen des Phenols (*S. 650*). Die Violettfärbung durch $FeCl_3$ bleibt in verdünnten Lösungen aus, wenn die Lösung freie Mineralsäuren oder Neutralsalze enthält (Klimmer, *J. pr.* [2] **60**, 284 Anm.); ebenso bei Gegenwart von mehr als 2,53 Gewichtsprocent Alkohol (Peters, *Z. Ang.* **1898**, 1078). Forensischer Nachweis: Melzer, *Fr.* **37**, 345.

*Quantitative Bestimmung des Phenols (*S. 650—651*). Jodometrische Bestimmung s.: Messinger, *J. pr.* [2] **61**, 245. Bestimmung durch Kuppelung mit p-Nitrodiazobenzol und Wägung des p-Nitrobenzolazophenols: Riegler, *C.* **1899** II, 322. Bestimmung im Harn: Neuberg, *H.* **27**, 123.

*Verbindungen des Phenols (*S. 651*). Additionsproduct mit $TeCl_4$: $2C_6H_6O + TeCl_4$. *B.* Aus Phenol und $TeCl_4$ in ätherischer Lösung (Rust, *B.* **30**, 2832). Gelbe, krystallinische Masse. Bräunt sich bei 182—183°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und wässerigem Alkali, unlöslich in Benzol und Petroleumäther.

Hydrazinphenol, Phenoldiammonium $(C_6H_6O)_2NH_2.NH_2(C_6H_6O)_2$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 63—64° (Cazeneuve, Moreau, *C. r.* **129**, 1255). — *Baryumphenolat: löslich in 0,4 Thln. Wasser von 100° (Riehm, D.R.P. 53 307; *Frdl.* **II**, 9). — * *Die im Hptw. (S. 651, Z. 29 v. o.) als Phenoxyquecksilberchlorid* $C_6H_5O.HgCl$ *aufgeführte Verbindung von Desesquelle ist vermuthlich nicht ganz reines p-Oxyphenylquecksilberchlorid* $HO.C_6H_4.HgCl$ *(vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1709)* (Dimroth, *B.* **31**, 2156). *Den im Hptw. sich anschliessenden Verbindungen* $OH.Hg.O.C_6H_5$ *und* $C_2H_3O_2.Hg.O.C_6H_5$ *dürften die Formeln* $OH.C_6H_4.Hg.OH$ *und* $OH.C_6H_4.Hg.O.C_2H_3O$ *zukommen.* — Verbindung $C_6H_5.O.AlCl_2$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 10 g Phenol mit 100 g CS_2 und 13 g $AlCl_3$ (Perrier, *Bl.* [3] **15**, 1181). Kleine Krystalle. Schmelzp.: 181—183°. Unlöslich in Ligroïn und CCl_4, sehr leicht löslich in CS_2 und absolutem Alkohol. Wird von Wasser heftig zersetzt in Phenol und $AlCl_2(OH)$ (?).

Succinimidphenol $C_6H_6O + C_4H_5O_2N$. *B.* Aus einer Lösung von 20 g Phenol und 20 g Succinimid (Spl. Bd. I, S. 770) in 20 g siedendem Wasser oder aus einer Lösung von 7 g Phenol und 5 g Succinimid in 15 ccm Benzol (van Breukeleveen, *R.* **19**, 33). — Monokline (van Liev) Krystalle. Schmelzp.: 58—64°. Leicht löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in CS_2 und Petroleumäther. Verliert leicht Phenol. Wird durch trockenen Aether zersetzt.

Alloxanphenol $C_{10}H_8O_5N_2.H_2O = CO{<}^{NH.CO}_{NH.CO}{>}C{<}^{OH}_{OC_6H_5}.H_2O$. *B.* Aus Alloxan (Spl. Bd. I, S. 786) und Phenol durch Salzsäure (Böhringer & Söhne, D.R.P. 107 720; *C.* **1900** I, 1113). — Derbe Krystalle, die sich bei 200° gelb färben und bei 255—257° unter Gasentwickelung schmelzen.

***Methylphenyläther, Anisol** $C_7H_8O = CH_3.O.C_6H_5$ (*S. 652*). *B.* Beim Durchleiten von Methylalkohol durch ein auf 120—140° erhitztes Gemisch von Phenol und β-Naphtalinsulfonsäure (S. 101) (Krafft, Roos, D.R.P. 76 574; *Frdl.* **IV**, 18). Aus Phenol durch Erhitzen mit Methylalkohol und Kaliumbisulfat auf 150—160° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 23 775; *Frdl.* **I**, 43). Durch Erhitzen von benzolsulfosaurem Natrium (S. 68) mit Natriummethylat (Moureu, *Bl.* [3] **19**, 403). — Schmelzp.: —37,8° (corr.) (Schneider, *Ph. Ch.* **19**, 158). Kp: 153,9° (corr.). D^4_4: 1,0077. D^{15}_{15}: 0,9988. D^{25}_{25}: 0,9915. Magnetisches Drehungsvermögen: 13,941 bei 21,1° (Perkin, *Soc.* **69**, 1240). Einwirkung von $TeCl_4$: Rust, *B.* **30**, 2829. Mit $CSCl_2$ und $AlCl_3$ entsteht das Thioketon $CS(C_6H_4.OCH_3)_2$ (Hptw. Bd. III, S. 211, Z. 4 v. o.). Bei der Einwirkung von Bromcyan und $AlCl_3$ entstehen p-Bromanisol (S. 372) und Anissäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1530) (Scholl, Nörr, *B.* **33**, 1056).

N,N-Diphenoxydimethylpiperazin $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5.O.CH_2.N{<}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}{>}N.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus Phenol, Piperazin (Spl. Bd. I, S. 128) und 40%iger Formaldehydlösung in Alkohol (Bayer & Co., D.R.P. 89 979; *Frdl.* **IV**, 100). — Krystalle. Schmelzpunkt: 110°.

***Aethylphenyläther, Phenetol** $C_8H_{10}O = C_2H_5.O.C_6H_5$ (*S. 652*). *B.* Analog Anisol (s. o.) (Krafft, Roos, D.R.P. 76 574; *Frdl.* **IV**, 18; Moureu, *Bl.* [3] **19**, 403). Durch Einwirkung von 3 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf Triphenylphosphat (Morel, *C. r.* **128**, 508). — Schmelzp.: —33,5° (corr.) (Schneider, *Ph. Ch.* **22**, 233). D^4_4: 0,9792. D^{15}_{15}: 0,9702. D^{25}_{25}: 0,9629. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,11 bei 20,5° (Perkin, *Soc.* **69**, 1240). Brechungsvermögen: Eykman, *R.* **14**, 188. Einwirkung von $TeCl_4$: Rust, *B.* **30**, 2831.

*β-Chloräthylphenyläther $C_8H_9OCl = CH_2Cl.CH_2.O.C_6H_5$ (*S. 652*). Schmelzp.: 29°. Kp: 220° (Perkin, Bentley, Haworth, *Soc.* **69**, 165). Sehr leicht löslich in Alkohol.

*β-Bromäthylphenyläther $C_8H_9OBr = CH_2.Br.CH_2.O.C_6H_5$ (*S. 652*). *B.* {Beim Kochen .... Aethylenbromid .... Phenolnatrium .... (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **24**, 242}; vgl. GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 810). — Schmelzp.: 35° (corr.). Kp_{40}: 144° (P., B., H., *Soc.* **69**, 165).

*β-Aminoäthylphenyläther, Phenoxäthylamin $C_8H_{11}ON = NH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$ (*S. 652—653*). *B.* Beim Erhitzen von Phenoxäthyl-o-Sultamidbenzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1297) mit conc. Salzsäure (ECKENROTH, KÖRPPEN, *B.* **30**, 1268).

*Iminoäthylphenyläther $C_{16}H_{19}O_2N = NH(CH_2.CH_2.O.C_6H_5)_2$ (*S. 653*). *B.* {.... (WEDDIGE)}; vgl. GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 810. — Wird von Bromwasserstoffsäure beim 6-stdg. Erhitzen auf 150° in Dibromdiäthylamin-Bromhydrat (Spl. Bd. I, S. 602) übergeführt (G., E.).

Oxyäthylphenyläther $OH.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$, s. *Aethylenglykolphenyläther S. 356.*

Glykolaldehyd-Phenyläther, Phenoxyacetaldehyd $C_8H_8O_2 = C_6H_5O.CH_2.CHO$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen des entsprechenden Acetals (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (POMERANZ, *M.* **15**, 744). — Flüssig. Kp: 215° unter Zersetzung. Kp_{30}: 118—119°. Sehr unbeständig. Wird durch siedende 33%ige Eisessiglösung von Chlorzink in Cumaron (Hptw. Bd. II, S. 1675) übergeführt (STÖRMER, *B.* **30**, 1703). — Hydrat $C_6H_5O.CH_2.CHO + H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 38° (P., *M.* **15**, 741). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in den Aldehyd und Wasser.

*Acetal $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_5O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ (*S. 653, Z. 14 v. o.*). *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen eines Gemenges aus 1 Mol.-Gew. Phenolnatrium, 1 Mol.-Gew. Monochloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) und 5 Thln. Alkohol auf 200° (P., *M.* **15**, 740). — Flüssig. Kp: 257°.

Oxim $C_8H_9O_2N = C_6H_5O.CH_2.CH:NOH$. Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 95° (P.). Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Phenoxyessigsäurenitril (S. 363).

*Propylphenyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5.CH_2.O.C_6H_5$ (*S. 653*). Kp: 183,9° (i. D.). D^4_4: 0,9617. D^{15}_{15}: 0,953. D^{25}_{25}: 0,9459. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,18 bei 17,9° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1240).

*γ-Chlorpropylphenyläther $C_9H_{11}OCl = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ (*S. 653*). *Darst.* {.... (GABRIEL, ...}; vgl. auch GÜNTHER, *B.* **31**, 2136). — Schmelzp.: 11,8—12° (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1224). D^{20}: 1,1167 (GRANGER, *B.* **28**, 1198).

Phenacetol, Phenoxyaceton $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5O.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Chloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) und Natriumphenolat (STÖRMER, *B.* **28**, 1253; *A.* **312**, 273). — Oel. Kp: 229—230°. Mit Schwefelsäure entsteht β-Methylcumaron (Hptw. Bd. II, S. 1676). — Oxim. Dickes Oel.

Hydrazon $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.O.CH_2.C(CH_3):N.N:C(CH_3).CH_2.O.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 101—102°. Löslich in heissem Alkohol (ST.).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.O.CH_2.C(CH_3):N.NH.CO.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 173° (ST.).

Aminoguanidinderivat (vgl. Spl. Bd. I, S. 638) $C_{10}H_{14}ON_4 = C_6H_5.O.CH_2.C(CH_3):N.NH.C(:NH).NH_2$. Blätter. Schmelzp.: 154° (ST.).

*Isopropylphenyläther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2CH.O.C_6H_5$ (*S. 653*). Kp: 177,2° (i. D.). D^4_4: 0,9558. D^{15}_{15}: 0,9464. D^{25}_{25}: 0,9389. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,19 bei 18,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1240).

α-Phenoxypropionaldehyd $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5.O.CH(CH_3).CHO$. Oel. Kp_{16}: 99° bis 101°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (STÖRMER, *A.* **312**, 272). — Das Oxim schmilzt bei 110°, das Semicarbazon bei 161,5°.

α-Phenoxypropionacetal $C_{13}H_{20}O_3 = C_6H_5.O.CH(CH_3).CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Brompropionacetal, Phenol und Natriumäthylat im Autoclaven bei 200—210° (ST., *A.* **312**, 271). — Kp_{14}: 131—132°.

*Butylphenyläther $C_{10}H_{14}O = C_4H_9.O.C_6H_5$ (*S. 653*). b) ***Mit Isobutyl*** (*S. 653*). Kp: 199,9° (i. D.). D^{15}_{15}: 0,9331. D^{25}_{25}: 0,9262. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,31 bei 22,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1240).

*Isoamylphenyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$ (*S. 654*). *Kp: 215° bis 220°.* Brechungsvermögen: WELT, *A. ch.* [7] **6**, 138.

β-Aethyl-ε-Phenoxyamylamin, Phenyl-Aminoheptyläther $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5.O.[CH_2]_3.CH(C_2H_5).CH_2.NH_2$. *B.* Durch Reduction von α-Aethyl-δ-Phenoxyvaleriansäurenitril (S. 364) mit Natrium + Alkohol (GÜNTHER, *B.* **31**, 2139). — Pikrat $C_{13}H_{21}ON.C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nädelchen aus Wasser. Schmilzt bei 104—106° zu einer rothgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu gelben Blättchen erstarrt.

*Phenylnormaloctyläther $C_{14}H_{22}O = C_8H_{17}.O.C_6H_5$ (*S. 654*). Schmelzp.: 8°. Kp: 285,2° (i. D.). D^4_4: 0,9217. D^{15}_{15}: 0,9139. D^{25}_{25}: 0,9081. Magnetisches Drehungsvermögen: 21,44 bei 15,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1240).

β-Propyl-ε-Phenoxyamylamin, Phenyl-Aminooctyläther $C_{14}H_{23}ON = C_6H_5O.(CH_2)_3.CH(C_3H_7).CH_2.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 18 g Natrium in das Gemisch von 8,7 g α-Propyl-δ-Phenoxyvaleriansäurenitril (S. 364) und 200 ccm heissem, absolutem Alkohol (GRANGER, *B.* 28, 1202). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure entsteht salzsaures β-Propyl-ε-Chloramylamin (Spl. Bd. I, S. 613). — $(C_{14}H_{23}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Hellockergelbe Nädelchen. — **Pikrat** $C_{14}H_{23}ON.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 112°.

* **Allylphenyläther** $C_9H_{10}O = CH_2:CH.CH_2.O.C_6H_5$ (*S. 654*). *B.* Aus 1,3-Dibrompropan (Spl. Bd. I, S. 43) und Phenolnatrium (SOLONINA, *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Kp: 188—193° (S.). Kp: 191,7° (corr.). D^{15}_{15}: 0,9856. D^{25}_{25}: 0,9777. D^{50}_{50}: 0,9638. D^{100}_{100}: 0,9446. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,14 bei 14,1° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1247). Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Pentenylphenyläther, 5-Phenoxypenten(2) $C_{11}H_{14}O = CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus 1,4-Dibrompentan (Spl. Bd. I, S. 45) und $C_6H_5.O.Na$ (S., *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Flüssig. Kp: 226—227°.

6-Phenoxyhexen(2) $C_{12}H_{16}O = CH_3.CH:CH.(CH_2)_2.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus dem Reactionsproduct von Hexamethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 632) und NOCl mit Phenolnatrium (S., *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 25). Aus 1,5-Dibromhexan (Spl. Bd. I, S. 46) und $C_6H_5.O.Na$ (S., *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges, farbloses Oel. Kp: 243—246°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

5-Phenoxyhexen(2) $C_{12}H_{16}O = CH_3.CH:CH.CH_2.CH(CH_3).O.C_6H_5$. *B.* Aus 2,5-Dibromhexan (Spl. Bd. I, S. 46) und Phenolnatrium in geringerer Menge (S., *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Oel. Kp: 235—237°. Vereinigt sich schnell mit Brom.

Oktenylphenyläther $C_{14}H_{20}O = C_8H_{15}.O.C_6H_5$. *B.* Aus dem Reactionsproduct von 1,8-Diaminooktan (Spl. Bd. I, S. 632) und NOCl mittels $C_6H_5.O.Na$ (S., *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Kp: 282—286°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Vereinigt sich mit Brom und giebt mit SO_2 kein amorphes, unlösliches Anlagerungsproduct.

Nonenylphenyläther $C_{15}H_{22}O = CH_3.CH:CH.(CH_2)_5.CH_2.O.C_6H_5$ (?). *B.* Aus dem Reactionsgemisch von Nonomethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 632) und NOCl mittels $C_6H_5.O.Na$ (S., *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Addirt leicht Brom. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

α-Camphylphenyläther $C_{16}H_{22}O = C_{10}H_{17}.O.C_6H_5$. *B.* Aus α-Camphylchlorid (Spl. Bd. I, S. 40) und Phenolnatrium (SOLONINA, *Ж.* **30**, 446; *C.* **1898** II, 888). — Kp_{20}: 178° bis 180°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Besitzt einen charakteristischen Geruch.

* **Methylendiphenyläther** $C_{13}H_{12}O_2 = CH_2(O.C_6H_5)_2$ (*S. 655*). Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: gegen 15°. Kp_{50}: 205° (PERKIN, BENTLEY, HAWORTH, *Soc.* **69**, 167).

Aethylenglykolphenyläther $C_8H_{10}O_2 = OH.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 150° von 1 Mol.-Gew. Aethylenoxyd (Spl. Bd. I, S. 114) mit 1 Mol.-Gew. Phenol (ROITHNER, *M.* **15**, 674). Bei 6-stdg. Erhitzen auf 100° von Phenolnatrium mit Chloräthylalkohol (Spl. Bd. I. S. 78) (R.). — Oel. Kp: 237°. Kp_{80}: 165° (P., H., *Soc.* **69**, 164). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Aethylenbromid und Phenol. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° entstehen C_2H_5J und Phenol. Liefert beim Erhitzen mit C_2H_5J und Natronlauge Aethylenäthylphenyläther (s. u.).

Acetylderivat $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_3O_2.C_2H_4.O.C_6H_5$. Flüssig. Kp: 241—243° (ROITHNER).

* **Aethylendiphenyläther** $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_4(O.C_6H_5)_2$ (*S. 655*). *B.* Aus 1,2-Dichloräthan (Spl. Bd. I, S. 34) und 25%iger alkoholischer Lösung von $C_6H_5.O.Na$ (SOLONINA, *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 25). — Schmelzp.: 97—98°.

* **Aethylenäthylphenyläther** $C_{10}H_{14}O_2 = C_2H_5.O.C_2H_4.O.C_6H_5$ (*S. 655*). *B.* Aus Aethylenglykolphenyläther (s. o.) und C_2H_5J (ROITHNER, *M.* **15**, 679). Beim Destilliren des Einwirkungsproducts von β-Bromäthylphenyläther (S. 355) auf Natriummalonsäureester (PERKIN, BENTLEY, HAWORTH, *Soc.* **69**, 171). Aus β-Bromäthylphenyläther und Natriumäthylat (P., *Soc.* **69**, 1503).

Aethylidendiphenyläther, Acetaldehyddiphenylacetal $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3.CH(O.C_6H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 2 Mol.-Gew. Phenol, 2 Mol.-Gew. Aetzkali (wässerige Lösung) und 1 Mol.-Gew. 1,1-Dichloräthan (Spl. Bd. I, S. 33) in alkoholischer Lösung auf 120° (FOSSE, *C. r.* **130**, 725). — Aromatisch riechendes Oel. Schmelzp.: + 10°. Kp_{27}: 174° bis 176°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, flüchtig mit Wasserdämpfen.

* **Trimethylenglykoldiphenyläther** $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$ (*S. 655*). *B.* Aus 1,3-Dibrompropan (Spl. Bd. I, S. 43) und Phenolnatrium (SOLONINA, *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Schmelzp.: 57°. Kp: 338—340° (HENRY, *Bl.* [3] **15**, 1224).

1,4-Diphenoxypentan $C_{17}H_{20}O_2 = CH_3.CH(O.C_6H_5)(CH_2)_2.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus

1,4-Dibrompentan (Spl. Bd. I, S. 45) und $C_6H_5.O.Na$ (S., *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Krystalle. Schmelzp.: 48—49°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether.

1,5-Diphenoxyhexan $C_{18}H_{22}O_2 = CH_3.CH(O.C_6H_5).(CH_2)_3.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus dem Reactionsproduct von Hexamethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 632) und NOCl mit $C_6H_5O.Na$ (S., *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 25). Aus 1,5-Dibromhexan (Spl. Bd. I, S. 46) und $C_6H_5O.Na$ S., *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Flüssigkeit. Kp_{20-25}: 225—230°. Giebt mit Bromwasserstoffsäure 1,5-Dibromhexan.

*__1,6-Diphenoxyhexan, Hexamethylendiphenyläther__ $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5.O.CH_2(CH_2)_4.CH_2.O.C_6H_5$ (*S. 655*). *B.* Aus dem Reactionsproduct von Hexamethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 632) und NOCl mit Phenolnatrium (S., *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 25). Bei der Einwirkung von Königswasser auf Hexamethylendiamin und Behandeln des erhaltenen Products mit $C_6H_5.O.Na$ (S., *Ж.* **30**, 822; *C.* **1899** I, 254). Aus 1,6-Dibromhexan (Spl. Bd. I. S. 47) und $C_6H_5.O.Na$ neben ungesättigten Verbindungen (S., *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Monokline Krystalle (Popow). Schmelzp.: 82,5°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

2,5-Diphenoxyhexan $C_{18}H_{22}O_2 = CH_3.CH(O.C_6H_5).(CH_2)_2.CH(O.C_6H_5).CH_3$. *B.* Aus 2,5-Dibromhexan (Spl. Bd. I, S. 46) und $C_6H_5.ONa$ (S., *Ж.* **30**, 826; *C.* **1899** I, 248). — Monokline (P.) Blättchen. Schmelzp.: 86—86,5°.

1,7-Diphenoxyheptan, Heptamethylendiphenyläther $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5.O.CH_2.(CH_2)_5.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus 1,7-Dichlor- oder 1,7-Dibrom-Heptan (Spl. Bd. I, S. 37, 47) mit C_6H_5ONa (S., *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Schmelzp.: 54,5—55°. Leicht löslich in Benzol und Aether.

1,7-Diphenoxyoktan $C_{20}H_{26}O_2 = CH_3.CH(O.C_6H_5).(CH_2)_5.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus dem Reactionsproduct von 1,8-Diaminooktan (Spl. Bd. I, S. 632) und NOCl mittels C_6H_5ONa (S., *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Flüssigkeit vom Kp_{20-25}: 240—250°.

1,8-Diphenoxyoktan $C_{20}H_{26}O_2 = C_6H_5.O.CH_2.(CH_2)_6.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Königswasser auf 1,8-Diaminooktan (Spl. Bd. I, S. 632) und Behandeln des erhaltenen Productes mit C_6H_5ONa (S., *Ж.* **30**, 822; *C.* **1899** I, 254). Aus dem 1,8-Diaminooktan mittels NOCl und nachheriger Einwirkung von C_6H_5ONa (S., *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Täfelchen vom Schmelzp.: 83,5—84°.

1,9-Diphenoxynonan $C_{21}H_{28}O_2 = C_6H_5.O.CH_2.(CH_2)_7.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus dem Reactionsgemisch von Nonomethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 632) und NOCl mittels C_6H_5ONa (S., *Ж.* **30**, 606; *C.* **1899** I, 26). — Blättchen vom Schmelzp.: 62°. Löslich in heissem Alkohol, in Aether und Benzol.

*__Phenyläther__ $C_{12}H_{10}O = (C_6H_5)_2O$ (*S. 656*). *B.* Beim Durchschütteln von Diazobenzollösungen mit Phenol und Zersetzung der erhaltenen Phenollösung (neben o- und p-Oxydiphenyl) (Hirsch, *B.* **23**, 3705; D.R.P. 58001; *Frdl.* **III**, 51). — Kp: 257°. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entstehen Benzol, Phenol und Biphenylenoxyd (Hptw. Bd. II, S. 991) (Gräbe, Ullmann, *B.* **29**, 1877). Einwirkung von SO_2Cl_2: Peratoner, *G.* **28** I, 237.

*__pp'-Dinitrophenyläther__ $C_{12}H_8O_5N_2 = (NO_2.C_6H_4)_2O$ (*S. 656, Z. 9 v. u.*). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Schütteln von zerriebenem p-Nitrophenolkalium (10 Thle.) (S. 378) in 4 Thle. auf 230° erhitztes p-Chlornitrobenzol (Häussermann, Teichmann, *B.* **29**, 1448). — Derbe Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 142,5—143°. Löslich in 600 Thln. Alkohol von 98% bei 10°, und in 33 Thln. siedendem Alkohol, schwer löslich in Aether.

*__pp'-Diaminophenyläther__ $C_{12}H_{12}ON_2 = (NH_2.C_6H_4)_2O$ (*S. 656—657*). Beim Erwärmen von p,p'-Dinitrophenyläther (s. o.), gelöst in Alkohol, mit Zinn und Salzsäure (H., T., *B.* **29**, 1449). — Schmelzp.: 186—187°. — $C_{12}H_{12}ON_2.2HCl + H_2O$. Nädelchen.

*Verbindungen des Phenols mit unorganischen Säuren (*S. 657—661*).

*__Triphenylphosphit, Triphenol-O-Phosphin__ (vgl. Michaelis, *B.* **27**, 2557) $C_{18}H_{15}O_3P = P(OC_6H_5)_3$ (*S. 659*). Vereinigt sich mit CH_3J bei 100° zu Methyltriphenoxy-O-Phosphoniumjodid (s. u.) (Michaelis, Kähne, *B.* **31**, 1049).

Jodmethylat, Methyltriphenoxy-O-Phosphoniumjodid $C_{19}H_{18}O_3JP = (CH_3)(C_6H_5O)_3PJ$. *B.* Aus Triphenylphosphit und CH_3J bei 100° (M., K., *B.* **31**, 1049). — Nadeln. Schmelzp.: 70—75°. Zerfliesst an der Luft oder unter Wasser zu einem braunen Oel; wird von Natronlauge, unter Abspaltung von Phenol und Jodwasserstoffsäure, in Methylphosphinsäurediphenylester (S. 367) umgewandelt.

*__Phenylphosphat, Phenylphosphorsäure__ $C_6H_7O_4P = C_6H_5.O.PO(OH)_2$ (*S. 659*). *B.* Durch Mischen molekularer Mengen von Phenol und P_2O_5 und Erhitzen auf 180° (Genvresse, *C. r.* **127**, 522). — Hygroskopische, weisse Krystalle. Schmelzp.: 89°. Leicht

löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Neutralisationswärme: BELUGON, *C. r.* **126**, 1575. Neutrales Kupferacetat giebt einen bläulichen Niederschlag.

*Chlorid $C_6H_5.O.POCl_2$ (*S. 659*). Molekulargewichtsbestimmungen: ODDO, *G.* **29** II, 343.

Dianilid, Dianilin-N-Phosphinsäurephenylester $C_{18}H_{17}O_2N_2P = C_6H_5.O.PO(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Dianilin-N-Oxychlorphosphin (S. 163) mit 1 Mol.-Gew. wasserfreiem Phenol (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 721). Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol.-Gew. Oxyphosphazobenzolanilid (S. 164) und 1 Mol.-Gew. Phenol (M., S.); man erhitzt schliesslich bis zum Sieden. — Feine Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 164—165°.

Verbindung $C_{30}H_{28}O_3N_4P_2 = (C_6H_5.NH)_2PO.N(C_6H_5).PO(OC_6H_5).NH.C_6H_5$(?). *B.* Aus 10 g Oxyphosphazobenzolanilid (S. 164) und 30 g Phenol bei 140° (M., S., *B.* **29**, 719). — Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 240°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Wasser und Aether. Wird von Säuren und Alkalien nicht verändert.

Bis-dichloranilin-N-Phosphinsäurephenylester $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl_4P = C_6H_5.O.PO(NH.C_6H_3Cl_2)_2$. *B.* Bei 6—7-stdg. allmählichem Erhitzen von Oxyphosphazodichlorbenzoldichloranilid (S. 165) mit Phenol auf 120° (M., S., *B.* **29**, 726). — Schüppchen aus Alkohol. Schmelzp.: 227°.

Bis-3-brom-4-toluidin-N-Phosphinsäurephenylester $C_{20}H_{19}O_2N_2Br_2P = C_6H_5.O.PO(NH.C_6H_3Br.CH_3)_2$. *B.* Aus Oxyphosphazobromtoluolbromtoluid (S. 269) und Phenol (M., S., *B.* **29**, 726). — Blättchen. Schmelzp.: 221°. Wird beim Erhitzen mit Wasser nicht verändert.

Aethylphenylphosphorsäure $C_8H_{11}O_4P = C_6H_5.O.PO(O.C_2H_5).OH$. *B.* Das durch Einwirkung von Phenylphosphorsäurechlorid (s. o.) auf Alkohol entstehende Aethylphenylphosphorsäurechlorid wird mit Wasser gekocht (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 491). — Syrupöse Flüssigkeit. — $Na.C_8H_{10}O_4P$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_{10}O_4P)_2$. Weisse Krystalle. Löslich in warmem Alkohol. — $Pb(C_8H_{10}O_4P)_2$. Weisses Krystallpulver.

Amid $C_8H_{12}O_3NP = C_6H_5.O.PO(O.C_2H_5).NH_2$. Krystalle. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Aether und Chloroform (M., *Bl.* [3] **21**, 494).

Anilid $C_{14}H_{16}O_3NP = C_6H_5.O.PO(O.C_2H_5).NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 143° (corr.). Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Wasser, Aether und Chloroform (M., *Bl.* [3] **21**, 495).

Diäthylmonophenylphosphat $C_{10}H_{15}O_4P = C_6H_5.O.PO(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf Triphenylphosphat (S. 359) oder Phenylphosphorsäurechlorid (s. o.) oder von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf Diphenylmonoäthylphosphat (s. u.) (M., *C. r.* **128**, 508; *Bl.* [3] **21**, 496). — *Darst.* Aus Diäthylphosphorsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 340) und Natriumphenolat unter Abkühlung (M., *C. r.* **127**, 1025). — Farbloses Oel. Kp_{70}: 200—230°. Kp_{18}: 146—162°. D^0: 1,1487.

Aethylpropylphenylphosphat $C_{11}H_{17}O_4P = C_6H_5.O.PO(O.C_2H_5)(O.C_3H_7)$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriumpropylat auf Diphenylmonoäthylphosphat (s. u.) (M., *C. r.* **128**, 510).

*Diphenylphosphat, Diphenylphosphorsäure $C_{12}H_{11}O_4P = (C_6H_5.O)_2PO.OH$ (*S. 660*). *B.* Neben Triphenylphosphat, beim Schütteln von alkalischen Phenollösungen mit $POCl_3$ (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2373). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 61—62°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, löslich in 35 Thln. Wasser von Zimmertemperatur, wird aus der wässerigen Lösung durch 10%ige Salzsäure ausgefällt.

Diphenylmonoäthylphosphat $C_{14}H_{15}O_4P = (C_6H_5.O)_2PO.O.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf Triphenylphosphat (S. 359) (MOREL, *C. r.* **128**, 508). Durch 3-stdg. Kochen von Triphenylphosphat mit einer wässerig-alkoholischen Lösung von Dimethylpiperazin (Hptw. Bd. IV, S. 482) (M.). Aus Aethylphosphorsäuredichlorid (Hptw. Bd. I, S. 340) und Natriumphenolat unter Abkühlung (M., *C. r.* **127**, 1023). Aus Diphenylphosphorsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 660) und Natriumäthylat (M., *Bl.* [3] **21**, 497). — Farbloses Oel. Kp_{70}: 250—263°. Kp_{18}: 211—221°. D^0: 1,2113.

*Anilid, Anilin-N-Phosphinsäurediphenylester $C_{18}H_{16}O_3NP = (C_6H_5.O)_2PO.NH.C_6H_5$ (*S. 660*). *B.* Beim Erhitzen auf 200° von 1 Mol.-Gew. Anilin-N-Oxychlorphosphin (S. 163) mit 2 Mol.-Gew. wasserfreiem Phenol (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2573). — Tafeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 129°.

p-Chloranilin-N-Phosphinsäurediphenylester $C_{18}H_{15}O_3NClP = (C_6H_5.O)_2PO.NH.C_6H_4Cl$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117° (OTTO, *B.* **28**, 618). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylamin-N-Phosphinsäurediphenylester $C_{24}H_{20}O_3NP = (C_6H_5.O)_2PO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen im Rohr auf 200° von 1 Mol.-Gew. Diphenylamin-N-Oxychlorphosphin (S. 163) mit 2 Mol.-Gew. Phenol (O., *B.* **28**, 614). — Nadeln aus Alkohol von 96%. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Toluidin-N-Phosphinsäurediphenylester $C_{19}H_{18}O_3NP = (C_6H_5.O)_2PO.NH.C_6H_4.CH_3$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Analog dem p-Derivat (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2578). — Rhombische Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 176°.

b) ***p-Derivat.*** *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin-N-Oxychlorphosphin (Hptw. Bd. II, S. 490) mit 2 Mol.-Gew. Phenol (M., SCH.). — Sechsseitige Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 134°.

* **Triphenylphosphat** $C_{18}H_{15}O_4P = (C_6H_5.O)_3PO$ (*S. 660*). *B.* Beim Schütteln von Phenol in alkalischer Lösung mit $POCl_3$, neben Diphenylphosphorsäure (S. 358) (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2372). — Prismen. Schmelzp.: 48—50°. Molekulargewichtsbestimmungen: ODDO, *G.* **29** II, 343. Bei Einwirkung von 3 Mol.-Gew. Natriumäthylat entstehen Natriumdiäthylphosphat (Spl. Bd. I, S. 125) und Phenetol (S. 354) (MOREL, *C. r.* **128**, 510). Triphenylphosphat ist selbst in grösseren Mengen für Hunde ungiftig. Es wird im thierischen Organismus zum Theil in Diphenylphosphorsäure und Phenol gespalten (A., v. VAMÓSSY, *H.* **25**, 440).

Phenylthiophosphorsäure $C_6H_7O_3SP = C_6H_5.O.PS(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. des Dichlorids (s. u.) mit 4 Mol.-Gew. alkoholischer Natronlauge (AUTENRIETH, HILDEBRANDT, *B.* **31**, 1106). — Syrup. Mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar.

* **Dichlorid** $C_6H_5.O.PSCl_2$ (*S. 660, Z. 7 v. u.*). *B.* Beim Schütteln von 3 Mol.-Gew. in 10%iger überschüssiger Natronlauge gelöstem Phenol mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$, neben Diphenylthiophosphorsäurechlorid (s. u.) (A., H., *B.* **31**, 1103). — Wasserklare Flüssigkeit. Kp_{16}: 132°. Liefert beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin P-Thiophenoxylphenphosphazin (Spl. zu Bd. IV, S. 561) (A., H., *B.* **31**, 1111).

Phenylthiophosphamidsäure $C_6H_8O_2NSP = C_6H_5.O.PS(NH_2)(OH)$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylthiophosphorsäuredichlorid (s. o.) mit conc. wässerigem Ammoniak bis zur Lösung (A., H., *B.* **31**, 1105). — Krystallinische Masse, die sich an der Luft unter Zersetzung roth färbt, bezw. Nadeln aus Aether + Benzol. Schmelzp.: 127—128°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Aether und Benzol. Spaltet sich beim Kochen mit Wasser in Phenol, H_2S und prim. Ammoniumphosphat.

Phenylthiophosphorsäurediamid $C_6H_9ON_2SP = C_6H_5.O.PS(NH_2)_2$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Ammoniak auf Phenylthiophosphorsäuredichlorid (s. o.) (A., H., *B.* **31**, 1103). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 119°.

Dianilid $C_{18}H_{17}ON_2SP = C_6H_5.O.PS(NH.C_6H_5)_2$. Glänzende Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 126° (A., H., *B.* **31**, 1104).

Thiophosphazo-o-Toluolphenyläther $C_{13}H_{12}ONSP = C_6H_5.O.PS:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.-Gew.) Natriumphenolat mit (1 Mol.-Gew.) Thiophosphazotoluolchlorid (S. 251), beide gelöst in Xylol (MICHAELIS, KÄRSTEN, *B.* **28**, 1243). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 236°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Wird weder beim Kochen mit verdünnten Säuren, noch mit verdünntem Alkali verändert.

Diphenylthiophosphorsäure $C_{12}H_{11}O_3SP = (C_6H_5.O)_2PS.OH$. *B.* Beim Schütteln alkalischer Phenollösungen mit $PSCl_3$ (AUTENRIETH, HILDEBRANDT, *B.* **31**, 1104). Durch Erwärmen von Triphenylthiophosphat (s. u.) und Diphenylthiophosphorsäurechlorid (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. alkoholischer Natronlauge (A., H.). — Gelbliches Oel. Zersetzt sich leicht. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

* **Chlorid** $C_{12}H_{10}O_2ClSP = (C_6H_5.O)_2PSCl$ (*S. 660, Z. 3 v. u.*). *B.* Durch Schütteln der Lösung von 3 Mol.-Gew. Phenol in überschüssiger 10%iger Natronlauge mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$, neben Phenylthiophosphorsäuredichlorid (s. o.) (A., H., *B.* **31**, 1100). — Häufig gypsähnliche Zwillingskrystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 66—67°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$; gegen Wasser, Säuren und Alkalien sehr beständig.

Amid $C_{12}H_{12}O_2NSP = (C_6H_5.O)_2PS.NH_2$. *B.* Durch längeres Erwärmen des Chlorids mit conc. Ammoniak (A., H., *B.* **31**, 1101). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in heissem Wasser, reichlich in Alkohol und $CHCl_3$.

Diäthylamid $C_{16}H_{20}O_2NSP = (C_6H_5.O)_2PS.N(C_2H_5)_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 58° (A., H., *B.* **31**, 1102). Conc. siedende Kalilauge spaltet $NH(C_2H_5)_2$ ab.

Anilid $C_{18}H_{16}O_2NSP = (C_6H_5.O)_2PS.NH.C_6H_5$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 92° (A., H., *B.* **31**, 1102). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

* **Triphenylthiophosphat** $C_{18}H_{15}O_3SP = (C_6H_5.O)_3PS$ (*S. 661*). *B.* Beim 2-stdg. Erwärmen von in 15—20%iger Natronlauge gelöstem Phenol mit der berechneten Menge $PSCl_3$ (A., H., *B.* **31**, 1100). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 53°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Wird von alkoholischer Kalilauge zu Diphenylthiophosphorsäure (s. o.) verseift.

*Triphenyltrithiophosphat $PO(S.C_6H_5)_3$ (*S. 661*) *ist hier zu streichen; vgl. Spl. zu Bd. II, S. 785.*

Arsenigsäuretriphenylester $C_{18}H_{15}O_3As = (C_6H_5.O)_3As$. *B.* Beim Eintröpfeln von 13 g $AsCl_3$, verdünnt mit Aether, in in Aether suspendirtes trockenes Natriumphenolat (dargestellt durch Erhitzen von 18 g wasserfreiem Phenol mit 4,5 g Natrium und 100 ccm absolutem Aether) (Fromm, *B.* **28**, 621). — Oel. Kp_{57}: 275°. D^{20}: 1,384. Zerfällt mit Wasser sofort in As_2O_3 und Phenol.

Tetraphenylorthotitanat $C_{24}H_{20}O_4Ti = (C_6H_5.O)_4Ti$. *B.* Bei Einwirkung von $TiCl_4$ auf Phenol oder Anisol (S. 354) (Lewy, Kling, *Bl.* [3] **19**, 190).

*Verbindungen des Phenols mit organischen Säuren (*S. 661—668*).

Kohlensäureester mit zwei verschiedenen Phenolen erhält man, indem man das Chlorcarbonat des einen Phenols in Benzol löst und mit einer conc. wässerigen Lösung des Natriumsalzes des anderen Phenols versetzt (Morel, *Bl.* [3] **21**, 824).

Die Chlorcarbonate der Phenole R.O.CO.Cl zersetzen sich bei der Einwirkung von H_2O unter Bildung der Diarylcarbonate $CO(OR)_2$. Beim Erhitzen mit Alkoholen geben sie Alkyl-Aryl-Carbonate (M., *Bl.* [3] **21**, 817).

Carbamidsäurearylester $R.O.CO.NHR^I$ bezw. $R.O.CO.NR^IR^{II}$ entstehen durch Einwirkung einer 20%igen alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. einer primären oder secundären Base auf eine 20%ige alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Arylchlorocarbonat. Die Reaction verläuft mit theoretischer Ausbeute glatt in der Kälte (M., *Bl.* [3] **21**, 826).

*Chlorameisensaurer Phenylester $C_7H_5O_2Cl = Cl.CO.O.C_6H_5$ (*S. 661*). *Darst.* Zu einer 20%igen Lösung von Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in Toluol fügt man äquivalente Mengen Phenol und NaOH in 5%iger wässeriger Lösung in kleinen Portionen hinzu und schüttelt nach jedem Zusatz kräftig; die Temperatur soll 30—40° nicht übersteigen (Barral, Morel, *C. r.* **128**, 1579; *Bl.* [3] **21**, 725, 727). — Kp_{20}: 95°. Kp_{25}: 97° bis 98° unzersetzt. Geruch stechend aromatisch, der Dampf reizt die Augen und Athmungswege stark.

*Essigsaurer Phenylester, Phenylacetat $C_8H_8O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_5$ (*S. 661—662*). Kp: 196,7° (i. D.). D^4_4: 1,0906. D^{15}_{15}: 1,0809. D^{25}_{25}: 1,0734. D^{50}_{50}: 1,0584. D^{95}_{95}: 1,0412. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,95 bei 15,9° (Perkin, *Soc.* **69**, 1238). Dielektricitätsconstante: Löwe, *W.* **66**, 394; Drude, *Ph. Ch.* **23**, 308.

*Chloressigsäurephenylester $C_8H_7O_2Cl = CH_2Cl.CO_2.C_6H_5$ (*S. 662*). *B.* Beim Zugeben von 50 g $AlCl_3$ zur Lösung von 50 g Phenol und 60 g Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) in dem $1^1/_2$-fachen Vol. CS_2 (Kunckell, Johannsen, *B.* **30**, 1714). Aus Phenol und Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) mittels P_2O_5 in Chloroform (Bakunin, *G.* **30** II, 358). — *Darst.* 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid wird mit 1 Mol.-Gew. Phenol erhitzt (Morel, *Bl.* [3] **21**, 958). — Beim Kochen mit Alkohol entsteht Chloressigsäureäthylester. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 130° entsteht Aethylätherglykolsäure-Aethylester (Spl. Bd. I, S. 220), beim Einleiten von Ammoniak Ammoniumphenolat und Chloracetamid (Spl. Bd. I, S. 701). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Phenylglykocollphenylester (s. u.), mit Phenylhydrazin Phenylhydrazinoessigsäurephenylester (Spl. zu Bd. IV, S. 739). Mit Natriumphenolat entsteht bei 127° Phenoxyessigsäurephenylester (S. 362).

Dichloressigsäurephenylester $C_8H_6O_2Cl_2 = CHCl_2.CO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Zufügen von $AlCl_3$ zur Lösung von Dichloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) und Phenol in CS_2 (K., J., *B.* **31**, 171). — Blättchen. Schmelzp.: 33°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bromessigsäurephenylester $C_8H_7O_2Br = CH_2Br.CO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Zufügen von $AlCl_3$ zur Lösung von Phenol und Bromacetylbromid (Hptw. Bd. I, S. 478) in CS_2 (K., Scheven, *B.* **31**, 172). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 32°.

*Aminoessigsaurer Phenylester *von Prévost* $C_8H_9O_2N = NH_2.CH_2.CO_2.C_6H_5$ (*S. 662*) *ist wohl zu streichen, vgl. Morel Bl.* [3] ***21**, 963.*

Diäthylaminoessigsäurephenylester, Diäthylglykocollphenylester $C_{12}H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N.CH_2.CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) und Chloressigsäurephenylester (s. o.) (Einhorn, D.R.P. 105346; *C.* **1900** I, 270). — Dickes Oel. — Chlorhydrat (Schmelzp.: 165°) und Bromhydrat (Schmelzp.: 189°) bilden Blättchen.

Phenylglykocollphenylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.NH.CH_2.CO_2.C_6H_5$. *B.* 1 Mol.-Gew. Chloressigsäurephenylester (s. o.) wird mit 2 Mol.-Gew. Anilin 1 Stunde lang auf 80° erhitzt (Morel, *Bl.* [3] **21**, 964). — Blättchen. Schmelzp.: 82—83°. Löslich in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Phenylglycinäthylester (S. 225).

*Propionsaurer Phenylester $C_9H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_6H_5$ (*S. 662*). D^{25}_{25}: 1,0467. Magnetisches Drehungsvermögen: 13,67 bei 15,6° (Perkin, *Soc.* **69**, 1238).

*β-Chlorpropionsäurephenylester $C_9H_9O_2Cl = CH_2Cl.CH_2.CO_2.C_6H_5$ (*S. 662*). D^0: 1,223 (Moureu, *A. ch.* [7] **2**, 73).

*Buttersäurephenylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_6H_5$ (*S. 662*). $D^4{}_4$: 1,0363. $D^{15}{}_{15}$: 1,0267. $D^{25}{}_{25}$: 1,0197. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,76 bei 15,7° (Perkin, *Soc.* **69**, 1238).

*Oenanthsäurephenylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_6H_5$ (*S. 662*). Kp: 282,3°. $D^4{}_4$: 0,9905. $D^{15}{}_{15}$: 0,9819. $D^{25}{}_{25}$: 0,9756. $D^{50}{}_{50}$: 0,9638. $D^{95}{}_{95}$: 0,9510. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,93 bei 13,1° (P., *Soc.* **69**, 1239).

S. 662, Z. 23 v. u. statt: „Laurylsaurer“ lies: „Laurinsaurer“.

*Campholsäurephenylester (vgl. Spl. Bd. I, S. 203) $C_{16}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.C_6H_5$ (*S. 662*). Schmelzp.: 20° (Guerbet, *A. ch.* [7] **4**, 320).

*Cyancampholsäurephenylester (vgl. Spl. Bd. I, S. 681) $C_{17}H_{21}O_2N = CN.CH_2.C_8H_{14}.CO_2.C_6H_5$ (*S. 662*). {$[\alpha]_D$: + 26,66°} für die Lösung von 0,7 g in 10 ccm Alkohol.

Isolauronolsäurephenylester (vgl. Spl. Bd. I, S. 211) $C_{15}H_{18}O_2 = C_9H_{13}O_2.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 24,5°. Kp_{760}: 300° (Blanc, *A. ch.* [7] **18**, 227).

Kohlensäuremethylphenylester, Methylphenylcarbonat, Phenylkohlensäuremethylester $C_8H_8O_3 = C_6H_5.CO_3.CH_3$. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{754}: 190—200°. Kp_{14}: 123°. D^0: 1,1607. Unlöslich in Wasser (Cazeneuve, Morel, *C. r.* **127**, 112). $n_D{}^{16,1}$: 1,50221 (M., *Bl.* [3] **21**, 822).

***Kohlensäureäthylphenylester, Aethylphenylcarbonat** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CO_3.C_2H_5$ (*S. 663*). *B.* Durch Erhitzen von Diphenylcarbonat (s. u.) in äthylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Anilin, Pyridin oder anderen organischen Basen (C., M., *C. r.* **126**, 1871). Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (in viel absolutem Alkohol gelöst) auf eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylcarbonat (gelöst in Alkohol + Aether) unter Abkühlen (C., M.). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 123°. Kp_{755}: 202—210°. D^0: 1,1228 (C., M., *C. r.* **127**, 112). $Kp_{762,5}$: 227,5—229,5° (Peratoner, *G.* **28** I, 236). $n_D{}^{16,1}$: 1,49093 (M., *Bl.* [3] **21**, 822).

Propylphenylcarbonat $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.CO_3.CH_2.C_2H_5$. Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 120—130°. Kp_{750}: 210—220°. D^0: 1,0756 (C., M., *C. r.* **127**, 112). $n_D{}^{16,1}$: 1,48640 (M., *Bl.* [3] **21**, 822).

Isopropylphenylcarbonat $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.CO_3.CH(CH_3)_2$. Kp_{70}: 141—142°. Kp_{750}: 220° (C., M., *C. r.* **127**, 112). $n_D{}^{16,1}$: 1,48429 (M., *Bl.* [3] **21**, 823).

Normalbutylphenylcarbonat $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO_3.CH_2.CH_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Chlorameisensäurephenylester (S. 360) mit Butylalkohol (Spl. Bd. I, S. 74) (M., *Bl.* [3] **21**, 820). — Flüssigkeit. Kp_{25}: 129—130°. D^0: 1,0507. $n_D{}^{16,1}$: 1,47951.

Isobutylphenylcarbonat $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO_3.CH_2.CH(CH_3)_2$. Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 130°. Kp_{750}: 220—225°. D^0: 0,9941 (C., M., *C. r.* **127**, 112). $n_D{}^{16,1}$: 1,47334 (M., *Bl.* [3] **21**, 823).

Isoamylphenylcarbonat $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5.CO_3.C_5H_{11}$. Flüssig. Kp_{60}: 120—130°. Kp_{760}: 220°. D^0: 1,000 (C., M., *C. r.* **127**, 112). $n_D{}^{16,1}$: 1,47768 (M., *Bl.* [3] **21**, 823).

Normalheptylphenylcarbonat $C_{14}H_{20}O_3 = C_6H_5.CO_3.C_7H_{15}$. Kp_{25}: 136°. D^0: 1,0465. $n_D{}^{16,1}$: 1,47812 (M., *Bl.* [3] **21**, 820).

Normaloktylphenylcarbonat $C_{15}H_{22}O_3 = C_6H_5.CO_3.C_8H_{17}$. Kp_{30}: 145°. D^0: 1,0432. $n_D{}^{16,1}$: 1,47647 (M., *Bl.* [3] **21**, 820).

Secundäroktylphenylcarbonat (vgl. Spl. Bd. I, S. 77, Nr. **8**, 2) $C_{15}H_{22}O_3 = C_6H_5.CO_3.CH(CH_3)(C_6H_{13})$. Kp_{30}: 142—145°. D^0: 1,0492. $n_D{}^{15,7}$: 1,48224 (M., *Bl.* [3] **21**, 820).

Allylphenylcarbonat (vgl. Spl. Bd. I, S. 82) $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5.CO_3.C_3H_5$. Unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit. Kp_{70}: 130° (C., M., *C. r.* **127**, 112). $n_D{}^{16,1}$: 1,50258 (M., *Bl.* [3] **21**, 823).

***Kohlensaurer Diphenylester, Diphenylcarbonat** $C_{13}H_{10}O_3 = CO_3(C_6H_5)_2$ (*S. 663*). {*B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ .... Phenol .... Natronlauge (Hentschel, ... *B.* **17**, 1287}; D.R.P. 24151; *Frdl.* **I**, 230). — Giebt mit einer Lösung von Natriumäthylat (1 Mol.-Gew.) in Alkohol Aethylphenylcarbonat (s. o.), desgleichen durch Kochen in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von organischen Basen (C., M., *C. r.* **126**, 1871).

Chlorkohlensäurephenylester $C_7H_5O_2Cl = C_6H_5.O.COCl$ s. *„Chlorameisensäurephenylester“ Hptw. Bd. II, S. 661 und Spl. Bd. II, S. 360.*

***Thionkohlensäurediphenylester** $C_{13}H_{10}O_2S = CS(O.C_6H_5)_2$ (*S. 663*). Mit Salpetersäure entsteht Diphenylcarbonat (s. o.) (Eckenroth, Kock, *B.* **27**, 3410).

***Carbamidsäurephenylester** $C_7H_7O_2N = NH_2.CO_2.C_6H_5$ (*S. 663*). *B.* Durch Eintragen von alkoholfeuchtem Knallquecksilber (Spl. Bd. I, S. 803) in auf 150—160° erhitztes Phenol (Scholl, Kacer, *B.* **33**, 53).

Dipropylcarbamidsäurephenylester $C_{13}H_{19}O_2N = (C_3H_7)_2N.CO_2.C_6H_5$. Kp_{30}: 168° (Morel, *Bl.* [3] **21**, 828).

*** Carbanilsäurephenylester, Phenylcarbamidsäurephenylester** $C_{13}H_{11}O_2N$ = $C_6H_5.NH.CO_2.C_6H_5$ (*S. 663, Z. 20 v. u.*). *B.* Aus Chlorameisensäurephenylester (S. 360) und Anilin (M., *Bl.* [3] **21**, 827). Bei wiederholtem (Hantzsch, Mai, *B.* **28**, 980) Destilliren von 1 Mol.-Gew. ab-Diphenylharnstoff (S. 186) mit 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat (s. o.) (Eckenroth, *B.* **18**, 516). — Schmelzp.: 125,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform.

Piperazin-N-Dicarbonsäurediphenylester $C_{18}H_{18}O_4N_2$ = $C_6H_5.O.CO.N(C_4H_8)N.CO.O.C_6H_5$. *B.* 107 g Diphenylcarbonat (s. o.), 43 g Piperazin (Spl. Bd. I, S. 628) und 300 g 93⁰/₀iger Alkohol werden 20 Stunden gekocht (Cazeneuve, Moreau, *C. r.* **125**, 1183). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 177—178°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in warmem Aether und Benzol, löslich in Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure Orthophenolsulfosäure (Hptw. Bd. II, S. 829) in theoretischer Ausbeute (C., M., *C. r.* **126**, 1804).

Iminodiphenylcarbonat $C_{13}H_{11}O_2N$ = $NH:C(O.C_6H_5)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 80 g Phenol, gelöst in 48,6 g Kali + 300 ccm Wasser, in eine Lösung von 46 g CNBr (Spl. Bd. I, S. 800) in 2,5 L. Wasser (Nef, *A.* **287**, 319; Hantzsch, Mai, *B.* **28**, 319). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 54°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Verhält sich ganz analog dem Iminokohlensäurediäthyläther (Spl. Bd. I, S. 841).

Phenyliminodiphenylcarbonat $C_{19}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5.N:C(O.C_6H_5)_2$. *B.* Man versetzt mit Aether übergossenes Natrium (2 At.-Gew.) mit (2 Mol.-Gew.) Phenol, löst das gebildete Natriumsalz in Alkohol, versetzt mit (1 Mol.-Gew.) Isocyanphenylchlorid (S. 169) und erhitzt im Rohr auf 100° (H., M., *B.* **28**, 977). — Würfel aus Alkohol. Schmelzp.: 136°. Ziemlich schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. Sehr beständig gegen Alkali. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in Diphenylcarbonat (S. 361) und Anilin.

Phenyliminochlorkohlensäurephenylester $C_{13}H_{10}ONCl$ = $C_6H_5.N:CCl.O.C_6H_5$. *B.* Man lässt ein Gemisch aus (1 Mol.-Gew.) Isocyanphenylchlorid (S. 169) und (1 Mol.-Gew.) Phenolnatrium einige Stunden stehen, und erhitzt dann auf 100° (Smith, *Am.* **16**, 392; H., M., *B.* **28**, 980). Man destillirt im Vacuum. — Schmelzp.: 43°. Kp_{15}: 180°. Kp_{22}: 199—200°. Beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol entsteht Phenylcarbamidsäurephenylester (s. o.). Mit Anilin entsteht α-Triphenylguanidin (S. 160), mit Piperidin Diphenylpiperidylisoharnstoff (Hptw. Bd. IV, S. 13).

Anilinodichlormethanol-Phenyläther $C_{13}H_{11}ONCl_2$ = $NH(C_6H_5).CCl_2.O.C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine im Kältegemisch befindliche Lösung von Phenyliminochlorameisensäurephenylester (s. o.) (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **17**, 107). — Schmelzpunkt: 65° (unter Zersetzung).

*** Phenylthioncarbamidsäurephenylester** $C_{13}H_{11}ONS$ = $C_6H_5.NH.CS.O.C_6H_5$ (*S. 663*). Bei 3-tägigem Erhitzen auf 250—280° von (1 Mol.-Gew.) Phenol mit (1 Mol.-Gew.) Phenylsenföl (S. 193) (Snape, *Soc.* **69**, 98). — Schmelzp.: 148°. *Nach Orndorff, Richmond, Am.* ***22***, *471 war diese von Dixon und von Snape für Phenylthioncarbamidsäurephenylester gehaltene Substanz wahrscheinlich Diphenylthioharnstoff.*

S. 664, Z. 3 v. o. statt: „$C_{14}H_{13}NO_3$“ lies: „$C_{14}H_{13}NO_2$“.

*** Phenoxyessigsäure, Phenylätherglykolsäure** $C_8H_8O_3$ = $C_6H_5.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 664*). *B.* Durch Oxydation von Phenoxyacetaldehyd (S. 355) mit Ag_2O (Pomeranz, *M.* **15**, 743). — Mol. Verbrennungswärme: 903,3 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] **50**, 390).

*** Aethylester** $C_{10}H_{12}O_3$ = $C_6H_5.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 664*). *B.* Beim Kochen des Phenylesters (s. u.) mit Alkohol (Morel, *Bl.* [3] **21**, 967). — Kp_{30}: 145—150°. Kp: 250°. D^{17}: 1,1074.

Phenylester $C_{14}H_{12}O_3$ = $C_6H_5.O.CH_2.CO_2.C_6H_5$. *B.* 1 Mol.-Gew. Chloressigsäurephenylester (S. 360) wird mit 1 Mol.-Gew. trockenem Natriumphenolat auf 127° erhitzt (M., *Bl.* [3] **21**, 967). Aus Phenoxyessigsäure, Phenol und $POCl_3$ (Bayer & Co., D.R.P. 85490; *Frdl.* **IV**, 1114). — *Darst.* Man lässt Phenoxyacetylchlorid (s. u.) bei mässiger Wärme auf Phenol einwirken, wäscht mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser aus und destillirt (Vandevelde, *C.* **1898** I, 988). — Monokline Nadeln. Schmelzp.: 58°. Kp_{30}: 185° (M.). Schmelzp.: 59—60° (B. & Co.). Kp_{73}: 236°. Kp: 320—325° (V.). Durch Kochen mit Alkohol entsteht Phenylätherglykolsäureäthylester (s. o.). Wird von kalter Sodalösung nicht verändert, in der Hitze verseift. Phenylhydrazin giebt in alkoholischer Lösung Phenoxacetylphenylhydrazid (Schmelzp.: 180°).

Chlorid $C_8H_7O_2Cl$ = $C_6H_5.O.CH_2.COCl$. *C.* Man erwärmt 100 g Phenoxyessigsäure und 145 g Phosphorpentachlorid bis zum Beginn der Reaction und destillirt das Product unter vermindertem Druck (V., *C.* **1898** I, 988). — Rauchende Flüssigkeit. Kp: 225—226°. Kp_{60}: 165°. Reagirt lebhaft mit Wasser.

*** Amid** $C_8H_9O_2N$ = $C_6H_5.O.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 664*). *B.* Durch Einwirkung von Chloracetamid auf Phenolkalium (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 108342; *C.* **1900** I, 1177).

*Anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 664*). *B.* Beim Kochen des Phenylesters (s. o.) mit Anilin (MOREL, *Bl.* [3] 21, 968). Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Phenoxyessigsäure (LAMBLING, *Bl.* [3] 17, 359).

*Nitril $C_8H_7ON = C_6H_5.O.CH_2.CN$ (*S. 664*). *B.* Bei kurzem Kochen des Oxims des Phenoxyacetaldehyds (S. 355) mit Essigsäureanhydrid (POMERANZ, *M.* 15, 746). — Kp: 239—240° (P.). Mit Natrium und absolutem Alkohol entsteht Phenoxyessigsäure (LUCHMANN, *B.* 29, 1424).

* **α-Phenoxypropionsäure** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.O.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 665*). *Darst.* Aus dem Ester (s. u.) durch Verseifung mit Kali (BISCHOFF, *B.* 33, 925). — Schmelzp.: 115° bis 116°. Kp_{758}: 265—266° ohne Zersetzung. K: 0,0775.

* **Aethylester** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (*S. 665*). *Darst.* Aus α-Brompropionsäureester und trockenem Natriumphenolat bei 160° (B., *B.* 33, 924). — Oel. Kp_{50}: 160—164°. Kp_6: 120—125°. Addirt ein Molekül Phenolnatrium zu einer Verbindung $C_6H_5.O.CH(CH_3).C(O.C_2H_5)(ONa).O.C_6H_5$, die bei 190° im Vacuum in ihre Componenten zerfällt.

Anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 117° (LAMBLING, *Bl.* [3] 17, 361).

β-Phenoxypropionsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus β-Jodpropionsäure und Natriumphenolat in conc. wässeriger Lösung beim Kochen (B., *B.* 33, 928). — Schuppige Krystalle. Schmelzp.: 97,5—98°. Kp_{771}: 235—245°. K: 0,0054.

α-Phenoxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Man trägt 12 g Natrium allmählich bei 125° in 200 g Phenol ein und versetzt das noch nicht erstarrte Product unter Umschütteln mit 100 g α-Brombuttersäureäthylester (LUCHMANN, *B.* 29, 1421). Man erhitzt eine Stunde lang auf 130° und verseift den entstehenden Aethylester durch conc. wässeriges Kali (B., *B.* 33, 931). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 99° (L.). Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 82—83°. Kp: 258° (B.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., etwas schwerer nur in Ligroïn. K: 0,0682. Spaltet bei 180° Phenol ab. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag. Schmelzp.: 202° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heissem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus trockenem Phenolnatrium und α-Brombuttersäureester (B., *B.* 33, 931). — Oel. Kp_{41}: 175—180° (B.). Kp_{748}: 250—251°. $D^{24,5}$: 1,0388. Mischbar mit Alkohol und Aether (L.).

Amid $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH_2$. Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzpunkt: 111° (L.). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Wasser.

Nitril $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CN$. *B.* Beim Erhitzen von 10 g des Amids mit 12 g PCl_5 (L.). — Flüssig. Kp_{748}: 230°. Zerfällt mit Natrium und absolutem Alkohol in Ammoniak und α-Phenoxybuttersäure.

Thionamid, α-Phenoxybutyrothiamid $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CS.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die Lösung von α-Phenoxybutyronitril (s. o.) in alkoholischem Ammoniak (L.). Man lässt 12 Stunden lang stehen. — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei der Reduction mit Natriumamalgam und absolutem Alkohol entstehen Ammoniak und α-Phenoxybuttersäure.

* **γ-Phenoxybuttersäure** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.O.CH_2.(CH_2)_2.CO_2H$ (*S. 665*). *B.* Beim Erhitzen von Phenoxyäthylmalonsäure (S. 365) auf 160° und zuletzt auf 200° (PERKIN, BENTLEY, HAWORTH, *Soc.* 69, 168). — Schmelzp.: 64—65°. Beim Kochen mit conc. Bromwasserstoffsäure entsteht γ-Oxybuttersäure, bezw. deren Anhydrid (Spl. Bd. I, S. 225).

α-Phenoxyisobuttersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch wässeriges Kali (BISCHOFF, *B.* 33, 933). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 97,5—98,2°. K: 0,0434. Zerfällt bei der Destillation vollkommen in Phenol und sich polymerisirende Methacrylsäure (Spl. Bd. I, S. 193). — Kaliumsalz. Wasserhaltige, rechtwinklige Prismen.

Aethylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus α-Bromisobuttersäureester und Natriumphenolat bei 160° (B., *B.* 33, 933). — Oel. Kp_7: 160—165°.

* **δ-Phenoxyvaleronitril** $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5.O.(CH_2)_4.CN$ (*S. 665*). *B.* Beim Erhitzen von α-Cyan-δ-Phenoxyvaleriansäure (S. 365) auf ca. 200° (GRANGER, *B.* 30, 1057).

α-Phenoxyisovaleriansäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.O.CH[CH(CH_3)_2].CO_2H$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 81,5—82,3°. Kp: 250° fast ohne Zersetzung. K: 0,0466 (B., *B.* 33, 937).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5.O.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. Oel von schwachem Geruch. Kp_{30}: 170—172° (B., *B.* 33, 936).

α-Methyl-γ-Phenoxybuttersäure, 2-Methyl-4-Phenoxybutansäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Phenoxyäthyl-Methylmalonsäure (S. 366) auf 180° (PERKIN, BENTLEY, HAWORTH, *Soc.* 69, 172). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 80°. Kp_{45}: 207°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

α-Aethyl-δ-Phenoxyvaleriansäure $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5.O.[CH_2]_3.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Phenoxypropyl-Aethylmalonsäure (S. 366) auf 140—200° (GÜNTHER, *B.* **31**, 2138). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitril $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5.O.[CH_2]_3.CH(C_2H_5).CN$. *B.* Durch Erhitzen der Säure mit Bleirhodanat auf 200—220° (G., *B.* **31**, 2138). — Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 315—317°.

α-Propyl-δ-Phenoxyvaleriansäure $C_{14}H_{20}O_3 = C_6H_5.O.(CH_2)_3.CH(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Phenoxypropyl-Propylmalonsäure (S. 366) auf 190° (GRANGER, *B.* **28**, 1201). Man kocht das Product 20 Minuten mit alkoholischer Kalilauge, verjagt den Alkohol, schüttelt die wässerige Lösung des Rückstandes mit Aether aus und zersetzt hierauf das Kaliumsalz durch Salzsäure. — Krystalle. Schmelzp.: 53—54°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Nitril $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5.O.(CH_2)_3.CH(C_3H_7).CN$. *B.* Beim Erhitzen der Säure mit Bleirhodanat (G., *B.* **28**, 1202). — Gelbes Oel. Kp: 318—322°.

Phenoxychloracrylsäure $C_9H_7O_3Cl = CHCl:C(O.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Mucophenoxychlorsäure (s. u.) mit 1 Thl. Kali und 3 Thln. Wasser (SAWYER, Privatmittheilung). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und CS_2, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln aus heissem Wasser.

Diphenoxyessigsäure $C_{14}H_{12}O_4 = (C_6H_5.O)_2CH.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei 12-stdg. Kochen von 50 g Phenol und 12 g Natrium, gelöst in Alkohol, mit 45 g Dichloressigester (Spl. Bd. I, S. 168) (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2795). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser und Ligroïn. — $Ag.C_{14}H_{11}O_4$. Niederschlag.

Aethylester $C_{16}H_{16}O_4 = C_{14}H_{11}O_4.C_2H_5$. Hellgelbes Oel. Kp_{53}: 240°. Kp_{41}: 229°. Kp_{28}: 208° (A., H.).

Amid $C_{14}H_{13}O_3N = C_{14}H_{11}O_3.NH_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol (A., H.).

α-Phenoxyäthyl-γ-Oxybuttersäure $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Bisphenoxäthylmalonsäure (S. 367) mit Eisessig + Salzsäure auf 130° (PERKIN, BENTLEY, HAWORTH, *Soc.* **69**, 170). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 112°. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Ligroïn, schwer in Benzol.

Bisphenoxyäthylessigsäure $C_{18}H_{20}O_4 = (C_6H_5.O.CH_2.CH_2)_2CH.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Bisphenoxäthylmalonsäure (S. 367) auf 180° (P., B., H., *Soc.* **69**, 169; P., *Soc.* **69**, 1502). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 87—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

***Bernsteinsäurediphenylester** $C_{16}H_{14}O_4 = C_2H_4(CO.O.C_6H_5)_2$ (*S. 666*). *B.* Aus Bernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 282) und Phenol mittels P_2O_5 in Toluol (BAKUNIN, *G.* **30 II**, 358). — Kryoskopisches Verhalten: B., *G.* **30 II**, 364.

α-Phenoxyäthyl-α-Methylacetessigsäure $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (P., B., H., *Soc.* **69**, 173). — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig auf 100° entsteht α-Methylbutyrolacton (Spl. Bd. I, S. 226).

Aethylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_{13}H_{15}O_4.C_2H_5$. *B.* Man löst 4 g Natrium in 50 g Alkohol, fügt ein Gemisch von 25 g Methylacetessigester (Spl. Bd. I, S. 242) und 35 g β-Bromäthylphenyläther (S. 355) hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade (P., B., H., *Soc.* **69**, 173). — Dickflüssig. Kp_{40}: 185°.

a-Dimethyldichlorsuccinanildiphenyläther $C_{24}H_{21}O_3NCl_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C & CO \\ | & >N.C_6H_5 \\ CCl_2.C(O.C_6H_5)_2 & \end{matrix}$.

B. Aus dem αα-Dimethyl-α'α'-Dichlorsuccinanilchlorid (S. 212) durch Erhitzen (120—125°) mit Phenol in Xylollösung (ANSCHÜTZ, SCHRÖTER, *A.* **295**, 71). — Krystalle aus Benzol. An der Luft unter Abgabe von Krystallbenzol matt werdend. Schmelzp.: 156—157°.

Dichlormaleïnimiddiphenyläther $C_{16}H_{11}O_3NCl_2 = \begin{matrix}CCl.CO & \\ \| & >NH \\ CCl.C(O.C_6H_5)_2 & \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen auf 75° von Dichlormaleïnimidchlorid (Spl. Bd. I, S. 778) mit Phenol und Xylol (A., S., *A.* **295**, 81). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Mucophenoxychlorsäure $C_{10}H_7O_4Cl = CHO.CCl:C(O.C_6H_5).CO_2H$ (?). *B.* Beim Eintragen von 13,2 g Mucochlorsäure (Spl. Bd. I, S. 253) in ein auf 10° gehaltenes Gemisch aus 17,6 g Kali, 25 g Wasser und 25 g Phenol (SAWYER, Privatmitth.). — Tafeln aus

Wasser. Schmelzp.: 91°. Schwer löslich in CS_2, Ligroïn und heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Phenoxychloracrylsäure (S. 364), beim Kochen mit Ag_2O und Wasser Phenoxychlormaleïnsäure (S. 366). — $K.\bar{A} + H_2O$. Täfelchen. — $Ba.\bar{A}_2$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_9O_4Cl = C_{10}H_6ClO_4.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl (WIDTSOE, *Am.* **19**, 638). — Nadeln. Schmelzp.: 59°.

Oxim des Methylesters $C_{11}H_{10}O_4NCl = HO.N:CH.C_2Cl(O.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Oxims (Hptw. Bd. II, S. 666) und Jodmethyl, sowie aus dem Mucophenoxychlorsäuremethylester (s. o.) und Hydroxylamin (W., *Am.* **19**, 637). — Nadeln. Schmelzpunkt: 162—166° bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Benzol.

Mucophenoxychloroximanhydrid $C_{10}H_6O_3NCl = \begin{matrix} CH.C_2Cl(O.C_6H_5).CO \\ \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\ N \qquad\qquad\qquad\quad O \end{matrix}$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung des Oxims (Hptw. Bd. II, S. 666) in Alkohol oder in Eisessig und Essigsäureanhydrid (W., *Am.* **19**, 639). — Tafeln. Schmelzp.: 96—98°. Aus der Lösung in siedendem Wasser scheidet sich beim Abkühlen Phenoxychlormaleïnimid (S. 367) aus.

Mucophenoxybromsäuremethylester $C_{11}H_9O_4Br = CHO.C_2Br(O.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure (Hptw. Bd. II, S. 666) und Jodmethyl (W., *Am.* **19**, 632). — Nadeln. Schmelzp.: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol, am Licht zersetzlich. Giebt mit Hydroxylamin dieselbe Verbindung, welche aus dem Silbersalz des Mucophenoxybromoxims (s. u.) durch Einwirkung von CH_3J entsteht.

***Mucophenoxybromoxim** $C_{10}H_8O_4NBr = HO.N:CH.C_2Br(O.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 666 bis 667*). *Darst.*: W., *Am.* **19**, 631. — $C_{10}H_7Br.N.O_4.Ag$.

Mucophenoxybromoximmethylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = OH.N:CH.C_2Br(O.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des Oxims (s. o.), sowie durch Behandlung von Mucophenoxybromsäuremethylester (s. o.) mit Hydroxylamin (W., *Am.* **19**, 631). — Schmelzp.: 168—170° bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in heissem Aceton, Eisessig und Benzol.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_4NBr = OH.N:CH.C_2Br(O.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Oxims mit Aethylalkohol und etwas Salzsäure oder aus dem Silbersalz durch Einwirkung von C_2H_5J (W., *Am.* **19**, 634). — Nadeln. Schmelzp.: 122—124°. Leicht löslich in Alkohol.

Mucophenoxybromoximanhydrid $C_{10}H_6O_3NBr = \begin{matrix} CH.C_2Br(O.C_6H_5).CO \\ \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\ N \qquad\qquad\qquad\quad O \end{matrix}$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung des Oxims in Alkohol unterhalb 20° oder in Eisessig, der mit Essigsäureanhydrid versetzt ist (W., *Am.* **19**, 634). — Täfelchen. Schmelzpunkt: 124—126° bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Eisessig. Wird durch Salzsäure in alkoholischer Lösung in das isomere Phenoxybrommaleïnimid (S. 367) übergeführt.

Chlorcitraconanildiphenyläther $C_{23}H_{18}O_3NCl = \begin{matrix} CH_3.C.CO \\ \| \quad >N.C_6H_5 \\ ClC.C(O.C_6H_5)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Chlorcitraconanildichlorid (S. 217) und Phenol durch Kochen in Benzollösung (A., MEYERFELD, *A.* **295**, 63). — Blätterige Krystallaggregate aus Benzin. Schmelzp.: 125°.

Camphersäuremonophenylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5.O.CO.C_8H_{14}.CO_2H$. *B.* Aus Natriumphenolat und Camphersäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 342) in Xylol bei 90° (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 663; WELLCOME, D.R.P. 111 207; *C.* **1900** II, 550). — Nadeln aus Chloroform-Petroleumäther. Schmelzp.: 100°.

Phenoxyäthylmalonsäure $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5.O.C_2H_4.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus 13 g Malonsäureester, Natriumäthylat (2 g Natrium, 25 g absolutem Alkohol) und 14 g β-Bromäthylphenyläther (S. 355) (PERKIN, BENTLEY, HAWORTH, *Soc.* **69**, 167). — Nädelchen aus Xylol. Schmelzp.: 142° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

***Phenoxypropylmalonsäurediäthylester** $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 667*). *Darst.* Durch 10—11-stdg. Kochen von 36,5 g Natrium, gelöst in 650 ccm absolutem Alkohol, mit 247 g Malonsäureester und 263 g γ-Chlorpropylphenyläther (S. 355) (GRANGER, *B.* **28**, 1199; vgl. auch GÜNTHER, *B.* **31**, 2136). — Schmelzp.: 30°. Kp_{140}: 271° unter theilweiser Zersetzung (GR.). Kp_{20}: 216—219° (GÜ.). Mit Propyljodid, Propylalkohol und Natrium entsteht Phenoxypropyl-Propylmalonsäureester (S. 366).

Halbnitril der Phenoxypropylmalonsäure, α-Cyan-δ-Phenoxyvaleriansäure $C_{12}H_{13}O_3N = (C_6H_5.O).(CH_2)_3.CH(CN).CO_2H$. *B.* Beim Verseifen ihres Aethylesters (s. u.)

mit alkoholischer Kalilauge (GR., *B.* **30**, 1057). — Weisse Masse. Schmelzp.: 62—67°. Sehr leicht löslich. Giebt beim Erhitzen auf ca. 200° unter CO_2-Entwickelung δ-Phenoxyvaleronitril (S. 362).

Aethylester des Halbnitrils $C_{14}H_{17}O_3N = (C_6H_5.O).(CH_2)_3.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim 8-stdg. Kochen von Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 667) mit γ-Chlorpropylphenyläther (S. 355) und Natriumalkoholat in absolutem Alkohol (GR., *B.* **30**, 1056). — Oel unter 15 mm Druck nicht unzersetzt destillirbar.

Phenoxyäthyl-Methylmalonsäure $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Siehe unten den Diäthylester (PERKIN, BENTLEY, HAWORTH, *Soc.* **69**, 171). — Prismen aus Benzol. Schmilzt bei 125° unter Abspaltung von CO_2. Schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_5 = C_{12}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Isobernsteinsäureesters (Spl. Bd. I, S. 289) und β-Bromäthylphenyläther (S. 355) (P., B., H.). — Flüssig. Kp_{45}: 230°.

Phenoxypropyl-Aethylmalonsäure $C_{14}H_{18}O_5 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Kalilauge auf die alkoholisch-wässerige Lösung des Diäthylesters (s. u.) (GÜNTHER, *B.* **31**, 2137). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 89—90°. Liefert beim Erhitzen auf 140—200° α-Aethyl-δ-Phenoxyvaleriansäure (S. 364). — Kupfersalz. Hellgrüner, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Schmilzt nach vorhergehender Bräunung bei 231—233° unter Zersetzung.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_5 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2.C(C_2H_5)(CO.O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenoxypropylmalonester (S. 365) und Jodäthyl bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (G., *B.* **31**, 2136). — Oel von glycerinähnlicher Consistenz. Kp_{22-23}: 227—230°.

Phenoxypropyl-Propylmalonsäure $C_{15}H_{20}O_5 = C_6H_5.O.(CH_2)_3.C(C_3H_7)(CO_2H)_2$. *B.* Der Aethylester entsteht bei 10-stdg. Erhitzen auf 100° von 10 g Natrium, gelöst in 250 ccm Propylalkohol, mit 120 g Phenoxypropylmalonsäureester (S. 365) und 66 g Propyljodid (Spl. Bd. I, S. 54) (GRANGER, *B.* **28**, 1200). Der Aethylester entsteht auch beim 9-stdg. Kochen von 2 g Natrium, gelöst in 40 ccm Alkohol, mit 15,4 g Propylmalonsäureester (Hptw. Bd. I, S. 671) und 19 g γ-Chlorpropylphenyläther (S. 355) (G.). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 104—106,5° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $Ca.C_{15}H_{18}O_5$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_5 = C_{15}H_{18}O_5(C_2H_5)_2$. Nicht erstarrendes Oel. Kp_{100}: 282° bis 283° (G.).

α-Phenoxyäthyl-α'-Isopropylglutarsäure $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Phenoxäthyl-Isopropyl-Carboxyglutarsäure (S. 367) auf 180° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1505). Man kocht das Product mit Sodalösung. — Warzen aus Ligroïn. Schmelzp.: 90—93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenoxyfumarsäure $C_{10}H_8O_5 = CO_2H.C(O.C_6H_5):CH.CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Acetylendicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 347) und Natriumphenolat (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 1121). Der Ester entsteht auch aus Chlorfumarsäureester (Spl. Bd. I, S. 322) und Phenolnatrium (R., B., *Soc.* **77**, 1123). — Gelbe Platten aus Wasser. Schmelzp.: 215° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Einwirkung von kalter, conc. Schwefelsäure entsteht Benzo-γ-Pyroncarbonsäure (Spl. zu Bd. III, S. 737) (R., STAPLETON, *Soc.* **77**, 1184).

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_{10}H_6O_5(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{14}: 183—184°. D^{26}_{26}: 1,1274.

Amid $C_{10}H_{10}O_3N_2 = H_2N.CO.C(O.C_6H_5):CH.CO.NH_2$. Farblose Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in Alkohol (R., BEDDOW, *Soc.* **77**, 1122).

Phenoxymaleïnsäure $C_{10}H_8O_5 = CO_2H.C(O.C_6H_5):CH.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht, wenn Phenoxyfumarsäure (s. o.) im Vacuum destillirt wird. Aus der Lösung des Anhydrids in heissem Wasser krystallisirt beim Erkalten die Säure (R., B., *Soc.* **77**, 1122). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Bleiacetat ein in Nadeln krystallisirendes Bleisalz.

Phenoxychlormaleïnsäure $C_{10}H_7O_5Cl + H_2O = CO_2H.CCl:C(O.C_6H_5).CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Kochen von Mucophenoxychlorsäure (S. 364) mit Ag_2O und Wasser oder besser von Mucophenoxychloroxim (Hptw. Bd. II, S. 666) mit 20 Thln. Wasser (SAWYER, Privatmitth.). Man säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.: 115—122°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in CS_2. — $Ba.C_{10}H_5O_5Cl + 4H_2O$. Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_5O_4Cl$. Sublimirt in Tafeln. Schmelzp.: 97° (S.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in CS_2 und Ligroïn.

Imid $C_{10}H_6O_3NCl = \genfrac{}{}{0pt}{}{ClC.CO}{C_6H_5.O.C.CO}>NH$. *B.* Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung des Mucophenoxychloroximanhydrids (S. 365) mit Salzsäure und 1—2-tägiges Stehenlassen (WIDTSOE, *Am.* **19**, 640). — Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol. Beim Kochen der wässerigen Lösung entsteht das saure Ammoniumsalz der Phenoxychlormaleïnsäure.

Phenoxybrommaleïnsäure *vgl. Hptw. Bd. II, S. 667, Z. 17 v. o.*

Phenoxybrommaleïnimid $C_{10}H_6O_3NBr = \genfrac{}{}{0pt}{}{Br.C.CO}{C_6H_5.O.C.CO}>NH$. *B.* Aus dem isomeren Mucophenoxybromoximanhydrid (S. 365) durch Behandlung der Lösung in Alkohol mit Salzsäure oder durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösung (W., *Am.* **19**, 635). — Tafeln. Schmelzp.: 148—150° bei raschem Erhitzen. Aus der Lösung in Alkalien fällt beim sofortigen Ansäuern das Imid theilweise unverändert aus. Nach längerem Stehen der alkalischen Lösung wird durch Säuren Phenoxybrommaleïnsäure (Hptw. Bd. II, S. 667) ausgeschieden. — $Ag.C_{10}H_5O_3NBr$. Gelbliche Krystalle.

Verbindung mit Methylalkohol $C_{10}H_6O_3NBr + CH_4O$. *B.* Entsteht, wenn die Lösung in Methylalkohol und Salzsäure gekocht wird (W.). — Nadeln. Unverändert löslich in Benzol. Wird durch heisses Wasser zersetzt. Verliert bei 100° den Methylalkohol.

a-Diphenoxybernsteinsäurediäthylester $C_{20}H_{22}O_6 = C_2H_5.O_2C.C(O.C_6H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Als Nebenproduct aus Natriumphenolat und Acetylendicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 347) (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 1183). — Gelbliches Oel. Kp_{15}: 232—233°.

Weinsäurediphenylester $C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_5.O_2C.CH(OH).CH(OH).CO_2.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von weinsaurem Kalium und Phenol mittels $POCl_3$ (KREIS, D.R.P. 101860; *C.* **1899** I, 1175). — Nadeln. Schmelzp.: 101—102°. Ist theilweise ohne Zersetzung flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, leicht in Aether und Glycerin.

Bisphenoxäthylmalonsäure $C_{19}H_{20}O_6 = (C_6H_5.O.CH_2.CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Der Aethylester entsteht bei zweimaligem Behandeln von Malonsäureester mit Natriumäthylat und β-Bromäthylphenyläther (S. 355) (PERKIN, BENTLEY, HAWORTH, *Soc.* **69**, 169). Der Aethylester entsteht auch aus Natrium-ββ-Dimethyl-α-Carboxyglutarsäureester (Spl. Bd. I, S. 407) und β-Bromäthylphenyläther (P., *Soc.* **69**, 1500). — Prismen aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 150° unter Zersetzung. Mässig löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. — $Ag.C_{19}H_{19}O_6$. Niederschlag (P., *Soc.* **69**, 1502).

α-Phenoxäthyl-α'-Isopropyl-α-Carboxyglutarsäure $C_{17}H_{22}O_7 = (CH_3)_2CH.CH(CO_2H).CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Der Aethylester entsteht aus α-Isopropyl-α'-Carboxyglutarsäureester (Spl. Bd. I, S. 411), Natriumäthylat und β-Bromäthylphenyläther (S. 355) (P., *Soc.* **69**, 1504). — Krusten aus Aether. Schmelzp.: 179—180° unter Verlust von CO_2. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol.

Methylphosphinsäurediphenylester $C_{13}H_{13}O_3P = CH_3.PO(O.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von Methyltriphenoxy-O-Phosphoniumjodid (S. 357) mit Natronlauge, neben Phenol und Jodwasserstoffsäure (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1049). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 36—37°. Kp: 190—195°. Wird von alkoholischer Kalilauge in Methylphosphinsäure (Spl. Bd. I, S. 849) und Phenol, von rauchender Salpetersäure in Methylphosphinsäure und Dinitrophenol gespalten.

Isoamylphosphinsäurediphenylester $C_{17}H_{21}O_3P = C_5H_{11}.PO(O.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Isoamyloxychlorphosphin (Spl. Bd. I, S. 851) und Natriumphenolat in Aether (GUICHARD, *B.* **32**, 1579). — Oelige Flüssigkeit. Beständig gegen Wasser.

o-Toluolsulfonsäurephenylester $C_{13}H_{12}O_3S = CH_3.C_6H_4.SO_2.O.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Phenolnatrium mit o-Toluolsulfonsäurechlorid (S. 75) (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 91314; *Frdl.* **IV**, 41). — Schmelzp.: 52°.

α-Naphtalinsulfonsäurephenylester (vgl. S. 101) $C_{16}H_{12}O_3S = C_{10}H_7.SO_2.O.C_6H_5$. Schmelzp.: 75° (G., M. et C., D.R.P. 91314; *Frdl.* **IV**, 41).

β-Naphtalinsulfonsäurephenylester (vgl. S. 101) $C_{16}H_{12}O_3S = C_{10}H_7.SO_2.O.C_6H_5$. Schmelzp.: 98—99° (G., M. et C., D.R.P. 91314; *Frdl.* **IV**, 41).

* Substitutionsproducte des Phenols (*S. 668—736*) und seiner Homologen.

Pseudophenole. Wird ein zur OH-Gruppe ortho- oder para-methylirtes Phenol in der Seitenkette durch Chlor, Brom, Jod, NO_2, Rhodan oder O.CO.R sublimirt, so zeigen die entstehenden Verbindungen häufig nicht mehr das Verhalten, welches von substi-

tuirten Phenolen zu erwarten ist: sie sind meist alkaliunlöslich, reagiren mit Alkoholen äusserst leicht unter Austausch der substituirenden Gruppe gegen Alkoxyl, mit wässerigem Aceton unter Austausch gegen Hydroxyl, mit wässerigen Alkalien unter Bildung von Stilbenderivaten. Die Geschwindigkeit dieser Reactionen ist jedoch bei den verschiedenen Verbindungen jener Art sehr verschieden und steigt besonders mit der Zahl der in dem Molekül vorhandenen Methylgruppen. Für die infolge derartiger Substitution des Phenolcharacters beraubten Verbindungen ist die Bezeichnung „Pseudophenole“ vorgeschlagen. Ein principieller Unterschied der Constitution scheint indessen zwischen Phenolen und Pseudophenolen nicht zu bestehen (AUWERS, *B.* **34**, 4256; vgl. ferner die unten bei „Bromderivate“ gegebenen Citate).

Chlorirung von Phenolen durch Sulfurylchlorid: Phenole werden von SO_2Cl_2 in p-Stellung chlorirt. Ist die p-Stellung nicht frei, so tritt das Chlor in o-Stellung, niemals aber in m-Stellung. Wie die Phenole verhalten sich auch ihre Alkyläther. Tritt aber in das Molekül eines Phenols ein stark negatives Radical ($-NO_2$, $-SO_3H$, $-CO_2H$, Benzoyl oder Acetyl), sei es an Stelle von Kernwasserstoff, sei es an Stelle des Hydroxylwasserstoffs, so bleibt SO_2Cl_2 auf diese substituirten Phenole ohne Einwirkung (PERATONER, *G.* **28 I**, 197—210).

Bromderivate von Phenolen. Durch erschöpfende Einwirkung von Brom auf Phenole mit Seitenketten entstehen häufig Bromderivate (vgl. z. B. Pseudocumenolbromid, Spl. zu Bd. II, S. 763), welche den Charakter von „Pseudophenolen“ (s. o.) zeigen: vgl. hierüber: AUWERS, *A.* **301**, 203 ff.; **302**, 76 ff.; *B.* **32**, 17, 2978 ff., 3297 ff., 3440 ff., 3583; **34**, 4256 ff.; ZINCKE, *J. pr.* [2] **56**, 157; **58**, 441; **59**, 239. Wenn man Phenole mit p-ständiger Methylgruppe der erschöpfenden Einwirkung von Brom in offenem Gefäss — also unter Zutritt der Luftfeuchtigkeit — überlässt, so ist die Einwirkung nach Bildung dieser „alkaliunlöslichen“ höheren Bromderivate des angewandten Phenols nicht beendet; es wird vielmehr schliesslich die p-ständige Methylgruppe losgerissen und durch Brom ersetzt; es entsteht also z. B. aus Pseudocumenol das Tribrom-p-Xylenol, aus p-Kresol $OH.C_6H_4.CH_3$ das Pentabromphenol $OH.C_6Br_5$ (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **32**, 3587).

Bromirte Phenole mit Seitenketten liefern häufig durch Verreiben mit starker *Salpetersäure* alkaliunlösliche, sehr krystallisationsfähige Nitroderivate, welche beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln unter lebhafter Entwickelung von Stickoxyden in stickstofffreie Zersetzungsproducte übergehen (ZINCKE, *B.* **28**, 3121; *J. pr.* [2] **56**, 157; AUWERS, *B.* **30**, 755; A., RAPP, *A.* **302**, 153). Diese Zersetzungsproducte unterscheiden sich von den zu Grunde liegenden Phenolen durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom. Ueber ihr Verhalten vgl.: A., *B.* **32**, 3440.

Ueber die *Einwirkung von Jod und Alkali bezw. Jodjodkalium auf Phenole* und Substitutionsproducte derselben vgl. die Patentlitteratur in *Frdl.* **II**, 505—512; **III**, 869—876.

Die Halogenderivate der Phenole werden durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor verhältnissmässig leicht zu den halogenfreien Phenolen reducirt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 328).

Brom- und Chlor-Phenole liefern mit salpetriger Säure in Eisessig *Nitrohalogenphenole*, wobei theils Halogen, theils Wasserstoff durch den NO_2-Rest ersetzt wird (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 563). Aethylnitrit wirkt auf gebromte, an den Stellen 2,4,6 (zu OH = 1) trisubstituirte Phenole derart ein, dass stets ein Atom Brom in o-Stellung durch NO_2 ersetzt wird (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 363).

Nitrosophenole s. Hptw. Bd. II, S. 677 u. Spl. Bd. II, S. 375.

Höher *nitrirte Phenole* scheiden in ihrer Eigenschaft als Säuren aus einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat quantitativ Jod ab und können daher jodometrisch bestimmt werden (SCHWARZ, *M.* **19**, 139).

Para-Aminophenole entstehen durch Umlagerung von β-Arylhydroxylaminen (vgl. S. 241), deren p-Stellung nicht substituirt ist, mittels Schwefelsäure; durch alkoholische Schwefelsäure entstehen Aminophenoläther (vgl. BAMBERGER, *B.* **33**, 3600). p-Aminophenole liefern unter der Einwirkung von Chlorschwefel Farbstoffe mit basischen Eigenschaften (CASSELLA & Co., D.R.P. 103646; *C.* **1899 II**, 639).

p-Fluorphenetol $C_8H_9OFl = FlC_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen der wässerigen Lösung von p-Phenetoldiazoniumchlorid mit Flusssäure (VALENTINER, SCHWARZ, D.R.P. 96153; *C.* **1898 I**, 1224). — Gelbliche Flüssigkeit von einem an Anis erinnernden starken Geruch. Kp: 197°.

.*Chlorphenol $C_6H_5OCl = C_6H_4Cl.OH$ (*S. 669—670*). a) ***o-Chlorphenol*** (*S. 669*). *Darst.* Durch Einleiten von Chlor in auf 150—180° erhitztes Phenol (MERCK, D.R.P. 76597; *Frdl.* **III**, 845). — $C_6H_4Cl.O.AlCl_2$. *B.* Aus o-Chlorphenol und $AlCl_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1183). Krystallpulver. Schmelzp.: 207—210°. Schwer löslich in CS_2.

* **Methyläther, o-Chloranisol** $C_7H_7OCl = CH_3.O.C_6H_4Cl$ (*S. 669*). *B.* Aus o-Anisidin (S. 385) mittels der SANDMEYER'schen Reaction (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 583). — Kp: 195—196°. Mit $CSCl_2$ und $AlCl_3$ entsteht das Keton $CS(C_6H_3Cl.O.CH_3)_2$. Mit rauchender Salpetersäure entsteht 2-Chlor-4-Nitrophenol-Methyläther (S. 383).

Bis-o-chlorphenylcarbonat $C_{13}H_8O_3Cl_2 = (ClC_6H_4.O)_2CO$. *B.* Durch Sättigen wässeriger o-Chlorphenolnatrium-Lösungen mit Phosgen (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 81375; *Frdl.* **IV**, 1118). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 55°.

Piperazin-N-Dicarbonsäurebischlorphenylester $C_{18}H_{16}O_4N_2Cl_2 = C_6H_4Cl.O.CO.N{<}{}^{C_2H_4}_{C_2H_4}{>}N.CO.O.C_6H_4Cl$. *B.* Aus 10 g Piperazin, 30 g Bis-o-chlorphenylcarbonat und 100 ccm Alkohol (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **126**, 1802). — Krystalle. Schmelzp.: 165° bis 172°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, löslich in Benzol und Nitrobenzol.

b) * ***m-Chlorphenol*** (*S. 669*). **Methyläther, m-Chloranisol** $C_7H_7OCl = CH_3.O.C_6H_4Cl$. *B.* Aus diazotirtem m-Aminophenol-Methyläther (Hptw. Bd. II, S. 714) durch Kupferchlorür (REVERDIN, ECKHARD, *B.* **32**, 2626). Durch Erwärmen von m-Chlorbenzoldiazoniumsalzen mit Methylalkohol (CAMERON, *Am.* **20**, 238). — Gelbliches Oel. Kp_{728}: 191—192° (R., E.); 193° (C.). Flüchtig mit Wasserdampf.

Bis-m-chlorphenylcarbonat $C_{13}H_8O_3Cl_2 = (ClC_6H_4.O)_2CO$. *B.* Durch Einwirkung von Phosgen auf in Wasser gelöstes m-Chlorphenolnatrium (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 81375; *Frdl.* **IV**, 1118). — Schmelzp.: 121°.

c) * ***p-Chlorphenol*** (*S. 669—670*). *B.* Aus Phenol und SO_2Cl_2 (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 210). Aus p-Bromphenol (S. 372) durch SO_2Cl_2 bei gewöhnlicher Temperatur (P., VITALE, *G.* **28** I, 216). — $C_6H_4Cl.O.AlCl_2$. Krystalle. Schmelzp.: 185—187° (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1183).

*S. 669, Z. 23 v. u. statt: „B. **5**, 248" lies: „B. **7**, 487".*

* **Methyläther, p-Chloranisol** $C_7H_7OCl = CH_3.O.C_6H_4Cl$ (*S. 669*). *B.* Aus Anisol (S. 354) und SO_2Cl_2 (P., ORTOLEVA, *G.* **28** I, 226). Durch Erwärmen von p-Chlorbenzoldiazoniumsulfat mit Methylalkohol (CAMERON, *Am.* **20**, 241). — Kp_{759}: 197,7° (P., O.). Bei der Nitrirung entsteht 4-Chlor 2 Nitrophenol-Methyläther neben 4-Chlor-2,6-Dinitrophenol (S. 383) (REVERDIN, ECKHARD, *B.* **32**, 2623).

* **Aethyläther, p-Chlorphenetol** $C_8H_9OCl = C_2H_5.O.C_6H_4Cl$ (*S. 669*). *B.* Aus Phenetol (S. 354) und SO_2Cl_2 (P., O., *G.* **28** I, 226). — Schmelzp.: 20°. $Kp_{758,1}$: 211,6°.

Tris-p-chlorphenol-O-Phosphin $C_{18}H_{12}O_3Cl_3P = (ClC_6H_4.O)_3P$. *B.* Durch Erhitzen von p-Chlorphenol mit PCl_3 auf 150° (MICHAELIS, ROCHOLL, *B.* **31**, 1053). — Farblose Krystallmasse. Schmelzp.: 49°. Kp_{15}: 290—297°. Addirt beim Erhitzen CH_3J sowie Selen.

Methyl-Tris-p-chlorphenolphosphoniumjodid $C_{19}H_{15}O_3Cl_3JP = CH_3(ClC_6H_4.O)_3PJ$. *B.* Aus Tris-p chlorphenol-O-Phosphin (s. o.) und CH_3J (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1053). — Gelbliche Kryställchen aus Aether. Schmelzp.: 71°.

Bis-p-chlorphenylphosphorsäure $C_{12}H_9O_4Cl_2P = (ClC_6H_4.O)_2PO.OH$. *B.* Beim Schütteln von p-Chlorphenol mit $POCl_3$ in alkalischer Lösung, neben Tris-p-chlorphenylphosphat (s. u.) (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2375). Bei Einwirkung von 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge auf Tris-p-chlorphenylphosphat (A.). Bei Verfütterung von Tris-p-chlorphenylphosphat im Thierkörper (A., v. VAMÓSSY, *H.* **25**, 446). — Nadeln oder Blättchen aus sehr verdünnter Salzsäure. Schmelzp.: 126—127°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und heissem Wasser. — $Na.C_{12}H_8O_4Cl_2P$. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Chlorid $C_{12}H_8O_3Cl_3P = (ClC_6H_4.O)_2POCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit der berechneten Menge PCl_5 (A., *B.* **30**, 2376). — Nadeln.

Amid $C_{12}H_{10}O_3NCl_2P = (ClC_6H_4.O)_2PO.NH_2$. *B.* Beim Schütteln des Chlorids mit conc., wässerigem Ammoniak unter Kühlung (A., *B.* **30**, 2376). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 152°. Ziemlich beständig gegen wässerige Alkalien.

Tris-p-chlorphenylphosphat $C_{18}H_{12}O_4Cl_3P = PO(O.C_6H_4Cl)_3$. *B.* Beim Schütteln von p-Chlorphenol mit $POCl_3$ in kalter, alkalischer Lösung, neben Bis-p-chlorphenylphosphorsäure (A., *B.* **30**, 2375; A., VAMÓSSY, *H.* **25**, 446). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 99—100°. Ziemlich leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und heissem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge entsteht Bis-p-chlorphenylphosphorsäure (s. o.). Ist für Hunde ungiftig. Bildet im thierischen Organismus Bis-p-chlorphenylphosphorsäure.

Bis-p-chlorphenylthiophosphorsäurechlorid $C_{12}H_8O_2Cl_3SP = (ClC_6H_4.O)_2.PSCl$. *B.* Durch Einwirkung von $PSCl_3$ auf p-Chlorphenol in alkalischer Lösung, neben Tris-p-chlorphenylthiophosphat (A., HILDEBRANDT, *B.* **31**, 1109). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 92°.

Bis-p-chlorphenylthiophosphorsäureamid $C_{12}H_{10}O_2NCl_2SP = (ClC_6H_4.O)_2PS.NH_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser (A., H., *B.* **31**, 1109).

Tris-p-chlorphenylthiophosphat $C_{18}H_{12}O_3Cl_3SP = (ClC_6H_4.O)_3.PS$. *B.* Durch Einwirkung von $PSCl_3$ auf p-Chlorphenol in alkalischer Lösung (A., H., *B.* **31**, 1108). — Tafeln aus viel Alkohol. Schmelzp.: 113—114°. Ziemlich leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Tris-p-chlorphenylselenophosphat $C_{18}H_{12}O_3Cl_3SeP = (ClC_6H_4.O)_3PSe$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von Tris-p-chlorphenol-O-Phosphin (S. 369) mit Selen (Michaelis, Kähne, *B.* **31**, 1055). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 88°. Sehr beständig.

Aethyl-p-Chlorphenylcarbonat $C_9H_9O_3Cl = ClC_6H_4.O.CO.O.C_2H_5$. Flüssig. Kp_{30}: 135—145°. D^0: 1,1726. $n_D^{15,7}$: 1,51700 (Morel, *Bl.* [3] **21**, 821).

Phenyl-p-Chlorphenylcarbonat $C_{13}H_9O_3Cl = ClC_6H_4.O.CO.O.C_6H_5$. Schmelzp.: 92° (M., *Bl.* [3] **21**, 825).

Phenylcarbamidsäure-p-Chlorphenylester $C_{13}H_{10}O_2NCl = Cl.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Chlorphenolnatrium und Isocyanphenylchlorid (S. 169) (Hantzsch, Mai, *B.* **28**, 979). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 138°.

Bis-p-chlorphenylcarbonat $C_{13}H_8O_3Cl_2 = (ClC_6H_4.O)_2CO$. *B.* In eine mit Chlor gefüllte Flasche wird eine Lösung von Diphenylcarbonat (S. 361) in CS_2 gegeben, dann etwas Jod zugefügt und nach Absorption des Chlors nochmals Chlor nachgefüllt (Barral, *C. r.* **126**, 908). Aus p-Chlorphenolnatrium (2 Mol.-Gew.) und Phosgen (1 Mol.-Gew.) in Benzol bei 130—180° (v. Heyden Nachf., D.R.P. 81 375; *Frdl.* **IV**, 1117). — Nadeln. Schmelzp.: 142° (B.); 154° (v. H. Nf.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in siedendem Alkohol. Giebt bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Monochlorphenol (B.).

Methylphosphinsäure-Bis-p-chlorphenylester $C_{13}H_{11}O_3Cl_2P = CH_3.PO(O.C_6H_4Cl)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge auf Methyl-Tris-p-chlorphenolphosphoniumjodid (S. 369) (Michaelis, Kähne, *B.* **31**, 1053). — Flüssig. Kp_{20}: ca. 245°.

* **p-Chlorphenoxyessigsäure** $C_8H_7O_3Cl = ClC_6H_4.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 670*). *B.* Aus Phenoxyessigsäure (S. 362) und SO_2Cl_2 (Peratoner, *G.* **28** I, 239). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 150—151°. Wird durch Salzsäure bei 150° zu p-Chlorphenol gespalten.

* **Dichlorphenol** $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2.OH$ (*S. 670*). a) * ***2,6-Dichlorphenol*** (*S. 670*). *B.* Aus der 3,5-Dichlor-p-Oxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1536) durch Kalk (Tarugi, *G.* **30** II, 490). Bei der Chlorirung von p-Oxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1523) in Gegenwart von mehr als 3 KOH (T.). — Liefert als Kaliumsalz mit CO_2 bei 140° Dichlor-p-Oxybenzoësäure.

b) * ***2,4-Dichlorphenol*** (*S. 670*). *B.* Bei der Chlorirung von Salicylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1488) in Gegenwart von mehr als 3 KOH (T., *G.* **30** II, 488). — $K = 31 \times 10^{-7}$ bei 25° (Hantzsch, *B.* **32**, 3066). Das Kaliumsalz liefert mit CO_2 bei 140° 3,5-Dichlorsalicylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1504) (T.).

* **Methyläther** $C_7H_6OCl_2 = CH_3.O.C_6H_3Cl_2$ (*S. 670*). *B.* Aus 4-Chlor-2-Aminophenol-Methyläther (S. 415) nach Sandmeyer (Reverdin, Eckhard, *B.* **32**, 2624).

2,4-Dichlorphen-α-oxypropionsäure $C_9H_8O_3Cl_2 = Cl_2C_6H_3.O.CH(CH_3).CO_2H$. Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 117—118° (Bischoff, *B.* **33**, 1604). — Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = C_9H_7Cl_2O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{12}: 173—176° (B., *B.* **33**, 1604).

2,4-Dichlorphen-α-Oxyisobuttersäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3Cl_2 = Cl_2C_6H_3.O.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp_{10}: ca. 165° (B., *B.* **33**, 1604).

c) ***2,5-Dichlorphenol.*** **Methyläther** $C_7H_6OCl_2 = CH_3.O.C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus diazotirtem 5-Chlor-2-Aminophenol-Methyläther (S. 416) durch Kupferchlorür (Reverdin, Eckhard, *B.* **32**, 2625). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 24°. Flüchtig mit Wasserdampf.

* **Trichlorphenol** $C_6H_3OCl_3 = C_6H_2Cl_3.OH$ (*S. 670—671*). a) * ***2,4,6-Trichlorphenol*** (*S. 670—671*). *B.* Bei der Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol, neben anderen Producten (Scholl, Nörr, *B.* **33**, 726). — $K = 100 \times 10^{-7}$ bei 25° (Hantzsch, *B.* **32**, 3066). Beim Kochen mit PCl_3 und darauf folgendem Erhitzen mit PCl_5 auf 200—300° entstehen 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol (S. 25) und das Chlorid $(C_6H_2OCl_3)_2POCl$ (?).

Verbindung mit p-Nitrosodimethylanilin (vgl. S. 150) $2C_6H_3OCl_3 + C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$. Kaffeebraune Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 90—91° (Edeleanu, Enescu, *Bulet.* **4**, 15).

* **Methyläther** $C_7H_5OCl_3 = CH_3.O.C_6H_2Cl_3$ (*S. 670*). *B.* Entsteht neben Bis-Dichloranisylstibintrichlorid durch 6-stdg. Einleiten bei 0° von Chlor in die Lösung von 1 Thl. Trianisylstibin (Hptw. Bd. IV, S. 1695) in 15 Thln. Chloroform (Löloff, *B.* **30**, 2840). — Sublimirt bei Zimmertemperatur.

Bis-2,4,6-trichlorphenylphosphorsäure $C_{12}H_5O_4Cl_6P = (C_6H_2Cl_3O)_2.PO.OH$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Kochen von 50 g 2,4,6-Trichlorphenol mit 250 g PCl_3 und darauf folgendes Erhitzen des Products mit 50 g PCl_5 auf 200—300° (ZAHARIA, *Bulet.* **4**, 131; *C.* **1896** I, 100)). — Schmelzp.: 230°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, sehr wenig in Aether und kochendem Wasser. Wird von Salzsäure bei 150° nur theilweise in H_3PO_4 und Trichlorphenol gespalten. — $NH_4.\bar{A}$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Niederschlag. Nadeln aus heissem Wasser.

Methylester $C_{13}H_7O_4Cl_6P = C_{12}H_4O_4Cl_6P(CH_3)$. Schmelzp.: 132—133° (Z.).

2,4,6-Trichlorphenoxyessigsäure $C_8H_5O_3Cl_3 = Cl_3C_6H_2.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1605). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 177°. Schwer löslich in Wasser, Ligroïn und kaltem Benzol.

Aethylester $C_{10}H_9O_3Cl_3 = C_8H_4Cl_3O_3(C_2H_5)$. *B.* Aus Trichlorphenolnatrium und siedendem Chloressigsäureester (B., *B.* **33**, 1605). — Nadelbüschel aus Alkohol. Schmelzpunkt: 41°. Kp_8: 180°. In organischen Mitteln löslich.

* **Pentachlorphenol** $C_6Cl_5.OH$ (*S. 671—672*). *B.* Ester des Pentachlorphenols entstehen bei 5—10 Minuten langem Erwärmen von Hexachlorcyclohexadiënon (Hptw. Bd. III, S. 112) mit Säurechloriden, $AlCl_3$ und CS_2 (BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 340). — *Darst.* In 1 kg Phenol wird so lange Chlor eingeleitet, bis die Gewichtsvermehrung der Bildung von Trichlorphenol entspricht. Dann fügt man 30—40 g trockenes Eisenchlorid hinzu und leitet unter allmählichem Erhitzen auf 130—140° im Oelbade so lange Chlor ein, bis die Gewichtsvermehrung der Bildung von Pentachlorphenol entspricht. Das Reactionsproduct wird in dem doppelten Gewicht Petroleumäther gelöst, der Verdampfungsrückstand der Petroleumätherlösung in Natronlauge aufgenommen, die alkalische Lösung zur Entfernung von gewissen Verunreinigungen mit 2—3 % Natriumdioxyd behandelt und dann gefällt. Das Pentachlorphenol wird endlich aus Benzol umkrystallisirt (B., JAMBON, *Bl* [3] **23**, 822). — Aus Benzol monoklin. Schmelzp.: 190—191°. D^{22}: 1,978 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 369). — Salze: JAMBON, *Bl.* [3] **23**, 825. — $NH_4.C_6OCl_5 + 2H_2O$. Leicht zersetzliche Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Li.\bar{A} + 2H_2O$. Weisse Nadeln. Löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K.\bar{A} + H_2O$. Prismen. — $Mg.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Hg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Amorphes, gelbes Pulver. — $Pb.\bar{A}_2$. Weisses, amorphes Pulver. — $Co.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Violette Nadeln. — $Ni.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Grüne Nadeln. Löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorphes, rothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Anilinsalz $C_6Cl_5.OH.C_6H_7N$. Schmelzpunkt: 87—88°.

* **Phosphat, Pentachlorphenylphosphorsäure** $C_6H_2O_4Cl_5P = C_6Cl_5.O.PO(OH)_2$ (*S. 672, Z. 10 v. o.*). *B.* Auch aus Hexachlorcyclohexadiënon (Hptw. Bd. III, S. 112) durch Erhitzen mit PCl_5 und Behandeln des Products mit Wasser (BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 418). — Hält $1H_2O$ (B.).

S. 672, Z. 13 v. o. statt: „972“ lies: „927“.

* **Acetat** $C_8H_3O_2Cl_5 = C_2H_3O_2.C_6Cl_5$ (*S. 672, Z. 7 v. o.*). *B.* Aus Hexachlorcyclohexadiënon (Hptw. Bd. III, S. 112) mit Acetylchlorid, $AlCl_3$ und CS_2 (B., *Bl.* [3] **13**, 342). — Monoklin (OFFRET, *Z. Kr.* **29**, 680).

Propionat $C_9H_5O_2Cl_5 = C_3H_5O_2.C_6Cl_5$. *B.* Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 78,5°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol (B., *Bl.* [3] **13**, 342).

Butyrat $C_{10}H_7O_2Cl_5 = C_4H_7O_2.C_6Cl_5$. Nadeln. Schmelzp.: 59—62° (B.).

Pentachlorphenylkohlensäuremethylester, Methyl-Pentachlorphenylcarbonat $C_8H_3O_3Cl_5 = C_6Cl_5.O.CO.OCH_3$. *B.* Man behandelt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Pentachlorphenol und 1 Mol.-Gew. Natron in Methylalkohol mit einer Lösung von $COCl_2$ in Toluol (B., *C. r.* **131**, 681; *Bl.* [3] **23**, 814, 818). — Nadeln. Schmelzp.: 137°.

Aethyl-Pentachlorphenylcarbonat $C_9H_5O_3Cl_5 = C_6Cl_5.O.CO.O.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 66° (B., *C. r.* **131**, 681).

Propyl-Pentachlorphenylcarbonat $C_{10}H_7O_3Cl_5 = C_6Cl_5.O.CO.O.C_3H_7$. Krystalle. Schmelzp.: 57° (B., *C. r.* **131**, 681).

Isopropyl-Pentachlorphenylcarbonat $C_{10}H_7O_3Cl_5 = C_6Cl_5.O.CO.O.C_3H_7$. Krystalle. Schmelzp.: 58° (B., *C. r.* **131**, 681).

Butyl-Pentachlorphenylcarbonat $C_{11}H_9O_3Cl_5 = C_6Cl_5.O.CO.O.C_4H_9$. Prismen. Schmelzp.: 59° (B., *C. r.* **131**, 681).

Isobutyl-Pentachlorphenylcarbonat $C_{11}H_9O_3Cl_5 = C_6Cl_5.O.CO.O.C_4H_9$. Prismen. Schmelzp.: 58° (B., *C. r.* **131**, 681).

Isoamyl-Pentachlorphenylcarbonat $C_{12}H_{11}O_3Cl_5 = C_6Cl_5.O.CO.O.C_5H_{11}$. Nadeln. Schmelzp.: 54° (B., *C. r.* **131**, 681).

Allyl-Pentachlorphenylcarbonat $C_{10}H_5O_3Cl_5 = C_6Cl_5.O.CO.O.C_3H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 57° (B., *C. r.* **131**, 681).

Bis-Pentachlorphenylcarbonat $C_{13}O_3Cl_{10} = CO_3(C_6Cl_5)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 30 g Hexachlorcyclohexadiënon (Hptw. Bd. III, S. 112) mit 80 g CS_2 und 13,3 g $AlCl_3$ (B., *Bl.* [3] **13**, 347). — Krystalle. Schmelzp.: 265—268°. Unzersetzt flüchtig. Kaum löslich in Alkohol und Ligroïn, schwer in Benzol.

*Hexachlorcyclohexadiënon, Hexachlorphenol C_6OCl_6 (*S. 672, Z. 16 v. o.*). *Isomeres Hexachlorcyclohexadiënon s. Hptw. Bd. III, S. 112!*

*Bromphenol $C_6H_5OBr = C_6H_4Br.OH$ (*S. 672—673*). a) ***o-Bromphenol*** (*S. 672*). *B.* Aus o-Bromphenetol (s. u.) durch Einwirkung von Salzsäure bei 180—190° (Hodurek, *B.* **30**, 479). {. . . . . beim Bromiren von Phenol (Hübner, Brenken, ...}; Meldola, Streatfield, *Soc.* **73**, 681). — *Darst.* Man ersetzt im o-Aminophenol (S. 385) durch Diazotiren u. s. w. die NH_2-Gruppe durch Brom (Meld., S.). Durch Einleiten von Bromdampf in auf 150—180° erhitztes Phenol (Merck, D.R.P. 76597; *Frdl.* **III**, 846). — Beim Nitriren in Eisessig (nicht über 22°) entstehen 2-Brom-4-Nitrophenol und 2-Brom-6-Nitrophenol (S. 384) (Meld., St., *Soc.* **73**, 685).

*Methyläther, o-Bromanisol $C_7H_7OBr = CH_3.O.C_6H_4Br$ (*S. 672*). Kp: 217,5° bis 218° (Grande, *G.* **27** II, 68). Mit Salpetersäure und Essigsäure entsteht 2-Brom-4-Nitrophenol-Methyläther (S. 384).

*Aethyläther, o-Bromphenetol $C_8H_9OBr = C_2H_5.O.C_6H_4Br$ (*S. 672*). *B.* Aus 2-Brom-4-Aminophenol-Aethyläther (Hptw. Bd. II, S. 728) durch Austausch von NH_2 gegen Wasserstoff (Hodurek, *B.* **30**, 479). — Kp: 222—226°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht mit Salzsäure auf 180—190° erhitzt theilweise in o-Bromphenol über.

o-Bromphenoxyessigsäure $C_8H_7O_3Br = C_6H_4Br.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Kochen von 30 g o-Bromphenol und 40 g Natrium, gelöst in Alkohol, mit 22,3 g Monochloressigester (Auwers, Haymann, *B.* **27**, 2799). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 142,5—143°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig.

Aethylester $C_{10}H_{11}O_3Br = C_8H_6BrO_3.C_2H_5$. Kp: 160—170° (A., H.).

Amid $C_8H_8O_2NBr = C_8H_6BrO_2.NH_2$ (A., H.). Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 151°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

c) ****p-Bromphenol*** (*S. 672*). *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von Phenol mit Bromcyan auf 130°, neben Blausäure und etwas Bromammonium (Scholl, Nörr, *B.* **33**, 1555). Beim Bromiren von Phenol in CS_2 (Hantzsch, Mai, *B.* **28**, 978). — Bildet mit SO_2Cl_2 bei gewöhnlicher Temperatur p-Chlorphenol (S. 369) (Peratoner, Vitale, *G.* **28** I, 216). Beim Nitriren in Eisessig in der Kälte entsteht 4-Brom-2-Nitrophenol neben wenig 2-Brom-4,6-Dinitrophenol (S. 384) (Meldola, Streatfield, *Soc.* **73**, 683).

Verbindung mit Succinimid (vgl. Spl. Bd. I, S. 770) $C_6H_5OBr + C_4H_5O_2N$. Krystalle. Schmelzp: 74—78° (van Breukeleveen, *R.*, **19**, 33).

*Methyläther, p-Bromanisol $C_7H_7OBr = CH_3.O.C_6H_4Br$ (*S. 672*). *B.* Beim Erwärmen von p-Brombenzoldiazoniumsalzen mit Methylalkohol (Cameron, *Am.* **20**, 244). Durch Einwirkung von Bromcyan und $AlCl_3$ auf Anisol (S. 354), neben Anisnitril (Scholl, Nörr, *B.* **33**, 1056). — Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: 9—10° (Reverdin, *B.* **29**, 2598). Mit Salpetersäure und Essigsäure entsteht 4-Brom-2-Nitrophenol-Methyläther (S. 384). Einwirkung von Salpetersäure für sich: R., Düring, *B.* **32**, 161 Anm.

*Aethyläther, p-Bromphenetol $C_8H_9OBr = C_2H_5.O.C_6H_4Br$ (*S. 672*). *B.* Durch Bromiren von Phenetol (S. 354) in CS_2-Lösung (Michaelis, *B.* **27**, 258). Beim Kochen von Diazobenzolperbromid (Hptw. Bd. IV, S. 1517) mit Alkohol (neben Brombenzol) (Saunders, *Am.* **13**, 489). — *Darst.* Aus diazotirtem p-Phenetidin (S. 397) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (R., D., *B.* **32**, 160). — Schmelzp.: +4° (S.). Kp: 227—233° (M.). Durch Salpetersäure (D: 1,485) bei —10° entsteht neben anderen Producten 2-Brom-4-Nitrophenol-Methyläther (S. 384).

Phenyl-p-Bromphenylcarbonat $C_{13}H_9O_3Br = C_6H_5.O.CO.O.C_6H_4Br$. *B.* Entsteht neben Anilin beim Erhitzen von Phenyliminokohlensäure-Phenyl-p-Bromphenylester (S. 373) mit rauchender Salzsäure (Hantzsch, Mai, *B.* **28**, 982). — Schmelzp.: 101°.

*Bis-p-bromphenylcarbonat $C_{13}H_8O_3Br_2 = CO(O.C_6H_4Br)_2$ (*S. 673, Z. 5 v. o.*). *B.* Entsteht neben Anilin beim Erhitzen von Phenyliminokohlensäure-Bis-p Bromphenylester (S. 373) mit rauchender Salzsäure (H., M., *B.* **28**, 979). — Schmelzp.: 171° (H., M.).

Phenylcarbamidsäure-p-Bromphenylester $C_{13}H_{10}O_2NBr = C_6H_5.NH.CO.O.C_6H_4Br$. *B.* Beim Erwärmen von Phenyliminochlorkohlensäure-p-Bromphenylester (s. u.) mit verdünntem Alkohol (H., M., *B.* **28**, 981). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 144°.

Imino-Bis-p-bromphenylcarbonat $C_{13}H_9O_2NBr_2 = NH:C(O.C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus

2 Mol.-Gew. p-Bromphenol, Natronlauge und CNBr (Spl. Bd. I, S. 800) (H., M., *B.* **28**, 2469). — Schmelzp.: 129°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Phenyliminokohlensäure-Phenyl-p-Bromphenylester $C_{19}H_{14}O_2NBr = C_6H_5.N:C(O.C_6H_5).O.C_6H_4Br$. *B.* Aus Phenyliminochlorkohlensäurephenylester (S. 362) und p-Bromphenolnatrium (H., M., *B.* **28**, 981). Aus Phenyliminochlorkohlensäure-p-Bromphenylester (s. u.) und Phenolnatrium (H., M.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 83°. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in Anilin und Bis-p-Bromphenylcarbonat (s. o.).

Phenyliminokohlensäure-Bis-p-Bromphenylester $C_{19}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_5.N:C(O.C_6H_4Br)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.-Gew.) p-Bromphenolnatrium, gelöst in absolutem Aether, mit (1 Mol.-Gew.) Isocyanphenylchlorid (S. 169) (H., M., *B.* **28**, 978). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Bis-p-Bromphenylcarbonat (S. 372) und Anilin.

Phenyliminochlorkohlensäure-p-Bromphenylester $C_{13}H_9ONClBr = C_6H_5.N:CCl.O.C_6H_4Br$. *B.* Aus $C_6H_5N:CCl_2$ (S. 169) und p-Bromphenolnatrium (H., M., *B.* **28**, 981). — Schmelzp.: 45°. Kp_{23}: 227° unter geringer Zersetzung. Beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol entsteht Phenylcarbamidsäure-p-Bromphenylester (s. o.). Ammoniak + Aether erzeugt p-Bromdiphenylisoharnstoff (s. u.). Mit Piperidin entsteht p-Bromdiphenylpiperidylisoharnstoff (Hptw. Bd. IV, S. 13).

p-Bromdiphenylisoharnstoff $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5.N:C(NH_2).O.C_6H_4Br$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer mit Ammoniak gesättigten ätherischen Lösung von Phenyliminochlorkohlensäure-p-Bromphenylester (s. o.) (H., M., *B.* **28**, 983). — Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 142°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Phenoxyessigsäure-p-Bromphenylester $C_{14}H_{11}O_3Br = C_6H_5.O.CH_2.CO_2.C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Bromphenol und Phenoxyessigsäurechlorid (S. 362) (VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 988). — Weisser, krystallinischer Körper aus Chloroform. Schmelzp.: 98°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird von siedender Sodalösung verseift.

p-Bromphenoxyessigsäurephenylester $C_{14}H_{11}O_3Br = BrC_6H_4.O.CH_2.CO_2.C_6H_5$. *B.* Man lässt p-Bromphenoxacetylchlorid (s. u.) unter Verdünnung mit Phosphoroxychlorid auf Phenol einwirken (V., *C.* **1898** I, 988). Man lässt Brom (41 g) in eine Lösung von Phenoxyessigsäure-Phenylester (60 g) (S. 362) in CS_2 (220 g) unter Kühlung eintropfen (V.). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 73°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird in der Hitze durch Sodalösung verseift. Phenylhydrazin giebt in alkoholischer Lösung p-Bromphenoxacetylphenylhydrazid (Schmelzp.: 174°).

p-Bromphenoxacetylchlorid $C_8H_6O_2ClBr = BrC_6H_4.O.CH_2.COCl$. *B.* Man erwärmt 160 g p-Bromphenoxyessigsäure (Hptw. Bd. II. S. 673) mit 145 g Phosphorpentachlorid und destillirt das Reactionsproduct unter vermindertem Druck (V., *C.* **1898** I, 988). — Lebhaft rauchende Flüssigkeit von stark reizendem Geruch. Kp_{760}: 259°. Erstarrt in der Kälte zu einer butterartigen Masse, die gegen 42° schmilzt. Zersetzt sich heftig mit Wasser und feuchter Luft.

Dibromdiphenoxyessigsäure $C_{14}H_{10}O_4Br_2 = (C_6H_4Br.O)_2CH.CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln einer wässerigen Bromlösung in Diphenoxyessigsäure (S. 364), gelöst in Eisessig (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2797). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 151°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol. — $Ag.C_{14}H_9O_4Br_2$. Pulver.

Saurer Camphersäureester (vgl. Spl. Bd. I, S. 341) **des p-Bromphenols** $C_{16}H_{19}O_4Br = CO_2H.C_8H_{14}.CO.O.C_6H_4Br$. Nadeln aus Chloroform + Petroleumäther. Schmelzp.: 111° (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 668; WELLCOME, D.R.P. 111207; *C.* **1900** II, 550).

Dibromphenol** $C_6H_4OBr_2 = C_6H_3Br_2.OH$ (*S. 673—674*). a) ***2,4-Dibromphenol (*S. 673*). ***Methyläther** $C_7H_6OBr_2 = CH_3.O.C_6H_3Br_2$ (*S. 673*). *B.* Aus o- oder p-Jodanisol (S. 374—375) und Brom (HIRTZ, *B.* **29**, 1410).

Saurer Camphersäureester (vgl. Spl. Bd. I, S. 341) $C_{16}H_{18}O_4Br_2 = CO_2H.C_8H_{14}.CO.O.C_6H_3Br_2$. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in warmem Chloroform (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 668; WELLCOME, D.R.P. 111207; *C.* **1900** II, 550).

Tribromphenol** $C_6H_3OBr_3 = C_6H_2Br_3.OH$ (*S. 674*). a) ***2,4,6-Tribromphenol (*S. 674*). *B.* Neben anderen Producten durch Einwirkung von überschüssigem Bromwasser auf Saligenin (Hptw. Bd. II, S. 1108) bei 20—30° (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 132, 141). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 96° (FELS, *Z. Kr.* **32**, 405); 93—94° (A., B.). Giebt in Eisessig mittels grossen Ueberschusses von Brom Bromanil (Hptw. Bd. III, S. 337). Durch Einwirkung von Aethylnitrit in conc. alkoholischer Lösung entsteht 4,6-Dibrom-2 Nitrophenol (S. 384) (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 373). — Wismuthsalz. Gelbes, in Wasser unlösliches Pulver; dient als Darmantisepticum (v. HEYDEN Nachflg., D.R.P. 78889; *Frdl.* **III**, 861).

Verbindung mit p-Nitrosodimethylanilin $2C_6H_3OBr_3 + C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$. Blauviolette, metallglänzende Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 89—90° (EDELEANU, ENESCU, *Bulet.* **4**, 17).

S. 674, Z. 35 v. o. statt: „$C_6H_2Br.O.C_2H_5$“ lies: „$C_6H_2Br_3.O.C_2H_5$.“.

2,4,6-Tribromphenoxyessigsäure $C_8H_5O_3Br_3 = Br_3C_6H_2.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1605). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Aether.

Aethylester $C_{10}H_9O_3Br_3 = C_8H_4Br_3O_3(C_2H_5)$. *B.* Durch siedenden Chloressigester aus Tribromphenolnatrium (B., *B.* **33**, 1605). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Amid $C_8H_6O_2NBr_3 = Br_3C_6H_2.O.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Tribromphenolkalium und Chloracetamid (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 108342; *C.* **1900 I**, 1177). — Geruchlose, bitter schmeckende Krystalle. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in heissem Alkohol.

***Tetrabromcyclohexadiënon, Tribromphenolbrom** $C_6H_2OBr_4$ (*S. 674—675*). Constitution: $OC<^{CBr:CH}_{CBr:CH}>CBr_2$ (THIELE, EICHWEDE, *B.* **33**, 673). *B.* Aus einer wässerigen Lösung des Saligenins (Hptw. Bd. II, S. 1108) mittels Brom bei 50—60° (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 133, 140). Schmelzp.: 131°. Giebt beim Kochen mit Eisessig neben Bromanil (Hptw. Bd. III, S. 337) Tribromphenol (A., B.). Durch Erwärmen der Eisessiglösung mit Bleiacetat entsteht 2,6-Dibromchinon (Hptw. Bd. III, S. 336). Bei der Einwirkung von Semicarbazid wird Tribromphenol erhalten (TH., E.).

***Pentabromphenol** $C_6Br_5.OH$ (*S. 675*). *B.* Durch Einwirkung von Brom, welches 1% Aluminium gelöst enthält, auf Phenol (BODROUX, *C. r.* **126**, 1283). Beim Eintragen von p-Tert.-Butylphenol (Hptw. Bd. II, S. 765) in ein Gemisch von 120 g Brom mit 1,2 g Aluminium (B., *C. r.* **127**, 186). Durch Einwirkung feuchten Broms auf Tetrabrom-p-Kresol (Spl. zu Bd. II, S. 745) bei gewöhnlicher Temperatur (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **32**, 3596). — Monokline Prismen (FELS, *Z. Kr.* **32**, 369).

S. 675, Z. 23 v. o. statt: „1500“ lies: „1509“.

Acetat $C_8H_3O_2Br_5 = C_6Br_5.O.C_2H_3O$. *B.* Aus Pentabromphenol durch ½-stdg. Kochen mit der doppelten Menge Acetanhydrid (AU., AN., *B.* **32**, 3597). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 196—197°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

***Hexabromphenol, Pentabromphenolbrom** C_6OBr_6 (*S. 675*). Aus Chloroform rhombische Körner. Schmelzp.: 128—129° (FELS, *Z. Kr.* **32**, 406).

Jodphenol** $C_6H_5OJ = C_6H_4J.OH$ (*S. 676*). a) ****o-Jodphenol (*S. 676*). **Methyläther, o-Jodanisol** $C_7H_7OJ = CH_3.O.C_6H_4J$. *B.* Zu einer Lösung von 30 g o-Anisidin (S. 385) in einer Mischung von 150 g conc. Salzsäure und 450 g Wasser giebt man unter Kühlung mit Eiswasser so lange 20%ige $NaNO_2$-Lösung, bis freie, salpetrige Säure nachweisbar ist; dann fügt man unter Kühlung 75 g Jodkalium, gelöst in 150 g Wasser, hinzu, lässt einige Stunden stehen und erwärmt dann bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung (JANNASCH, HINTERSKIRCH, *B.* **31**, 1710. — Oel. Kp_{730}: 239—240°. D^{20}: 1,8 (REVERDIN, *B.* **29**, 997). Kp: 237—238. D: 1,445 (J., KÖLITZ, *B.* **31**, 1745). Leicht löslich in Essigsäure und Alkohol, sehr leicht in Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol. Liefert beim Eintropfen in rauchende Salpetersäure 2,4-Dinitroanisol (S. 380). Brom erzeugt 2,4-Dibromphenolmethyläther (S. 373). Brom in Chloroform giebt 4-Brom-2-Jodanisol (S. 375).

Chlorid, o-Methoxyphenyljodidchlorid $C_7H_7OCl_2J = CH_3.O.C_6H_4.JCl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine $CHCl_3$-Lösung von o-Jodanisol unter Kühlung mit Eiswasser (J., H., *B.* **31**, 1710). — Citronengelbe Kryställchen. Wandelt sich beim Aufbewahren, sowie beim Eintragen in Jodkaliumlösung in 5-Chlor-2-Jodanisol (S. 375) um.

o-Jodosoanisol $C_7H_7O_2J = CH_3.O.C_6H_4.JO$. *B.* Durch Verreiben von 1 g o-Methoxyphenyljodidchlorid (s. o.) mit einer Lösung von 0,5 g Natron in 4 g Wasser (J., H., *B.* **31**, 1713). — Weisse, körnige Masse. Wird von Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod zu Jodanisol reducirt.

o-Jodoanisol $C_7H_7O_3J = CH_3.O.C_6H_4.JO_2$. *B.* Beim Durchleiten von Wasserdampf durch mit Wasser verriebenes o-Jodosoanisol (s. o.), neben o-Jodanisol (J., H., *B.* **31**, 1714). — Weisse Nadeln aus Wasser.

Aethyläther des o-Jodphenols, o-Jodphenetol $C_8H_9OJ = C_2H_5.O.C_6H_4J$. $Kp_{735,5}$: 245° (R., *B.* **29**, 2596). — Löslich in Alkohol u. s. w.

Chlorid, o-Aethoxyphenyljodidchlorid $C_8H_9OCl_2J = C_2H_5.O.C_6H_4.JCl_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf o-Jodphenetol (J., NAPHTALI, *B.* **31**, 1714). — Gelb. Zersetzt sich bei 68°. Geht beim Aufbewahren unter Salzsäureentwickelung in 5-Chlor-2-Jodphenetol (S. 375) über.

b) * ***m-Jodphenol*** (*S. 676*). **Methyläther, m-Jodanisol** $C_7H_7OJ = CH_3.O.C_6H_4J$. Oel. Kp: 244—245° (corr.) (Hirtz, *B.* **29**, 1409). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Brom erzeugt x-Brom-3-Jodanisol (s. u.).

c) * ***p-Jodphenol*** (*S. 676*). **Methyläther, p-Jodanisol** $C_7H_7OJ = CH_3.O.C_6H_4J$. Schmelzp.: 51—52°. Kp_{726}: 237° (Reverdin, *B.* **29**, 1000). Mit Salpetersäure entstehen die Methyläther des 4-Jod-2-Nitrophenols und des 2-Jod-4-Nitrophenols (S. 385) und eine Verbindung vom Schmelzp.: 87°. Brom erzeugt 2,4-Dibromphenol-Methyläther (S. 373). Mit Brom und Chloroform entsteht 2-Brom-4-Jodanisol (s. u.).

Aethyläther, p-Jodphenetol $C_8H_9OJ = C_2H_5.O.C_6H_4J$. Krystalle. Schmelzp.: 129°. Kp_{729}: 249—250° (R., *B.* **29**, 2597). Sehr leicht löslich in Aether und Chloroform.

* Dijodphenol $C_6H_4OJ_2 = C_6H_3J_2.OH$ (*S. 676*). a) * ***2,4-Dijodphenol*** (*S. 676*). **Methyläther, 2,4-Dijodanisol** $C_7H_6OJ_2 = CH_3.O.C_6H_3J_2$. *B.* Aus 2-Jod-4-Aminophenol-Methyläther (Spl. zu Bd. II, S. 730) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (Reverdin, *B.* **29**, 999). Entsteht neben Monojodanisaldehyd durch Jodirung des Anisaldehyds (Hptw. Bd. III, S. 81) bei 160° in Gegenwart von Jodsäure (Seidel, *J. pr.* [2] **59**, 143). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 68—69° (R.); 65,5—66,5° (S.).

Aethyläther, 2,4-Dijodphenetol $C_8H_8OJ_2 = C_2H_5.O.C_6H_3J_2$. *B.* Aus 2-Jod-4-Aminophenol-Aethyläther (Spl. zu Bd. II, S. 730) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (R., *B.* **29**, 2597). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure und Benzol.

* Trijodphenol $C_6H_3OJ_3$ (*S. 676—677*). a) * ***2,4,6-Trijodphenol*** (*S. 676*) $C_6H_2J_3$. OH. *B.* Bei der Einwirkung von Natronlauge auf Dijodphenoljod (s. u.) (Bayer & Co., D.R.P. 52 828; *Frdl.* **II**, 507).

b) * ***Dijodphenoljod*** (*S. 677*). *B.* {. . . . (Messinger, Vortmann, ...)}; vgl. auch B. & Co, D.R.P. 52 828; *Frdl.* **II**, 507; Carowell, *B.* **27** Ref., 81.

5-Chlor-2-Jodanisol $C_7H_6OClJ = CH_3.O.C_6H_3ClJ$. *B.* Beim Aufbewahren von o-Methoxyphenyljodidchlorid (S. 374) oder beim Eintragen desselben in Jodkaliumlösung (Jannasch, Hinterskirch, *B.* **31**, 1711). — Farblose, tafelförmige Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 48°.

Chlorid $C_7H_6OCl_3J = CH_3.O.C_6H_3Cl.JCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisgekühlte $CHCl_3$-Lösung von 5-Chlor-2-Jodanisol (J., H., *B.* **31**, 1713). — Citronengelbe, durchsichtige Tafeln aus CS_2. Geht beim Liegen an der Luft allmählich wieder in 5-Chlor-2-Jodanisol über.

5-Chlor-2-Jodphenetol $C_8H_8OClJ = C_2H_5.O.C_6H_3ClJ$. *B.* Beim Aufbewahren von o-Aethoxyphenyljodidchlorid (S. 374) (J., Naphtali, *B.* **31**, 1715). — Gelbliches Oel. Kp: 273—278° unter schwacher Zersetzung.

Chlorid $C_8H_8OCl_3J = C_2H_5.O.C_6H_3Cl.JCl_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf 5-Chlor-2-Jodphenetol (J., N., *B.* **31**, 1715). — Chromgelbe, durchsichtige Prismen aus CS_2. Zersetzt sich bei 103°. An trockener Luft haltbar.

4-Brom-2-Jodanisol $C_7H_6OBrJ = CH_3.O.C_6H_3BrJ$. *B.* Analog dem 2-Brom-4-Jodanisol (s. u.) (Hirtz, *B.* **29**, 1410). — Tafeln. Schmelzp.: 68°.

x-Brom-3-Jodanisol $C_7H_6OBrJ = CH_3.O.C_6H_3BrJ$. *B.* Aus m-Jodanisol (s. o.) und Brom in Chloroform (H., *B.* **29**, 1410). — Oel. Kp: 163—164° (im Vacuum). Kp: 285—295° unter Zersetzung.

2-Brom-4-Jodanisol $C_7H_6OBrJ = CH_3.O.C_6H_3BrJ$. *B.* Aus p-Jodanisol (s. o.), gelöst in 5 Thln. Chloroform, und Brom, gelöst in 3 Thln. Chloroform (H., *B.* **29**, 1410). — Tafeln. Schmelzp.: 89°.

Chlorbromjodanisol $C_7H_5OClBrJ = CH_3.O.C_6H_2ClBrJ$. *B.* Durch Chloriren von Brom-3-Jodanisol (s. o.) (H., *B.* **29**, 1411). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 111—112°.

* Nitrosoderivate bezw. Chinonoxime (*S. 677—678*). Chinonoxime der o- und p-Reihe sind nach Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3101 nur in festem Zustande echte Oxime; in Lösungen und als Salze bilden sie gefärbte Säureionen, während die festen Verbindungen farblos sind.

Die Chinonoxime werden durch Stickstofftetroxyd in o-p-Dinitrophenole übergeführt (Oliveri, Tortorici, *G.* **28 I**, 305). Manche Chinonoxime addiren Halogen (O., T., *G.* **27 II**, 586).

* **p-Nitrosophenol, Chinonoxim** $C_6H_5O_2N = NO.C_6H_4.OH = HO.N:C_6H_4:O$ (*S. 677 bis 678*). *B.* Bei der Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol (S. 44), neben viel Azoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1334) und zahlreichen anderen Verbindungen (Bamberger, *B.* **33**, 1939, 1955). — Gelblich-weisse Nadeln aus Aceton + Benzol oder aus Wasser. Beginnt, in ein auf 115° vorgewärmtes Bad getaucht, sich bei ca. 124° zu zersetzen und schäumt bei ca. 144° auf. Löslich in Aether und Aceton mit hellgrüner

Farbe. Liefert eine grüne, wässerige Lösung, welche bei 25° K = 0,000033 zeigt (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3105; vgl. auch: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 727. Die Lösung der Alkalisalze ist völlig neutral, in conc. Zustand rothbraun; wird beim Verdünnen grünlich (F., H., *B.* **32**, 3105). Molekulare Verbrennungswärme (const. Vol.): 715.5 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 515). Scheint Chlor und Brom zu addiren; die Additionsproducte sind aber sehr unbeständig (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 574). Bei der Einwirkung von SO_2 oder Bisulfiten entstehen p-Aminophenolsulfosäuren (GEIGY & Co., D.R.P. 71368; *Frdl.* **III**, 57). Nitrosophenol giebt mit Natriumthiosulfatlösung unter Bildung eines fast farblosen Zwischenproducts einen schwarzen Farbstoff (The Clayton Aniline Co., D.R.P. 106 030; *C.* **1900** I, 700). Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: Soc. St. Denis, VIDAL, D.R.P. 90 369; *Frdl.* **IV**, 1051). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren, z. B. 50%iger Schwefelsäure, entsteht ein substantiver, brauner Farbstoff (The Clayton Aniline Co., D.R.P. 106 036; *C.* **1900** I, 701). Mit Aethyl-β-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 601) und Salzsäure in Alkohol entsteht salzsaures ms-Aethylrosindon (Hptw. Bd. IV, S. 1055). Bei der Einwirkung von Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) entsteht p-Dioxy-Glyoxim-N-Phenyläther (Spl. zu Bd. II, S. 736) und Chinonoximmethyläther (s. u.). Die gleichen Producte entstehen bei Einwirkung von CH_3J in Gegenwart von Kalilauge (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **31**, 296). Die Einwirkung von Diazobenzol führt zu Nitrosooxybiphenyl und Nitrosooxydiphenylbenzol neben harzigen Producten (BORSCHE, *A.* **312**, 211; *B.* **32**, 2935). — *$Na.C_6H_4O_2N + 2^1/_2 H_2O$. Wird bei 100° wasserfrei und dunkel; nimmt an der Luft wieder Wasser auf (F., H.). — $K.C_6H_4O_2N + 1 H_2O$. Grün; wird bei 100° wasserfrei und braun (F., H.).

***Chinonoximmethyläther** $C_7H_7O_2N = O:C_6H_4:N.OCH_3$ (*S. 678, Z. 20 v. o.*). *B.* Bei der Einwirkung von Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) oder von $CH_3J + KOH$ auf Nitrosophenol (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **31**, 299).

Die im Hptw. Bd. II, S. 678, S. 25—28 v. o. als Polymerer Methyläther aufgeführte Verbindung ist als p-Dioxyglyoxim-N-Phenyläther (vgl. Spl. zu Bd. II, S. 736) erkannt worden (v. P., S., *B.* **31**, 297).

Benzolsulfonsäure-p-Nitrosophenylester $C_{12}H_9O_4NS = C_6H_5.SO_3(C_6H_4ON)$. *B.* Aus p-Nitrosophenol, Benzolsulfochlorid (S. 69) und Natronlauge (BÖRNSTEIN, *B.* **29**, 1484). Entsteht neben anderen Körpern aus p-Nitrosodimethylanilin (S. 150) und Benzolsulfochlorid in Benzol (B.). — Nädelchen oder Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Halogennitrosophenole *siehe Chlorchinonoxim, Dichlorchinonoxim, Dibromchinonoxim u. s. w. Hptw. Bd. III, S. 332 ff. u. Spl. dazu.*

***Nitrophenol** $C_6H_5O_3N = NO_2.C_6H_4.OH$ (*S. 678—683*). a) ***o-Nitrophenol** (*S. 678 bis 681*). *B.* Durch Einwirkung von Luft auf in Aether suspendirtes Dinatrium-Phenylhydroxylamin (S. 242) (SCHMIDT, *B.* **32**, 2917). Bei der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf 2-Nitrophenol 4-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 837) (BAYER & Co., D.R.P. 43515; *Frdl.* **I**, 463). Man vertheilt die Mischung von 100 g fein gepulvertem Kali mit 20 ccm Nitrobenzol (S 47) auf drei Reagensgläser und erwärmt langsam auf 70° (Ausbeute: 5 g o-Nitrophenol, während 11 ccm Nitrobenzol zurückgewonnen werden) (WOHL, *B.* **32**, 3487). — Aenderung des Schmelzpunktes durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 665; HEIDWEILLER, *W.* **64**, 728. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 300; GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **8** II, 61. Verhalten als kryoskopisches Lösungsmittel (molekulare Depression: 74,37): AMPOLA, RIMATORI, *R. A. L.* [5] **6** II, 31. Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106. Molekulare Verbrennungswärme: 688,2 cal. (MATIGNON, DELIGNY, *Bl.* [3] **13**, 1047). $K = 60 \times 10^{-7}$ bei 0°, 83×10^{-7} bei 35° (HANTZSCH, *B.* **32**, 3066). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **23**, 295. o-Nitrophenol liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser o-Aminophenol (S. 385). Ueber die Kuppelungsfähigkeit mit Diazoverbindungen vgl.: TÄUBER, D.R.P. 61571; *Frdl.* **III**, 797. — *$Na.C_6H_4O_3N$ wird in trocknem oder gelöstem Zustande von CO_2 fast völlig zerlegt (MONNET, BENDA, *Bl.* [3] **19**, 690). Reagirt schwierig mit α-Bromfettsäureestern (BISCHOFF, *B.* **33**, 1592). — $C_6H_4(NO_2)O.AlCl_2$. Rothe, mikroskopische Krystalle, erhalten aus o-Nitrophenol und $AlCl_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1182). Unlöslich in CCl_4 und Ligroïn, schwer löslich in CS_2. Wasser scheidet o-Nitrophenol ab.

S. 679, Z. 21 v. o. statt: „Fittig" lies: „Fittica".

*Methyläther, **o-Nitroanisol** $C_7H_7O_3N = CH_3.O.C_6H_4.NO_2$ (*S. 679*). Bei der Reduction mit Sn + HCl entsteht neben o-Anisidin (S. 385) 5-Chlor-2-Aminophenol-Methyläther (S. 416) (REVERDIN, ECKHARD, *B.* **32**, 2624).

o-Nitrophenacetol $C_9H_9O_4N = (NO_2)C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Man übergiesst vollkommen trockenes o-Nitrophenolkalium mit soviel Aceton, dass ein gleichmässig dünner

Brei entsteht, giesst das $2^1/_2$-fache der theoretischen Menge Chloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) hinzu und erhitzt zunächst auf 90°, dann noch $1^1/_2$ Stunden auf 115—120° (STÖRMER, BROCKERHOF, *B.* **30**, 1634; D.R.P. 97242; *C.* **1898** II, 525). — Fast farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 69°. Leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Giebt mit $SnCl_2$ + HCl in der Kälte reducirt Methylbenzoparoxazin (Spl. zu Bd. IV, S. 223). Bei der Reduction mit Zinn und rauchender Salzsäure entstehen 2-Methylphenmorpholin (S. 387) und 2-Methyl-5-Chlorphenmorpholin (S. 416) (STÖRMER, FRANKE, *B.* **31**, 753, 756). — Bisulfitverbindung. Glänzende Schüppchen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

Oxim $C_9H_{10}O_4N_2 = (NO_2)C_6H_4.O.CH_2.C(:NOH).CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Wasser (ST., BR., *B.* **30**, 1635).

Semicarbazon $C_{10}H_{12}O_4N_4 = (NO_2)C_6H_4.O.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$. Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 178° (ST., BR., *B.* **30**, 1635).

Phenyl-o-Nitrophenyläther $C_{12}H_9O_3N = C_6H_5.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Analog dem Phenyl-p-Nitrophenyläther (S. 379) (HÄUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **29**, 1447). Bei 4-stdg. Kochen von 2 g Kalium, gelöst in 20 g Phenol, mit 10 g o-Bromnitrobenzol (S. 51) (ULLMANN, *B.* **29**, 1880). — Hellgelbes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Kp_{45}: gegen 205°. Kp_{60}: 235°. D^{15}: 1,258. Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

2,2'-Dinitrodiphenyläther $C_{12}H_8O_5N_2 = (NO_2.C_6H_4)_2O$. *B.* Aus o-Chlornitrobenzol (S. 50) und o-Nitrophenolkalium bei 240° (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **29**, 2084; **30**, 738 Anm.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 114,5°. Löslich in ca. 150 Thln. Alkohol von 20° und in 3,8 Thln. siedendem Alkohol.

Aethylschwefelsäure-o-Nitrophenylester $C_8H_9O_6NS = C_2H_5.O.SO_2.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Aethylschwefelsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 332) und o-Nitrophenol (BAYER & Co., D.R.P. 75456; *Frdl.* **IV**, 1112). — Oel. Kp: 268°.

Isobuttersäure-o-Nitrophenylester $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3)_2CH.CO.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Kochen von o-Nitrophenolnatrium mit Isobutyrylchlorid (Hptw. Bd. I, S. 459) (BISCHOFF, *B.* **33**, 1596). — Gelbes, ziemlich dünnflüssiges Oel. Kp_9: 163—164°.

***Aethyl-o-Nitrophenylcarbonat** $C_9H_9O_5N = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.NO_2$ (*S. 680*). Kp_{21}: 176—178° (MAC COY, *Am.* **21**, 121). Giebt nur bei sehr vorsichtiger Reduction o-Aminophenyl-Aethylcarbonat (S. 389), sonst o-Oxyphenylurethan (S. 389) (RANSOM, *Am.* **23**, 43; *B.* **31**, 1055, 1268).

***o-Nitrophenoxyessigsäure** $C_8H_7O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 680—681*). *Darst.* Aus ihrem Aethylester (s. u.) durch conc. Alkali oder 70%ige Schwefelsäure (KYM, *J. pr.* [2] **55**, 123).

***Aethylester** $C_{10}H_{11}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 681*). *B.* In quantitativer Ausbeute aus trockenem o-Nitrophenolnatrium und Chloressigester (Spl. Bd. I, S. 168) bei 180° (K., *J. pr.* [2] **55**, 122). — Hellgelbe Nadeln. Schmezp.: 46—47°.

o-Nitrophen-α-oxypropionsäure $C_9H_9O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1593). — Schwach gelbe Nadeln aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 157—159°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{11}H_{13}O_5N = C_9H_8NO_5(C_2H_5)$. *B.* Aus o-Nitrophenolnatrium und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) bei 160° (B., *B.* **33**, 1593). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 48°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Durch Salzsäure und Zinkstaub entsteht 2-Keto-3-Methylphenmorpholin (S. 392).

o-Nitrophen-α-oxybuttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Schwach gelbliche Blättchen aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 99—101° (B., *B.* **33**, 1594). Leicht löslich in organischen Mitteln und heissem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{15}O_5N = C_{10}H_{10}NO_5(C_2H_5)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 40°. Leicht löslich in organischen Mitteln (B., *B.* **33**, 1594). Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht neben einem chlorfreien Product (Schmelzp.: 86—96°) hauptsächlich Chlorphenäthylmorpholon (Spl. zu Bd. II, S. 727).

o(?)-Nitrophenoxyisobuttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Aus α-Phenoxyisobuttersäure (S. 363) durch rothe rauchende Salpetersäure und Behandeln des öligen Rohproductes mit Aether und Ligroïn bei stärkster Winterkälte, oder durch partielle Oxydation desselben mit Permanganat (B., *B.* **33**, 935). — Hellgelbe Nadelaggregate aus Benzol durch Ligroïn. Schmelzp.: 85—87°.

o-Nitrophen-α-oxyisovaleriansäureäthylester $C_{13}H_{17}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. Dickes Oel. Kp_8: 198—208° (B., *B.* **33**, 1595). Bei der Verseifung entsteht eine ölige Säure, aus der in geringer Menge Krystalle vom Schmelzp.: 83—85° isolirt wurden.

Benzolsulfonsäure-o-Nitrophenylester $C_{12}H_9O_5NS = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_4.NO$ Schmelzp.: 75° (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543).

b) **m-Nitrophenol* (*S. 681*). Hexagonale (?) Säulen. Schmelzp.: 93°. D^{19}: 1,827 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 374). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 300; GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **8** II, 61. Das Natriumsalz reagirt mit α-Bromfettsäureestern leichter als die o- und p-Verbindung (BISCHOFF, *B.* **33**, 1597). Es wird in wässeriger Lösung von CO_2 leicht unter Bildung von freiem m-Nitrophenol zerlegt (MONNET, BENDA, *Bl.* [3] **19**, 692).

S. 681, Z. 26 v. o. statt: „B. 2" lies: „R. 2".

*Methyläther $C_7H_7O_3N = CH_3.O.C_6H_4.NO_2$ (*S. 681*). *B.* Aus 5-Nitro-2-Aminophenol-Methyläther (Spl. zu Bd. II, S. 731) durch Elimination der Amidogruppe (Fabr. de Thann et Mulhouse, D.R.P. 98637; *C.* **1898** II, 951). — Schmelzp.: 37—38°.

m-Nitrophen-α-oxypropionsäure $C_9H_9O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1598). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 107—110°. Löslich in Wasser und Ligroïn.

Aethylester $C_{11}H_{13}O_5N = C_9H_8NO_5(C_2H_5)$. *B.* Aus m-Nitrophenolnatrium und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) bei 160° (B., *B.* **33**, 1598). — Stechend riechendes Oel. Kp_7: 187°. Kp_{769}: 295—296° unter geringer Zersetzung.

m-Nitrophen-α-oxybuttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Gelbliche Nadeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 94,5—95,5° (B., *B.* **33**, 1598).

Aethylester $C_{12}H_{15}O_5N = C_{10}H_{10}NO_5(C_2H_5)$. Oel. Kp_5: 184,5° unter theilweiser Zersetzung (B., *B.* **33**, 1598).

m-Nitrophen-α-oxyisobuttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Gelbe, prismatische Nadeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 97,7—98° (B., *B.* **33**, 1599).

Aethylester $C_{12}H_{15}O_5N = C_{10}H_{10}NO_5(C_2H_5)$. Oel. Kp_5: 175,8° (B., *B.* **33**, 1598).

m-Nitrophen-α-oxyisovaleriansäure $C_{11}H_{13}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Farblose Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 82° (B., *B.* **33**, 1599). Schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{13}H_{17}O_5N = C_{11}H_{12}NO_5(C_2H_5)$. Oel. $Kp_{7,5}$: 187° (B., *B.* **33**, 1599).

Saurer Camphersäureester (vgl. Spl. Bd. I, S. 341) des m-Nitrophenols $C_{16}H_{19}O_6N = CO_2H.C_8H_{14}.CO.O.C_6H_4.NO_2$. Schmelzp.: ca. 115°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroleumäther (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 667; vgl. WELLCOME, D.R.P. 111207; *C.* **1900** II, 550).

Benzolsulfonsäure-m-Nitrophenylester $C_{12}H_9O_5NS = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_4.NO_2$. Schmelzp.: 72—73° (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543).

c) **p-Nitrophenol* (*S. 681—683*). *B.* Aus Nitromalonaldehyd (Spl. Bd. I, S. 486) und Aceton in alkalischer Lösung (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 109; *B.* **28**, 2598). — *Darst.* Durch Verseifung von 2-Nitrotoluolsulfosäure(4)-p-Nitrophenylester (S. 380) mit heisser Natronlauge (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 91314; *Frdl.* **IV**, 40). — Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 300; GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **8** II, 61. Molekulare Verbrennungswärme: 689, 1 cal. (MATIGNON, DELIGNY, *Bl.* [3] **13**, 1047). $K = 51 \times 10^{-7}$ bei 0°, $= 152 \times 10^{-7}$ bei 35° (HANTZSCH, *B.* **32**, 3066). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **24**, 88. p-Nitrophenol liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser p-Aminophenol (S. 397). Bei der Elektrolyse der Lösung in Schwefelsäure entsteht p-Aminophenolsulfonsäure. Unter der Einwirkung von Alkalisulfid bei Gegenwart eines Kupfersalzes entsteht ein grüner, substantiver Farbstoff (LEPETIT, DOLLFUS & GANSSER, D.R.P. 101577; *C.* **1899** I, 1091). Verwendung als Indicator: SPIEGEL, *B.* **33**, 2641. — $*Na.C_6H_4O_3N + 4H_2O$. *Darst.* Aus den Lösungen von Nitrophenol und von NaOH in Alkohol von 96%. Wird bei 120° wasserfrei und roth. Setzt sich mit α-Bromfettsäureestern leichter um als die o-Verbindung (BISCHOFF, *B.* **33**, 1599). Wird von CO_2 in wässeriger Lösung in das *saure Salz $C_6H_4(NO_2)(O.Na)$, $C_6H_4(NO_2)(OH) + 2H_2O$ übergeführt. Bei der Einwirkung von CO_2 auf die wässerige Lösung des letzteren entsteht freies p-Nitrophenol (MONNET, BENDA, *Bl.* [3] **19**, 690). Löslichkeit der beiden *Hydrate des Natriumsalzes in Wasser u. s. w.: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **17**, 154. — $C_6H_4(NO_2).O.AlCl_2$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 99—100° (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1183). Unlöslich in CS_2, CCl_4 und Ligroïn.

*Methyläther $C_7H_7O_3N = CH_3.O.C_6H_4.NO_2$ (*S. 682*). *B.* Aus 4-Nitro-2-Aminophenol-Methyläther (Hptw. Bd. II, S. 731) durch Elimination der Aminogruppe (Fabr. de THANN et MULHOUSE, D.R.P. 98637; *C.* **1898** II, 951).

*Aethyläther $C_8H_9O_3N = C_2H_5.O.C_6H_4.NO_2$ (*S. 682*). *Darst.* Durch Erhitzen von 2-Nitrotoluolsulfonsäure(4)-p-Nitrophenylester (S. 380) mit Alkalialkoholat (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 95965; *C.* **1898** I, 1223).

p-Nitrophenacetol $C_9H_9O_4N = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. völlig trocknes p-Nitrophenolkalium ca. 3 Stunden lang mit 6 Mol.-Gew. Chloraceton (Spl. Bd. I. S. 502) nicht ganz bis zum Sieden des letzteren (STÖRMER, BROCKERHOF, *B.* **30**, 1633). — Gelbliche Blättchen aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich

in Aether und $CHCl_3$, schwer in kaltem Alkohol und Wasser, löslich in Alkali mit gelber Farbe. Bleibt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure im Wesentlichen unverändert. — Bisulfitverbindung. Weisses, krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser.

Oxim $C_9H_{10}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 119°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol (ST., BR., *B.* **30**, 1634).

Semicarbazon $C_{10}H_{12}O_4N_4 = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$. Krystallinisches Pulver aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 216° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether (ST., BR., *B.* **30**, 1633).

* **p-Nitrophenoläthylenäther** $C_{14}H_{12}O_6N_2 = C_2H_4(O.C_6H_4.NO_2)_2$ (*S. 682*). Bräunliche Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 147° (KINZEL, *Ar.* **236**, 259).

Phenyl-p-Nitrophenyläther $C_{12}H_9O_3N = C_6H_5.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 1 Thl. p-Chlornitrobenzol (S. 50) und 2 Thln. Phenolkalium, gelöst in 2 Thln. Phenol (HÄUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **29**, 1446). — Tafeln. Schmelzp.: 61°. Kp: gegen 320°. Leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn.

o-Nitrophenyl-p-Nitrophenyläther, 2,4'-Dinitrodiphenyläther $C_{12}H_8O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus p-Chlornitrobenzol (S. 50) und o-Nitrophenolkalium (S. 376) bei 240° (H., BAUER, *B.* **29**, 2083; **30**, 738 Anm.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 103,5°. Löslich in ca. 210 Thln. Alkohol von 17,5° und in 5,5 Thln. siedendem Alkohol.

p-p'-Dinitrodiphenyläther $C_{12}H_8O_5N_2 = (NO_2.C_6H_4)_2O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 656 und Spl. Bd. II, S. 357.*

Aethyl-p-Nitrophenylcarbonat, $C_9H_9O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitrophenolkalium und Chlorameisensäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 167) (RANSOM, *B.* **31**, 1064; *Am.* **23**, 47). Durch Nitrirung von Aethylphenylcarbonat (S. 361) (R.). — Weisse Nadeln aus Aether, Ligroïn oder Alkohol. Schmelzp.: 67—68°.

* **p-Nitrophenoxyessigsäure** $C_8H_7O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 683*). *Darst.* Durch Verseifen ihres Aethylesters (s. u.) (KYM, *J. pr.* [2] **55**, 114). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 183—184°.

Methylester $C_9H_9O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 100—101° (FUCHS, D.R.P. 96492; *C.* **1898** I, 1252).

Aethylester $C_{10}H_{11}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Trocknes Nitrophenolnatrium und Chloressigester (Spl. Bd. I, S. 168) werden im Oelbade auf 180° 5 Stunden erhitzt (K., *J. pr.* [2] **55**, 113). — Blassgelbe, glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 75—76° (K.: 73—74° (F., D.R.P. 96492; *C.* **1898** I, 1252). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Wird durch wässerige Natronlauge auf dem Wasserbade verseift.

Propylester $C_{11}H_{13}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.C_3H_7$. Schmelzp.: 75—76° (F., D.R.P. 96492; *C.* **1898** I, 1252).

Amid $C_8H_8O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus der p-Nitrophenoxyessigsäure durch Schütteln mit conc. wässerigem Ammoniak (F., D.R.P. 96492; *C.* **1898** I, 1252). Aus p-Nitrophenolkalium und Chloracetamid (Spl. Bd. I, S. 701) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 108342; *C.* **1900** I, 1177). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 154—156° (A.-G.); 156—158° (F.). Geruchlos. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol.

Anilid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen der Säure mit Anilin unter Rückfluss (KYM, *J. pr.* [2] **55**, 115). — Blassgelbe Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 170—171°. Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Wird durch Zinn und Salzsäure zum Anilid der Aminosäure (S. 407) reducirt.

p-Nitrophen-α-Oxypropionsäure $C_9H_9O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1601). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 142,5—143°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Aether.

Aethylester $C_{11}H_{13}O_5N = C_9H_8NO_5(C_2H_5)$. *B.* Aus p-Nitrophenolnatrium und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) bei 160° (B., *B.* **33**, 1600). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 59—61,5°. Kp_4: 195,5°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

p-Nitrophen-α-Oxybuttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 116° (B., *B.* **33**, 1601).

Aethylester $C_{12}H_{15}O_5N = C_{10}H_{10}NO_5(C_2H_5)$. Hellgelbes Oel. Kp_{18}: 207—208° (B., *B.* **33**, 1601).

p-Nitrophen-α-Oxyisobuttersäure $C_{10}H_{11}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Prismen aus Wasser (B., *B.* **33**, 1601).

Aethylester $C_{12}H_{15}O_5N = C_{10}H_{10}NO_5(C_2H_5)$. Oel. Kp_{13}: 190° (B., *B.* **33**, 1601).

p-Nitrophen-α-Oxyisovaleriansäure $C_{11}H_{13}O_5N = NO_2.C_6H_4.O.CH(CO_2H).CH(CH_3)_2$. Blättchen aus Wasser mit etwas Alkohol. Schmelzp.: 134—135° (B., *B.* **33**, 1602).

Aethylester $C_{13}H_{17}O_5N = C_{11}H_{12}NO_5(C_2H_5)$. Oel. Kp_{10}: ca. 200° (B., *B.* **33**, 1601).

* **Benzolsulfonsäure-p-Nitrophenylester** $C_{12}H_9O_5NS = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_4.NO_2$ (*S. 683*). Schmelzp.: 79—85° (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543).

m-Nitrobenzolsulfonsäure-p-Nitrophenylester $C_{12}H_8O_7N_2S = NO_2.C_6H_4.SO_2.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Nitrirung des Benzolsulfonsäurephenylesters (Hptw. Bd. II, S. 668) GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 91314, *Frdl.* **IV**, 40). — Schmelzp.: 132—133°. Wird von Alkalien leicht in m-Nitrobenzolsulfosäure (S. 74) und p-Nitrophenol zerlegt.

4-Nitrotoluolsulfonsäure(2)-p-Nitrophenylester $C_{13}H_{10}O_7N_2S = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Nitriren des o-Toluolsulfosäurephenylesters (S. 367) (G., M. et C., D.R.P. 91314; *Frdl.* **IV**, 41). — Schmelzp.: 195°.

2-Nitrotoluolsulfonsäure(4)-p-Nitrophenylester $C_{13}H_{10}O_7N_2S = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf p-Toluolsulfonsäurephenylester (Hptw. Bd. II, S. 668) (G., M. et C., D.R.P. 91314; *Frdl.* **IV**, 40). — Schmelzp.: 115°. Wird durch Verseifung mit Natronlauge in p-Nitrophenol und 2-Nitrotoluolsulfonsäure(4) (S. 80) gespalten.

* **Dinitrophenol** $C_6H_4O_5N_2 = C_6H_3(NO_2)_2.OH$ (*S. 683—686*). b) * ***2,4-Dinitrophenol*** (*S. 684—685*). *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) und Acetamid (Spl. Bd. I, S. 698) in Gegenwart von Natriumacetat auf 160° (KYM, *B.* **32**, 3540). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Nitrophenol (S. 378) (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2857 Anm.). Aus Nitrosophenol (S. 375) und N_2O_4 (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **28** I, 306). — Aus Aceton kurze, rhombische Prismen. Schmelzp.: 114—115°. D^{24}: 1,683 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 381). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKY, *Ph. Ch.* **27**, 597. Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff (VIDAL, D.R.P. 98437; *C.* **1898** II, 912). — $OH.C_6H_3(NO_2)_2.NH_3 + xH_2O$. Bronzefarbige, lange Nadeln. Schmelzp.: gegen 220° unter theilweiser Sublimation (DIEPOLDER, *B.* **29**, 1757).

* **Methyläther, 2,4-Dinitroanisol** $C_7H_6O_5N_2 = CH_3.O.C_6H_3(NO_2)_2$ (*S. 684*). *B.* Durch Eintropfen von 2-Jodanisol (S. 374) in rauchende Salpetersäure (JANNASCH, HINTERSKIRCH, *B.* **31**, 1710). — *Darst.* Man erwärmt 40 g Anisol mit 40 ccm Schwefelsäure kurze Zeit, bis eine Probe der Lösung sich klar in Wasser löst, kühlt dann ab und giesst in ein Gemisch aus 40 ccm Schwefelsäure und 40 ccm rauchender Salpetersäure unter Vermeidung von Erwärmung. Nach 2 Stunden wird gelinde erwärmt und in kaltes Wasser gegossen (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1330).

S. 684, Z. 6 v. u. statt: „28 Thln." lies: „2,8 Thln.".
S. 684, Z. 5 v. u. statt: „Gelbe" lies: „Weisse".

Benzolsulfonsäure-Dinitrophenylester $C_{12}H_8O_7N_2S = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_3(NO_2)_2$. Schmelzp: 118° (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543).

Acetoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_9H_9O_5N_3 = CH_3.C(CH_3):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Acetoxim (Spl. Bd. I, S. 546), 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) und Natriumäthylat (WERNER, *B.* **27**, 1656). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 90°.

* **Metapurpursäure (Nitrosonitrooxybenzonitril?)** $C_7H_3O_4N_3 = (NO)(NO_2)(HO)C_6H_2.CN$? (*S. 685*). — ***Kaliumsalz** $K.C_7H_2O_4N_3 + 2H_2O(?)$. *Darst.*: BORSCHE, *B.* **33**, 2720. Dunkelrothe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Aceton, schmilzt oberhalb 250° und verpufft dann unter Feuererscheinung. Die blaustichigrothe Eisessiglösung färbt sich bald schmutzigbraun, die gelblichrothe, wässerige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt unter Entwickelung von Stickstoffoxyden und Bildung von Dinitrooxybenzonitril (Spl. zu Bd. II, S. 1543). Beim Eintragen in Salpetersäure der D: 1,25 bildet sich Dinitrooxybenzonitril.

f) * ***3,5-m-Dinitrophenol*** (*S. 686*). *B.* Entsteht, neben 3,5-Tetranitroazoxybenzol, beim Kochen von 1,3,5-Trinitrobenzol (S. 49) mit verdünnter Sodalösung (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 153).

Aethyläther $C_8H_8O_5N_2 = C_6H_3N_2O_5.C_2H_5$. Nadeln (L. DE B., *R.* **13**, 153) (aus Chloroform). Schmelzp.: 97° (HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 443).

* **Trinitrophenol** $C_6H_3O_7N_3 = C_6H_2(NO_2)_3.OH$ (*S. 686—693*). a) * ***2,4,6-Trinitrophenol, Pikrinsäure*** (*S. 686—692*). *B.* Bei der Einwirkung von Salpeter auf Phenol-2,4,6-Trisulfonsäure (ARCHE, EISENMANN, D.R.P. 51321; *Frdl.* **II**, 218). — *Darst.* aus roher Carbolsäure vgl.: DE LOM DE BERG, D.R.P. 51603; *Frdl.* **II**, 219); aus nitrirten Phenol-Sulfonsäuren und -Disulfonsäuren: KOHLER, D.R.P. 67074; *Frdl.* **III**, 804. — Dünne hemimorphe Tafeln aus Alkohol und aus Aether. D^{19}: 1,767 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 385). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKY, *Ph. Ch.* **27**, 595). Kryoskopisches und ebullioskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 275, 324. Die Lösungen der Pikrinsäure in nicht dissociirenden Solventien, z. B. Ligroïn, sind farblos (MARCKWALD, *B.* 33, 1128). Leicht und farblos löslich in flüssiger SO_2 (WALDEN, *B.* **32**, 2864). Ab-

sorptionsspectrum in alkoholischer Lösung: SPRING, *R.* **16**, 1. Pikrinsäure verhält sich beim Titriren mit Phenolphtaleïn, Poirrierblau und Helianthin wie eine einbasische Säure (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 36). Das Natriumsalz reagirt nicht mit Brompropionsäureester (BISCHOFF, *B.* **33**, 1606). Wie KCN erzeugt auch $Zn(CN)_2$ Isopurpursäure (S. 382) aus Pikrinsäure, nicht aber CuCN oder AgCN (VARET, *Bl.* [3] **5**, 482). Ueberführung in Farbstoffe durch Erhitzen mit aromatischen Aminen und ihren Chlorhydraten: BRAUNS, D.R.P. 84 293, 84 294; *Frdl.* **IV**, 449, 451. — Hg-Salz $Hg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Bildungswärme: V., *A. ch.* [7] **8**, 130.

*Pikrinsäure und aromatische Kohlenwasserstoffe (*S. 688*). Kryoskopisches Verhalten der Pikrate von Kohlenwasserstoffen und Basen in Acetophenonlösung: BRUNI, CARPENÉ, *G.* **28 I**, 71.

*Pikrinsaures Benzol $C_6H_2(NO_2)_3.OH.C_6H_6$ (*S. 688*). Schmelzp.: 84,3° (KURILOW, *Ph. Ch.* **23**, 676).

Pikrinsaures Diphenylbiphenylenäthan (vgl. S. 133) $C_{26}H_{18}.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 198° (KAUFMANN, *B.* **29**, 76).

Pikrate organischer Basen s. bei den einzelnen Basen.

Trinitrophenylnatriumsuperoxyd $C_6H_2(NO_2)_3.O.ONa$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Pikrylchlorid und Natriumsuperoxyd mit Wasser bis zur vollständigen Lösung (VOSWINKEL, D.R.P. 96 855; *C.* **1898** II, 160). — Luftbeständige, rothbraune, prismatische Krystalle (meist vierseitige, rhombische Prismen). Schmelzp.: 154°. Löst sich in Wasser zu einer neutralen, rothbraunen Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmack. 100 Thle. Wasser lösen 8,87 Thle. des Superoxydes bei 15,5°. In absolutem Alkohol ist es im Verhältniss von 1:40 löslich, fast unlöslich in Aether. Explosiv. Zersetzt sich schon bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes. Beim Ansäuern einer mässig conc. Lösung des Superoxydes mit Salzsäure scheidet sich sofort Pikrinsäure ab. Erhitzt man die Flüssigkeit, so tritt Chlorgeruch auf.

***Methyläther der Pikrinsäure, 2,4,6-Trinitroanisol** $C_7H_5O_7N_3 = CH_3.O.C_6H_2(NO_2)_3$ (*S. 691—692*). Kryoskopisches und ebullioskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 275, 398. Wird durch Zinn und Salzsäure (verdünnte) bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur zum Dichlorhydrat des Diaminodioxybenzolmethyläthers (Spl. zu Bd. II, S. 953) reducirt (KOHNER, *M.* **20**, 928).

Verbindung mit Baryumhydrat $[C_6H_2(NO_2)_3.O.CH_3]_2Ba(OH)_2.10H_2O$. *B.* Aus methylalkoholischer Lösung von Pikrylchlorid (S. 51) mit wässerigem Baryumhydrat (JACKSON, BOOS, *Am.* **20**, 453). — Rothe Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 110°.

Verbindung mit Natriummethylat $C_6H_2(NO_2)_3.O.CH_3(Na.O.CH_3)$. *B.* Aus conc. Lösung von Pikrylchlorid in Methylalkohol und Natriummethylat (J., B., *Am.* **20**, 447). — Scharlachrothe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol unter theilweiser Zersetzung in Trinitroanisol. Beim Stehen mit Benzylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur werden die beiden Methylgruppen durch Benzylgruppen ersetzt (J., GAZZOLO, *Am.* **23**, 394).

Verbindung mit Natriumacetessigester $C_6H_2(NO_2)_3.O.CH_3(CH_3.C_2HONa.CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Aus Trinitroanisol und alkoholfreiem Natriumacetessigester in Benzol (J., G., *Am.* **23**, 385). — Rothes, amorphes Pulver. Löslich in Wasser und Methylalkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Wird durch Säuren in die Componenten zerlegt.

Verbindung mit Natriummalonsäureester $C_6H_2(NO_2)_3.O.CH_3[CHNa(CO_2.C_2H_5)_2]_3$. *B.* Aus Trinitroanisol und Natriummalonsäureester in Benzollösung (J., G., *Am.* **23**, 387). — Braunes, amorphes Pulver. Schwach explosiv. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch verdünnte Salzsäure in die Componenten zerlegt.

***Aethyläther** $C_8H_7O_7N_3 = C_2H_5.O.C_6H_2(NO_2)_3$ (*S. 692*). Verbindung mit Natriumäthylat $C_6H_2(NO_2)_3.O.C_2H_5(NaO.C_2H_5)$. *B.* Entsteht beim Umkrystallisiren der entsprechenden Methylverbindung (s. o.) aus Aethylalkohol (J., Boos, *Am.* **20**, 449). — Scharlachrothe Nadeln. Giebt mit Säuren Pikrinsäureäthyläther.

Propyläther $C_9H_9O_7N_3 = C_3H_7.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Fast farblose Nadeln. Schmelzp.: 43°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln (J., B., *Am.* **20**, 451).

Verbindung mit Natriumpropylat $C_6H_2(NO_2)_3.O.C_3H_7(NaO.C_3H_7)$. *B.* Durch Vermischen einer Lösung von Pikrylchlorid (S. 51) in Benzol mit Natriumpropylat in Propylalkohol (Spl. Bd. I, S. 73) (J., B.). — Rothe Nadeln. Giebt mit Säuren Pikrinsäurepropyläther.

Isoamyläther $C_{11}H_{13}O_7N_3 = C_5H_{11}.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Fast farblose, hexagonale Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 68—69° (J., B., *Am.* **20**, 452).

Verbindung mit Natriumisoamylat $C_6H_2(NO_2)_3.O.C_5H_{11}(NaO.C_5H_{11})$. Orangeroth, amorph, zersetzlich (J., B.).

Pentanitrophenyläther $C_{12}H_5O_{11}N_5$. *B.* Durch Behandeln des Pikrinsäurephenyläthers oder des Pikrinsäurenitrophenyläthers (Hptw. Bd. II, S. 692) mit einem Gemisch von je 5 Thln. conc. Salpetersäure und Schwefelsäure (Chem. Fabr. Griesheim, D.R.P. 81970; *Frdl.* IV, 35). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton

* **Trinitrophenylacetat, Pikrylacetat** $C_8H_5O_8N_3 = (NO_2)_3C_6H_2.O.CO.CH_3$ (*S. 692*). Liefert bei der Einwirkung von Diazomethan Pyrazolindimethylenpikrylacetat und Trimethylenpikrylacetat (s. u.) (Heinke, *B.* **31**, 1400; v. Pechmann, *B.* **33**, 629).

Trimethylen-Pikrylacetat $C_{11}H_{11}O_8N_3 = (CH_2)_3(NO_2)_3C_6H_2.O.CO.CH_3$. *B.* Aus Pikrylacetat und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843), neben Pyrazolindimethylenpikrylacetat (s. u.) (v. Pechmann, *B.* **33**, 629; vgl.: H., *B.* **31**, 1395). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 140—141°. Leicht löslich. Verpufft beim Erhitzen, sowie beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich Hydroxylamin ab. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure.

Pyrazolindimethylen-Pikrylacetat $C_{11}H_{11}O_8N_5 =$ [Ring: $(NO_2.CH_2)$, H, H, CH, NO_2, NH, $(NO_2.CH_2)$, $O.CO.CH_3$; $\geq$N?] *B.* Aus Pikrylacetat und Diazomethan, neben Trimethylenpikrylacetat (s. o.) (v. P., *B.* **33**, 629; vgl.: H., *B.* **31**, 1395). — Hellgelbe, sechsseitige Prismen aus verdünntem Aceton. Schmelzp.: 144° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton, sehr wenig in Aether und Benzol. Verpufft beim Erhitzen oder Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure. Wird von conc. Salzsäure, sowie beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure in Pyrazoldimethylendinitrophenol (s. u.) übergeführt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Pyrazol-4,5-Dicarbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 544).

Pyrazoldimethylen-Dinitrophenol $C_9H_8O_5N_4 =$ [Ring: $(NO_2.CH_2)$, H, —CH, —NH, $(NO_2.CH_2)$, OH; $\geq$N?] *B.* Durch Erwärmen des Pyrazolindimethylenpikrylacetats (s. o.) mit alkoholischer Salzsäure (v. P., *B.* **33**, 630). — Prismen aus Essigsäure. Schmelzp.: 239,5°.

Trinitrophenoxyessigsäure $C_8H_5O_9N_3 = C_6H_2(NO_2)_3.O.CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_9O_9N_3 = C_8H_4N_3O_9.C_2H_5$. *B.* Man trägt (½ Mol.-Gew.) Pikrinsäure unter Kühlung in (1 Mol.-Gew.) Diazoessigester (Spl. Bd. I, S. 844) ein, setzt Alkohol und noch (etwas weniger als ½ Mol.-Gew.) Pikrinsäure hinzu und erwärmt (Buchner, *B.* **27**, 3250). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 102°. Wird von verdünnter Kalilauge schon in der Kälte bei längerem Stehen zersetzt. Mit N_2H_4 entsteht Trinitrophenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 657).

***Isopurpursäure** (*S. 692*). Auffassung als ein Dicyandinitrooxy-β-Phenylhydroxylamin $C_8H_3O_6N_5 = (CN)_2(NO_2)_2(HO)C_6.NH.OH$: Borsche, *B.* **33**, 2719, 2995. Auffassung als Dicyanpikraminsäure, 5-Oxy-6-Amino-2.4-Dinitroisophtalsäurenitril $C_8H_3O_5N_5 = (CN)_2^{1,3}(NO_2)_2^{2,4}C_6(OH)^5(NH_2)^6$: Nietzki, Petri, *B.* **33**, 1788). — *B.* Wie KCN wirkt auch $Zn(CN)_2$ auf Pikrinsäure, nicht aber CuCN oder AgCn (Varet, *Bl.* [3] **5**, 482). — *Darst.* 200 g feingepulverte Pikrinsäure werden in eine Lösung von 400 g Cyankalium in 1½ L. Wasser langsam eingerührt, sodass die Temperatur nicht über 35° steigt; nach Zugabe von 4 L. Wasser wird der Brei dann noch 4—5 Stunden lang bei 25—30° durchgerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 1½ L. heissem Wasser angerührt und gepresst (N., P., *B.* **33**, 1788). — Bei der Zerlegung des Kaliumsalzes mit Säuren entwickelt sich salpetrige Säure und es wird 1 Thl. der Isopurpursäure zu 5-Oxy-6-Diazo-2,4-Dinitroisophtalsäurenitril (s. u.) diazotirt.

5-Oxy-6-Diazo-2,4-Dinitroisophtalsäurenitril $C_8H_2O_6N_6 = (CN)_2(NO_2)_2C_6(OH).N_2.OH$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf in Eisessig suspendirtes isopurpursaures Kalium in Gegenwart von Nitrit und Lösen des sich ausscheidenden, sauren Kaliumsalzes in conc. Salpetersäure (N., P., *B.* **33**, 1789). — Hellgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wenig explosiv. Kuppelt nicht mit Aminen und Phenolen. Bei der Reduction mit $SnCl_2$ + verdünnter Salzsäure entsteht als Brei rother Nadeln eine in Alkalien mit blutrother Farbe, in indifferenten Solventien unlösliche Verbindung [wahrscheinlich ein Hydrazin $(HO)(NH_2)(NO_2)(CN)_2C_6.NH.NH_2$]; bei Anwendung von conc. Salzsäure entsteht dagegen 5-Oxy-3-Cyan-2,4,6-Triaminobenzamid (Spl. zu Bd. II, S. 1937). — Saures

Kaliumsalz $K.C_8HO_6N_6$. Goldgelbe Nadeln. Explodirt bei 216°. — Neutrales Kaliumsalz $K_2.C_8O_6N_6$. Bräunlichgelbe Prismen. Etwas weniger explosiv als das saure Salz. — Neutrales Baryumsalz $Ba.C_8O_6N_6 + H_2O$. Schwer löslich.

2,3,4,6-Tetranitrophenol $C_6H_2O_9N_4 = C_6H(NO_2)_4.(OH)$. *B.* Bei der Oxydation von Dichinoyltrioxim (Spl. zu Bd. II, S. 923) mit verdünnter Salpetersäure (NIETZKI, BLUMENTHAL, *B.* **30**, 184). — Goldgelbe Nadeln mit violettem Flächenschimmer aus Essigäther. Schmelzp.: 130° (zuweilen unter Explosion). Leicht löslich in Wasser, Eisessig und Essigäther, sehr wenig in Benzol und Ligroïn. Ist, ebenso wie seine Salze, sehr explosiv. Wird von freien Alkalihydraten und Carbonaten zersetzt. Färbt Wolle und Seide intensiv röthlichgelb. — $Na.C_6HO_9N_4$. Rothgelbe Nadeln. — Baryumsalz $(C_6HO_9N_4)_2Ba$. Gelbe Prismen. — $Ag.C_6HO_9N_4$. Sehr explosive, rothgelbe Kryställchen.

*Chlornitrophenol $C_6H_4O_3NCl = C_6H_3Cl(NO_2).OH$ (*S. 693–694*). a) ****4-Chlor-2-Nitrophenol*** (*S. 693*). **Methyläther** $C_7H_6O_3NCl = C_6H_3Cl(NO_2).O.CH_3$. *B.* Aus 1 Thl. p-Chloranisol (S. 369) und 1 Thl. rauchender Salpetersäure (D: 1,4) (REVERDIN, *B.* **29**, 2599). — Blättchen aus Benzol. Kurze Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 98,5°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol.

b) ****5-Chlor-2-Nitrophenol*** (*S. 693*). **5-Chlor-2-Nitrophenacetol** $C_9H_8O_4NCl = NO_2.C_6H_3Cl.O.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5 g 5-Chlor-2-Nitrophenolkalium mit 10 g Chloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) und 15 g trockenem Aceton auf 130—150° (STÖRMER, FRANKE, *B.* **31**, 758). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 86°. Liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung 2-Methyl-5-Chlorphenmorpholin (S. 416).

Semicarbazon $C_{10}H_{11}O_4N_4Cl = NO_2.C_6H_3Cl.O.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$. Leichtes, flockiges Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 195° (S., F., *B.* **31**, 758).

d) *Die imHptw. an dieser Stelle als 2-Chlor-3-Nitrophenol (?) aufgeführte Verbindung von Schlieper ist wahrscheinlich* ***6-Chlor-3-Nitrophenol*** (vgl.: MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1326).

6-Chlor-3-Nitrophenol. *B.* Aus dem entsprechenden 5-Nitro-2-Aminophenol (Hptw. Bd. II, S. 731) (M., W., W., *Soc.* **69**, 1326). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 118—119°.

Methyläther $C_7H_6O_3NCl = CH_3.O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *B.* Aus dem 5-Nitro-2-Aminophenol-Methyläther (Spl. zu Bd. II, S. 731) durch Kupferchlorür (REVERDIN, ECKHARD, *B.* **32**, 2625). — Gelbliche Nadeln aus Benzin. Schmelzp.: 83°. Flüchtig mit Wasserdampf.

Acetat $C_8H_6O_4NCl = C_6H_3Cl(NO_2).O..C_2H_3O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 83° bis 85° (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY).

e) ****2-Chlor-4-Nitrophenol*** (*S. 693–694*). *B.* Aus 4-Nitro-2-Aminophenol (Hptw. Bd. II, S. 731) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (M., W., W., *Soc.* **69**, 1328).

***Methyläther** $C_7H_6O_3NCl = CH_3.O.C_6H_3Cl(NO_2)$ (*S. 694*). *B.* Durch Auflösen von 1 Thl. o-Chloranisol (S. 369) in 1 Thl. rauchender Salpetersäure (D: 1,4) (REVERDIN, *B.* **29**, 2598; vgl.: {FISCHLI, *B.* **11**, 1463}; R., ECKHARD, *B.* **32**, 2622). — Schmelzp.: 95°.

***Aethyläther** $C_8H_8O_3NCl = C_2H_5.O.C_6H_3Cl(NO_2)$ (*S. 694*). *B.* Durch Nitrirung von o-Chlorphenol-Aethyläther (Hptw. Bd. II, S. 669) (R., DÜRING, *B.* **32**, 156). — Schmelzp.: 82°.

Acetat $C_8H_6O_4NCl = C_6H_3Cl(NO_2).O.C_2H_3O$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 63° (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1328).

f) ***4-Chlor-3-Nitrophenol.*** *B.* Aus 3-Nitro-4-Aminophenol (Hptw. Bd. II, S. 732) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (M., W., W., *Soc.* **69**, 1322). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 126—127°.

Aethyläther $C_8H_8O_3NCl = C_2H_5.O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *B.* Aus 3-Nitro-4-Aminophenol-Aethyläther (Spl. zu Bd. II, S. 732) durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 157). — Schwach gelbliche Nadeln. In allen Mitteln ausser Wasser leicht löslich.

*Chlordinitrophenol $C_6H_3O_5N_2Cl = C_6H_2Cl(NO_2)_2.OH$ (*S. 694–695*). b) ****4-Chlor-2,6-Dinitrophenol*** (*S. 694*). *B.* Als Nebenproduct bei der Nitrirung des p-Chlorphenetols (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 153) und des p-Chloranisols (S. 369) (R., ECKHARD, *B.* **32**, 2623) neben p-Chlor-o-Nitrophenetol bezw. p-Chlor-o-Nitroanisol. — Aus Alkohol monokline Tafeln. Schmelzp.: 81,5—82°. D^{22}: 1,74 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 382).

*Dichlornitrophenol $C_6H_3O_3NCl_2 = C_6H_2Cl_2(NO_2).OH$ (*S. 695–696*). a) ****4,6-Dichlor-2-Nitrophenol*** (*S. 695*). *B.* Bei der Chlorirung von o-Nitrophenol (S. 376) in Gegenwart von 3KOH (TARUGI, *G.* **30** II, 489). — Aus Aether monokline Prismen. D^{19}: 1,822 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 398).

c) ****2,6-Dichlor-4-Nitrophenol*** (*S. 695–696*). *B.* Durch Nitrirung von 2,6-Dichlorphenol (S. 370) (T., *G.* **30** II, 491). Durch Chlorirung von p-Nitrophenol (S. 378) in Gegenwart von 3KOH (T.).

*Bromnitrophenol $C_6H_4O_3NBr = C_6H_3Br(NO_2).OH$ (*S. 696—697*). a) ***4-Brom-2-Nitrophenol*** (*S. 696—697*). Wird durch rauchende Salpetersäure in 2-Brom-4,6-Dinitrophenol (s. u.) übergeführt (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **73**, 687).

*Methyläther $C_7H_6O_3NBr = CH_3.O.C_6H_3Br(NO_2)$ (*S. 696*). *B.* Beim Eintragen von 2 Thln. p-Bromanisol (S. 372) in ein Gemisch von 1 Thl. Essigsäure und 1 Thl. HNO_3 (D: 1,5) (REVERDIN, *B.* **29**, 2598).

*Aethyläther $C_8H_8O_3NBr = C_2H_5.O.C_6H_3Br(NO_2)$ (*S. 696—697*). *B.* Neben anderen Producten bei der Nitrirung von p-Bromphenetol (S. 372) (R., DÜRING, *B.* **32**, 160). — Schwefelgelbe Blättchen. Schmelzp.: 66° (?).

d) ***2-Brom-4-Nitrophenol*** (*S. 697*). *B.* Beim Nitriren von o-Bromphenol (S. 372) in Eisessig (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **73**, 685). — Schmelzp.: 112°.

*Methyläther $C_7H_6O_3NBr = CH_3.O.C_6H_3Br(NO_2)$ (*S. 697*). *B.* Beim Eintragen von 2 Thln. o-Bromanisol (S. 372) in ein Gemisch von 1 Thl. Essigsäure und 1 Thl. Salpetersäure (D: 1,5) (REVERDIN, *B.* **29**, 2598).

*Aethyläther $C_8H_8O_3NBr = C_2H_5.O.C_6H_3Br(NO_2)$ (*S. 697*). *B.* Durch Erhitzen von p-Nitrophenol-Aethyläther (S. 378) mit 2 Mol.-Gew. Brom auf 100° (PIUTTI, *B.* **30**, 1173). Aus p-Bromphenetol (S. 372) durch Nitrirung mit Salpetersäure (D: 1,485) bei —10° (unter Wanderung des Bromatoms) (R., DÜRING, *B.* **32**, 160) Durch Nitrirung von o-Bromphenetol (S. 372) (R., D.). — Schwefelgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 98°.

e) ***6-Brom-2-Nitrophenol.*** *B.* Entsteht beim Nitriren von o-Bromphenol (S. 372) in Eisessig neben 2-Brom-4-Nitrophenol (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **73**, 685). — Schwachgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 67—68°. — $K.C_6H_3O_3NBr + H_2O$. Rubinrothe Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Röthlichgelbe Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser. — Silbersalz. Ziemlich löslich in heissem Wasser.

Methyläther $C_7H_6O_3NBr = CH_3.O.C_6H_3Br(NO_2)$. Blättchen. Schmelzp.: 67° (M., S., *Soc.* **73**, 686).

*Bromdinitrophenol $C_6H_3O_5N_2Br = C_6H_2Br(NO_2)_2.OH$ (*S. 697—698*). a) ***2-Brom-4,6-Dinitrophenol*** (*S. 697*). *B.* Entsteht in kleiner Menge auch beim Nitriren von p-Bromphenol (S. 372) in Eisessig (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **73**, 683). Aus 4-Brom-2-Nitrophenol (s. o.) durch 2—3-stündige Einwirkung von rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (M., S., *Soc.* **73**, 687).

c) ***4-Brom-2,6-Dinitrophenol*** (*S. 698*). Methyläther $C_7H_5O_5N_2Br = CH_3.O.C_6H_2Br(NO_2)_2$. Strohfarbene Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 81 82° (M., S., *Soc.* **73**, 688).

*Dibromnitrophenol $C_6H_3O_3NBr_2 = C_6H_2Br_2(NO_2).OH$ (*S. 698—699*). a) ***4,6-Dibrom-2-Nitrophenol*** (*S. 698*). *B.* Aus Dibrom- und Tribrom-Phenol (S. 373) durch salpetrige Säure in Eisessig (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 565). Aus Tribromphenol (10 g) und Aethylnitrit (5 g) in conc. alkoholischer Lösung (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 373). Durch Einwirkung von Brom mit 1% Aluminium auf o-Nitrophenol (S. 376) (BODROUX, *C. r.* **126**, 1285). — Blassgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 117—118°.

S. 698, Z. 23 v. o. statt: „B. 137“ lies: „A. 137“.

d) ***2,6-Dibrom-4-Nitrophenol*** (*S. 698—699*). *B.* Durch Einwirkung von Brom mit 1% Aluminium auf p-Nitrophenol (S. 378) (B., *C. r.* **126**, 1285). — *Darst.* Man trägt die Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Nitrophenol in Eisessig unter Kühlung in die Lösung von 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig ein und erwärmt kurze Zeit auf 100° (MÖHLAU, UHLMANN, *A.* **289**, 94). — Farblose Prismen oder Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 141°.

f) ***2,4-Dibrom-x-Nitrophenol.*** Methyläther $C_7H_5O_3NBr_2 = CH_3.O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. *B.* Aus 2,4-Dibromphenol-Methyläther (S. 373) und kalter, rauchender Salpetersäure (HIRTZ, *B.* **29**, 1410). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 116—117°.

****Tribromnitrophenol*** $C_6H_2O_3NBr_3 = C_6HBr_3(NO_2).OH$ (*S. 699*). a) ***2,4,6-Tribrom-3-Nitrophenol*** (*S. 699*). *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Natriumäthylat in der Kälte auf 2,4,6-Tribrom-1,3-Dinitrobenzol (S. 52) (JACKSON, KOCH, *Am.* **21**, 526). — Schmelzp.: 90°.

b) ***2,5,6- oder 2,4,5-Tribrom-3-Nitrophenol.*** Aethyläther $C_8H_6O_3NBr_3 = C_2H_5.O.C_6HBr_3(NO_2)$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf 2,4,5-Tribrom-1,3-Dinitrobenzol (S. 52) (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **20**, 188). — Weisse Tafeln. Schmelzpunkt: 158°. Fast unlöslich in kaltem, löslich in heissem Alkohol.

*Jodnitrophenol $C_6H_4O_3NJ = C_6H_3J(NO_2).OH$ (*S. 700*). d) ***4-Jod-3-Nitrophenol*** (*S. 700*). Methyläther $C_7H_6O_3NJ = CH_3.O.C_6H_3J(NO_2)$. *B.* Aus 3-Nitro-4-Aminophenol-Methyläther (Hptw. Bd. II, S. 732) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (REVERDIN, *B.* **29**, 2595). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 62°.

*Aethyläther $C_8H_8O_3NJ = C_2H_5.O.C_6H_3J(NO_2)$ (*S. 700*). *B.* Aus 3-Nitro-4-Aminophenol-Aethyläther (S. 421) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (R., *B.* **29**, 2597).

e) ***2-Jod-4-Nitrophenol** (S. 700).* Methyläther $C_7H_6O_3NJ = CH_3.O.C_6H_3J(NO)_2$. *B.* Entsteht, neben einer Verbindung vom Schmelzp.: 63—64°, durch allmähliches Eintragen bei 0° von 4 Thln. o-Jodanisol (S. 374) in das Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure (D: 1,5) und 1 Thl. Essigsäure (R., *B.* **29**, 997). Entsteht neben 4-Jod-2(?)-Nitroanisol und einer Verbindung vom Schmelzp.: 87° bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 2 Thln. p-Jodanisol (S. 375) in 1 Thl. Salpetersäure (D: 1,5) (R., *B.* **29**, 1000). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 95—96°. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Aethyläther $C_8H_8O_3NJ = C_2H_5.O.C_6H_3J(NO_2)$. *B.* Beim Nitriren von o-Jodphenetol (S. 374) (R., *B.* **29**, 2596). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 96°.

f) ***4-Jod-2(?)-Nitrophenol.*** Methyläther $C_7H_6O_3NJ = CH_3.O.C_6H_3J(NO_2)$. *B.* Entsteht neben 2-Jod-4-Nitrophenolmethyläther (s. o.) bei allmählichem Eintragen von p-Jodanisol (S. 375) in Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung (R., *B.* **29**, 1003). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Alkohol und verdünnter Essigsäure, leichter als 2-Jod-4-Nitrophenolmethyläther.

g) ***2-Jod-x-Nitrophenol.*** Methyläther $C_7H_6O_3NJ = CH_3.O.C_6H_3J(NO_2)$. *B.* Aus Nitro-o-Diazoanisolhydrat (Spl. zu Bd. IV, S. 1547) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (MELDOLA, WECHSLER, *Soc.* **77**, 1173). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 115—116°.

*Dijodnitrophenol $C_6H_3O_3NJ_2 = C_6H_2J_2(NO_2).OH$ (*S. 700—701*). a) ***2-4-Dijod-6-Nitrophenol** (S. 700).* Aus Aceton monokline Prismen. Schmelzp.: 110°. $D^{20,5}$: 2,2415 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 400).

*Aminophenole (*S. 701—736*). *B.* Durch Reduction der Nitrophenole mit Zinkstaub und Wasser (BAMBERGER, *B.* **28**, 250).

Orthoaminophenole gehen durch Einwirkung von Chlor in Diketochloride $C_6Cl_{6-n}(CH_3)_nO_2$ über (ZINCKE, *A.* **296**, 135).

*Aminophenol $C_6H_7ON = C_6H_4(NH_2).OH$ (*S. 702—722*). a) ***2-o-Aminophenol** (S. 702—714).* *B.* Bei der Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol (S. 44), neben viel Azoxybenzol und zahlreichen anderen Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **33**, 1939). Bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin (S. 241), neben anderen Producten (B., LAGUTT, *B.* **31**, 150). Beim Kochen der wässerigen Lösung von o-Nitrophenol (S. 376) mit Zinkstaub bis zur Entfärbung (B., *B.* **28**, 251). — *Darst.* Durch 3—4-stdg. Stehen unter Umrühren von 1 Thl. o-Nitrophenol, gelöst in 10 Thln. Alkohol (+2—3 Thln. Wasser) mit Al-Amalgam (H. WISLICENUS, KAUFMANN, *B.* **28**, 1326). — Liefert beim längeren Erhitzen mit ca. 10%iger Salzsäure, 20%iger Schwefelsäure oder Salzlösungen auf 180° ca. 15% Brenzcatechin (Hptw. Bd. II, S. 1907) (J. MEYER, *B.* **30**, 2569). Einwirkung von α-Bromfettsäureestern: BISCHOFF, *B.* **30**, 2926. Bei 18-stdg. Kochen mit Acetessigester entstehen Aethenyl-o-Aminophenol und o-Acetaminophenol (S. 388) (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 3069). Beim Kochen der Lösung in Benzol mit HgO entsteht Aminobenzolazoxindon (Hptw. Bd. IV, S. 1005). Beim Erhitzen mit Diacetyl entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (farblose Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 239—240°) (KEHRMANN, *B.* **28**, 343). o-Aminophenol liefert mit Nitrosobenzol reichlich Triphendioxazin (Hptw. Bd. IV, S. 1077) (KRAUSE, *B.* **32**, 126). Darstellung brauner Farbstoffe durch Oxydation von o-Aminophenol: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 59964; *Frdl.* **III**, 998. Verwendung zum Färben von Haaren oder Pelzen: A.-G., D.R.P. 103505; *C.* **1899** II, 895. Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: Soc. St. Denis, VIDAL, D.R.P. 85330; *Frdl.* **IV**, 1049. Verwendung für Azofarbstoffe: ERDMANN, BORGMANN, D.R.P. 78409; *Frdl.* **IV**, 785. — $C_6H_7ON.H_3PO_4$. Krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 245).

*Methyläther, o-Anisidin $C_7H_9ON = CH_3.O.C_6H_4.NH_2$ (*S. 702*). Schmelzp.: 5,2° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 234). Kp: 225° (i. D.). D^4_4: 1,1062. D^{15}_{15}: 1,0978. D^{25}_{25}: 1,0914. D^{50}_{50}: 1,0788. D^{90}_{90}: 1,0686. Magnetisches Drehungsvermögen: 18,70 bei 17,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1245). — $C_7H_9ON.H_3PO_4$. Prismen (aus Wasser) (R., SCH., *Ch. Z.*, **25**, 245).

*Aethyläther, o-Phenetidin $C_8H_{11}ON = C_2H_5.O.C_6H_4.NH_2$ (*S. 702*). *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure oder Salzsäure auf Phenylhydroxylamin (S. 241), neben anderen Producten (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* **31**, 1501).

Phenyläther des o-Aminophenols, 2-Aminodiphenyläther $C_{12}H_{11}ON = C_6H_5.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Phenyl-o-Nitrophenyläther (S. 377), gelöst in 40 ccm Alkohol, in die warme Lösung von 31 g $SnCl_2$ in 100 ccm conc. Salzsäure (ULLMANN, *B.* **29**, 1881); man kocht kurze Zeit. — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.:

42,5—43°. Kp_{728}: 307—308°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 151,5°.

2,2'-Diaminodiphenyläther $C_{12}H_{12}ON_2 = O(C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Bei der Reduction von 2,2'-Dinitrodiphenyläther (S. 377) mit $SnCl_2$ + HCl (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **30**, 738). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 60°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether und Benzol. Wird von $NaNO_2$ in saurer Lösung in eine Tetrazoverbindung übergeführt, welche gelbe oder rothe Azofarbstoffe liefert. — $C_{12}H_{12}ON_2.2HCl$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

* **o-Methylaminophenol** $C_7H_9ON = HO.C_6H_4.NH.CH_3$ (*S. 702*). *B.* Durch Erhitzen von o-Methylanisidin (s. u.) oder dessen Benzolsulfonylverbindung (S. 393) mit rauchender Salzsäure auf 120° (DIEPOLDER, *B.* **32**, 3519). — *Darst.* Carbonylmethylaminophenol (S. 390, Z. 1 v. o.) wird mit conc. Salzsäure auf 180° erhitzt (RANSOM, *Am.* **23**, 34). — Schmelzp.: 88—90°. Die salzsaure Lösung giebt mit $FeCl_3$ tiefrothbraune Färbung (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 562). Geht durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in N-Methylphenoxazin-o-Chinon (Spl. zu Bd. IV, S. 394) über. — $(C_7H_9.ON)_2H_2SO_4$. Säulchen aus viel Alkohol.

Nitrosamin $C_7H_8O_2N_2 = CH_3.N(NO).C_6H_4.OH$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 121° (D.). Leicht löslich in heissem Wasser und verdünnter, kalter Natronlauge.

* **Methyläther, Methylanisidin** $C_8H_{11}ON = CH_3.O.C_6H_4.NH.CH_3$ (*S. 703*). *B.* Durch Methyliren von Formyl-o-Anisidin (S. 388), Abspalten der Formylgruppe durch siedende, verdünnte Schwefelsäure, Ueberführen in das Nitrosamin und Zerlegen des letzteren mit $SnCl_2$ + conc. Salzsäure. (Zur Trennung von o-Anisidin kann man sich auch der Benzolsulfonsäureverbindung bedienen) (DIEPOLDER, *B.* **32**, 3515). — Säulen. Schmelzp.: 33—33,5°. Kp_{46-47}: 141—143°. Leicht löslich. Oxydationsmittel färben die wässerige Lösung braunroth. Reducirt Au- und ammoniakalische Ag-Lösung. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Benzochinon und Eisessig bordeauxroth. Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid und Diazobenzolsulfosäure rothe Azofarbstoffe. Salpetrige Säure erzeugt ein gelbes Nitrosamin (KNORR, *B.* **32**, 732).

* **o-Dimethylaminophenol** $C_8H_{11}ON = HO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 703*). *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem o-Aminophenol mit Methylalkohol auf ca. 185° und Einwirkung von Ammoniak auf das Reactionsproduct bei 110—120° (PINNOW, *B.* **32**, 1405). Bei der Einwirkung von SO_2 auf Dimethylanilinoxyd in geringer Menge, neben anderen Producten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1895). In sehr geringer Menge beim Diazotiren von o-Aminodimethylanilin (B., TSCH., *B.* **32**, 1907). — Kp: 199—200° (P.). Riecht penetrant theerartig. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. $FeCl_3$ färbt die wässerige oder Acetonlösung roth.

* **Methyläther** $C_9H_{13}ON = CH_3.O.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 703*). Reactionen: KNORR, *B.* **32**, 733.

Dimethylaminophenolvinyläther $C_{10}H_{13}ON = CH_2:CH.O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von N-Dimethylphenmorpholiniumjodid (S. 387) mit conc. Natronlauge unter Durchleiten von Wasserdampf (K., *B.* **32**, 734). — Leicht bewegliches Oel von etwas stechendem Geruch und neutraler Reaction. Kp: 224—225°. Sehr wenig löslich in Wasser, sonst leicht löslich. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung purpurroth. Reducirt $AuCl_3$ in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. $NaNO_2$ färbt die schwefelsaure Lösung purpurroth. Fügt man zur wässerigen Emulsion eine Spur Chromsäure, so tritt eine tiefrothe Färbung auf, die bald verschwindet, während eine schmutzig-grüne Trübung entsteht. — Pikrolonat $C_{10}H_{13}ON.C_{10}H_8O_5N_4$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 145—146°.

Jodmethylat des Dimethylaminophenolvinyläthers $C_{11}H_{16}ONJ = CH_2:CH.O.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. Zu kugelförmigen Aggregaten gruppirte Prismen aus Methylalkohol (K., *B.* **32**, 736).

S. 703, Z. 15 v. u. statt: „$C_{11}H_{18}NJ$" lies: „$C_{11}H_{18}ONJ$".

* **o-Aethylaminophenol** $C_8H_{11}ON = HO.C_6H_4.NH.C_2H_5$ (*S. 703*). *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen des Methyläthers (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 170° (DIEPOLDER, *B.* **31**, 495). — Bei Oxydation mit Chromsäure entsteht N-Aethylphenoxazin-o-Chinon und Aethylamin.

Methyläther $C_9H_{13}ON = CH_3.O.C_6H_4.NH.C_2H_5$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von o-Anisidin (S. 385) mit Bromäthyl auf 59° (D., *B.* **31**, 495). — Wasserhelles Oel. Kp_8: 117°. Kp_{728}: 228—229°. — $C_9H_{13}ON.HCl$. Rautenförmige Täfelchen. Schmelzp.: 193°.

* **Aethyläther, Aethyl-o-Phenetidin** $C_{10}H_{15}ON = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_2H_5$ (*S. 703 bis 704*). Kp: 238°. Condensirt sich mit Formaldehyd und liefert Azofarbstoffe (FRIEDLÄNDER, DINESMANN, *M.* **19**, 633).

* **Diäthylaminophenoläthyläther** $C_{12}H_{19}ON = C_2H_5.O.C_6N_4.N(C_2H_5)_2$ (*S. 704*). Kp: 231—233°. Reagirt nicht mit salpetriger Säure und Aldehyden, unvollständig und langsam mit p-Nitrodiazobenzol unter Bildung eines rothen Azofarbstoffes (F., D., *M.* **19**, 634.

a-Phenyl-b-Anisidinoäthylthioharnstoff $C_{16}H_{19}ON_3S = CH_3.O.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.NH.CS.NH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 712, Z. 13 v. o.*

Phenyl-o-Aminophenol, o-Oxydiphenylamin $C_{12}H_{11}ON = HO.C_6H_4.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen auf 180° in mit CO_2 gefüllten Röhren von 50 g Anilin mit 59 g Brenzkatechin und 25 g $CaCO_3$ (DENINGER, *J. pr.* [2] **50**, 89). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 68°. Schwer löslich in Benzol und kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ vorübergehend blauschwarz gefärbt. — $C_{12}H_{11}ON.HCl$. Blätter.

* **2,4-Dinitrophenyl-o-Aminophenol** $C_{12}H_9O_5N_3 = HO.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (*S. 704, Z. 21 v. u.*). *B.* Aus o-Aminophenol und Chlordinitrobenzol (Farbw. Mühlheim, D.R.P. 113418; *C.* **1900** II, 704). — Liefert beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen schwarzen Baumwollfarbstoff.

o-Nitrobenzyl-o-Anisidin $C_{14}H_{14}O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.-Gew.) o-Nitrobenzylchlorid mit (3 Mol.-Gew.) o-Anisidin und (3 Mol.-Gew.) Soda (BUSCH, BRUNNER, BIRK, *J. pr.* [2] **52**, 401; SCHILLING, *J. pr.* [2] **54**, 277). — Orangerothe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 80°. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entstehen o-Aminobenzyl-o-Anisidin und Azo-o-Benzyl-o-Anisidin (Hptw. Bd. IV, S. 1386). — $C_{14}H_{14}O_3N_2.HCl$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 158° (S.).

p-Nitrobenzyl-o-Anisidin $C_{14}H_{14}O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und o-Anisidin in Alkohol (PAAL, BENKER, *B.* **32**, 1253). — Rothe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 95°. Ziemlich leicht löslich in Aether.

Bis-o-Nitrobenzyl-o-Anisidin $C_{21}H_{19}O_5N_3 = CH_3O.C_6H_4.N(CH_2.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.-Gew.) o-Anisidin mit (2 Mol.-Gew.) o-Nitrobenzylchlorid auf 130° (SCHILLING, *J. pr.* [2] **54**, 278). — Gelbe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117°.

ω^1-Anisidino-ω^2-Brom-o-Xylol $C_{15}H_{16}ONBr = CH_3.O.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.CH_2Br$. *B.* Aus o-Anisidin und o-Xylylenbromid in $CHCl_3$-Lösung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 423). — Prismen.

Methylenaminophenol $C_6H_4<{O \atop NH}>CH_2$. *Halogenderivate des Methylenaminophenols s. S. 390.*

* **Phenmorpholin** $C_8H_9ON = {CH_{[5]}:CH_{[4]}.C.O — CH_{2[3]} \atop CH_{[6]}:CH_{[7]}.C.NH_{[1]}.CH_{2[2]}}$ (Bezifferung: vgl. STÖRMER, *B.* **31**, 754) (*S. 705*). Gleicht in seinem Verhalten dem Methyl-o-Anisidin (S. 386); Oxydationsmittel färben die wässerige Lösung braunroth; reducirt Au- und ammoniakalische Ag-Lösung. Benzochinon und Eisessig färben die alkoholische Lösung tief kirschroth; vereinigt sich mit Benzoldiazoniumchlorid und Diazobenzolsulfosäure zu rothen Azofarbstoffen. Salpetrige Säure liefert eine gelbe Nitrosoverbindung (KNORR, *B.* **32**, 732).

* **N-Methylderivat, 1-Methylphenmorpholin** $C_9H_{11}ON = C_6H_4<{O \quad CH_2 \atop N(CH_3).CH_2}$ (*S. 705*). Kp: 261°. Reactionen: KNORR, *B.* **32**, 733. — Pikrolonat $C_9H_{11}ON.C_{10}H_8O_5N_4$. Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 164—165°.

N-Dimethyl-Phenmorpholiniumjodid $C_{10}H_{14}ONJ = C_6H_4<{O — CH_2 \atop N(CH_3)_2J.CH_2}$. *B.* Aus N-Methylphenmorpholin (s. o.) und CH_3J in Methylalkohol unter Kühlung (K., *B.* **32**, 734). — Derbe Prismen, die sich gegen 200° zersetzen. Liefert beim Kochen mit conc. Natronlauge den Vinyläther des o-Dimethylaminophenols (S. 386).

2-Methyl-Phenmorpholin $C_9H_{11}ON = C_6H_4<{O — CH_2 \atop NH.CH.CH_3}$. *B.* Bei der Reduction von o-Nitrophenacetol (S. 376) mit Sn + HCl in warmer, alkoholischer Lösung (STÖRMER, BROCKERHOF, *B.* **30**, 1635) neben geringen Mengen 2-Methyl-5-Chlorphenmorpholin (S. 416) (vgl. S., FRANKE, *B.* **31**, 753). — *Darst.* Man löst 10 g o-Nitrophenacetol in 75 g Alkohol, lässt abkühlen, giebt 40 g Zinn und 100 g rauchender Salzsäure auf einmal zu und kocht bis zu fast völliger Entfärbung (S., F., *B.* **31**, 755 Anm.; D.R.P. 97242; *C.* **1898** II, 525). — Dicke Prismen. Kp_{760}: 254—256°. Kp_{24}: 150—152°. D^{15}: 1,1148. n_D: 1,577. Mit Wasserdampf flüchtig. — $C_9H_{11}ON.HCl$. Grosse, rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich nach einiger Zeit grün. — $(C_9H_{11}ON)_2H_2PtCl_6$. Gelbbraune, krystallinische Fällung. Schmelzp.: 197°. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol. — Pikrat $C_9H_{11}ON.C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Würfel. Schmelzp.: 141°.

N-Methylderivat, 1,2-Dimethylphenmorpholin $C_{10}H_{13}ON = C_6H_4<{O \quad CH_2 \atop N(CH_3).CH.CH_3}$.

B. Aus 2-Methylphenmorpholin und überschüssigem CH_3J bei gewöhnlicher Temperatur neben N-Dimethyl-2-Methylphenmorpholiniumjodid (s. u.) (S., F., *B.* **31**, 755). — Flüssig. Kp: 259—261°. Riecht naphtalinartig. Wird von $FeCl_3$ carminroth gefärbt. — $C_{10}H_{13}ON.HCl$. Rhombische Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 170°. — $(C_{10}H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$. Bräunlich gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 144—146° unter Zersetzung; nicht unzersetzt umkrystallisirbar. Bei Anwendung von überschüssigem H_2PtCl_6 färbt sich das Filtrat blutroth und zeigt grüne Fluorescenz, dann scheiden sich röthlich-weisse Nadeln vom Schmelzp.: 116° ab. — **Pikrat** $C_{10}H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 136°.

N-Dimethyl-2-Methylphenmorpholiniumjodid $C_{11}H_{16}ONJ = C_6H_4{<}^{O\;\;\;\;CH_2}_{N(CH_3)_2J.CH.CH_3}$. Blättchen. Schmelzp.: 170° (S., F.).

Nitrosoderivat $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_4{<}^{O\;\;\;\;CH_2}_{N(NO).CH.CH_3}$. Oel. Zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum. Riecht pfefferminzartig (S., Brockerhof, *B.* **30**, 1638).

Nitroderivat $C_9H_{10}O_3N_2 = NO_2.C_6H_3{<}^{O-CH_2}_{NH.CH.CH_3}$. *B.* Aus dem Nitronitrosoderivat (s. u.) beim Kochen mit conc. Salzsäure (S., B., *B.* **30**, 1639). — Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in conc. Salzsäure und Natronlauge.

Nitronitrosoderivat $C_9H_9O_4N_3 = NO_2.C_6H_3{<}^{O\;\;\;\;CH_2}_{N(NO).CH.CH_3}$. *B.* Aus dem Nitrosoderivat (s. o.) (S., B., *B.* **30**, 1639). — Orangegelbe, glänzende Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in heissem Alkohol, sehr wenig in Wasser.

Methenyl-Bis-o-methoxyphenylamidin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.N:CH.NH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen molekularer Mengen von o-Anisidin und Orthoameisenester in alkoholischer Lösung (Goldschmidt, *Ch. Z.* **22**, 1033. D.R.P. 103982; *C.* **1899** II, 949). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 106°. Unlöslich in Wasser.

Aethenyl-Bis-o-methoxyphenylamidin $C_{16}H_{18}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.NH.C(:N.C_6H_4.O.CH_3).CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser (Täuber, D.R.P. 80568, *Frdl.* **IV**, 1179).

o-Formylaminophenol $C_7H_7O_2N = OH.C_6H_4.NH.COH$. *B.* Aus o-Aminophenol und Ameisensäure-Essigsäureanhydrid (Béhal, *A. ch.* [7] **20**, 428; D.R.P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). — Krystalle aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in Alkohol.

* **Methenylaminophenol, Benzoxazol** $C_7H_5ON = C_6H_4{<}^{N}_{O}{>}CH$ (*S. 705*). *B.* Bei der trockenen Destillation von o-Aminophenol mit Formamid (v. Niementowsky, *B.* **30**, 3064).

Formylanisidin $C_8H_9O_2N = CH_3.O.C_6H_4.NH.COH$. *B.* Durch Kochen des bei der Reduction von o-Nitroanisol (S. 376) mit Sn + HCl entstehenden Basengemisches mit Ameisensäure und Extrahiren des Productes mit verdünntem Alkohol von 40° (Diepolder, *B.* **32**, 3514). — Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn. Schmelzp.: 83,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether und heissem Wasser.

μ-Halogenderivate des Methenylaminophenols *s. S. 390.*

o-Nitrobenzylformylanisidin $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_3.O.C_6H_4.N(CHO).CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus o-Nitrobenzyl-o-Anisidin (S. 387) und Ameisensäure (Schilling, *J. pr.* [2] **54**, 279). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

p-Nitrobenzylformylanisidin $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_3.O.C_6H_4.N(CHO).CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von p-Nitrobenzyl-o-Anisidin (S. 387) mit wasserfreier Ameisensäure (Paal, Benker, *B.* **32**, 1254). — Gelbliche Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 102°.

* **Acetylaminophenol** $C_8H_9O_2N = HO.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ (*S. 705*). Entsteht neben Methylbenzoxazol (s. u.) bei 18-stdg. Kochen von 20 g o-Aminophenol mit 30 g Acetessigester (v. Niementowsky, *B.* **30**, 3070).

* **Aethenylaminophenol, Methylbenzoxazol** $C_8H_7ON = C_6H_4{<}^{N}_{O}{>}C.CH_3$ (*S. 705*). *B.* Beim längeren Kochen von o-Aminophenol mit Acetessigester (v. N., *B.* **30**, 3070).

* **Acetanisid** $C_9H_{11}O_2N = CH_3.O.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ (*S. 705*). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 461.

Acetphenetid, o-Phenacetin $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus o-Phenetidin (S. 385) durch Acetanhydrid (Reverdin, Düring, *B.* **32**, 159). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 79°. Kp: oberhalb 250°.

p-Nitrobenzyl-o-Acetanisid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3.O.C_6H_4.N(C_2H_3O).CH_2.C_6H_4.NO_2$. Gelbliche Täfelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 78° (Paal, Benker, *B.* **32**, 1254).

Acetylmethylphenmorpholin $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_4<^{O}_{N(C_2H_3O).CH.CH_3}$ (CH_2). *B.* Beim Kochen von 2-Methylphenmorpholin (S. 387) mit Essigsäureanhydrid (Störmer, Brockerhof, *B.* **30**, 1638; D.R.P. 97 242; *C.* **1898** II, 525). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

O,N-Diacetylderivat des o-Aminophenols $C_{10}H_{11}O_3N = C_2H_3O.NH.C_6H_4.O.C_2H_3O$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 123—124° (Meldola, Woolcott, Wray, *Soc.* **69**, 1323).

Aminoacetanisid, Glykocoll-o-Anisidin $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 32—33° (Majert, D.R.P. 59121, 59874; *Frdl.* **III**, 916, 918).

Aminoacetphenetid $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH_2$. Schmelzp.: 66,5° (M., D.R.P. 59 121, 59874; *Frdl.* **III**, 916, 918).

Aminophenylisobutyrat $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH.CO.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus α-Bromisobuttersäureäthylester und o-Aminophenol (Bischoff, *B.* **30**, 2928). — Gemenge trikliner Tafeln und Säulen (Doss) aus Aether. Schmelzp.: 112—115°. Kp_{23}: ca. 170°. Unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und Natronlauge, leicht löslich in heissem Wasser.

*S. 705, Z. 1 v. u. statt: „Bl. [3] **9**, 423" lies: „A. ch. [7] **2**, 186".*

o-Aminophenyl-Aethylcarbonat $C_9H_{11}O_3N = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* 4 g Aethyl-o-Nitrophenylcarbonat (S. 377) werden mit 15 ccm conc. Salzsäure und unter Eiskühlung mit gepulvertem Zinn versetzt. Nach einiger Zeit wird unter Kühlung in 100 ccm 50%ige Kalilauge gegossen und sofort sechsmal mit Aether extrahirt (Ransom, *Am.* **23**, 43). — Oel, das leicht — schon beim Aufbewahren im Exsiccator — in Oxyphenylurethan (s. u.) übergeht. — $C_9H_{11}O_3N.HCl$ (beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Base). Weisser Niederschlag. Schmelzp.: 150—152° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_9H_{11}O_3N)_2H_2PtCl_6$.

Die im Hptw. Bd. II, S. 706, Z. 1—4 v. o. als Aethylaminophenylcarbonat beschriebene Verbindung ist als o-Oxyphenylurethan $HO.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$ (s. u.) erkannt worden; dieselbe ist daher nebst ihrem Acetylderivat (S. 706, Z. 5—7 v. o.) hier zu streichen; vgl.: Ransom, *B.* **31**, 1055, 1268; *Am.* **23**, 1.

Methylphenylcarbamidsäure-o-Aminophenylester $CH_3.N(C_6H_5).CO.O.C_6H_4.NH_2$, *s. Hptw. Bd. II, S. 709.*

***o-Oxyphenylurethan** $C_9H_{11}O_3N = HO.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$ (vgl.: R., *Am.* **23**, 1) (*S. 706, Z. 17—22 v. o.*). *B.* Aus dem isomeren Aminophenyl-Aethylcarbonat (s. o.) durch Umlagerung beim Stehen der freien Verbindung im Exsiccator oder bei gelindem Erwärmen in salzsaurer Lösung (R., *Am.* **23**, 43). Durch Reduction von Aethyl-o-Nitrophenylcarbonat (S. 377) (R., *B.* **31**, 1061, 1268; vgl. Bender, *B.* **19**, 2268). — Die Acetylverbindung schmilzt bei 77—78° (B., *B.* **19**, 2270). Bei der Benzoylirung tritt die Benzoylgruppe an den Stickstoff (R.).

o-Methoxyphenylurethan $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.O.C_2H_5$. *B.* Anisidin (S. 385) wird in Wasser suspendirt und mit überschüssigem Alkali und 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) versetzt (R., *Am.* **23**, 39; *B.* **31**, 1063). Durch Methylirung von Oxyphenylurethan mit Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) (R.). — Farbloses Oel. Kp_{26}: 180—182°.

o-Oxyphenylmethylurethan $C_{10}H_{13}O_3N = OH.C_6H_4.N(CH_3).CO.O.C_2H_5$. *B.* 2 Mol.-Gew. Methyl-o-Aminophenol (S. 386) werden in Aether suspendirt und mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester geschüttelt (R., *Am.* **23**, 35). — Krystallisirt nur schwierig aus Ligroïn. Schmelzp.: 53°. Kp_{18-20}: 175—180°.

o-Methoxybromphenylurethan $C_{10}H_{12}O_3NBr = CH_3.O.C_6H_3Br.NH.CO.O.C_2H_5$. *B.* Bei der Bromirung von Methoxyphenylurethan neben einem Product vom Schmelzp. 252° (R., *Am.* **23**, 40; *B.* **31**, 1064). — Schmelzp.: 102,5°.

Phenylisocyanatderivat des o-Oxyphenylurethans $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5.NH.CO.O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$ oder $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.O.CO.O.C_2H_5$. *B.* Man versetzt o-Oxyphenylurethan und (1 Mol.-Gew.) Phenylisocyanat (S. 183) in ätherischer Lösung mit wenig Aluminiumchlorid und lässt einige Stunden stehen (R., *Am.* **23**, 31). — Fast weisse Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 116—118°.

***o-Oxycarbanil, Carbonylaminophenol** $C_7H_5O_2N = C_6H_4<^{NH}_{O}>CO$ bezw. $C_6H_4<^{N}_{O}>C.OH$ (*S. 706*). *V.* Im Harn von Hunden nach Eingabe von Formanilid (S. 166) (Kleine, *H.* **22**, 329). — *B.* Aus Benzoyl-o-Oxyphenylurethan (Spl. zu Bd. II, S. 1176) beim Erhitzen (Ransom, *B.* **31**, 1063, 1268). — Schmelzp.: 137—139,5°. Das Absorptionsspectrum spricht für die Lactamstructur (Hartley, Dobbie, Paliatseas, *Soc.* **77**, 840). Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

N-Methylderivat $C_8H_7O_2N = C_6H_4<^{N(CH_3)}_{O}>CO$. *B.* Carbonylaminophenol wird in Methylalkohol mit je 1 Mol.-Gew. Kalilauge und Methyljodid 2 Stunden erhitzt (Ransom, *Am.* **23**, 33). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 86°.

***N-Aethylderivat** $C_9H_9O_2N = C_6H_4<^{N(C_2H_5)}_{O}>CO$ (*S. 706—707*). Absorptionsspectrum: Hartley, Dobbie, Paliatseas, *Soc.* **77**, 840.

***O-Aethylderivat der Lactimform** $C_9H_9O_2N = C_6H_4<^{N}_{O}>C.O.C_2H_5$ (*S. 707, Z. 4 v. o.*). *B.* Aus Chlormethenylaminophenol (s. u.) durch Einwirkung von alkoholischem Natron (Mac Coy, *Am.* **21**, 122). — Absorptionsspectrum: H., D., P., *Soc.* **77**, 840.
S. 707, Z. 17 v. o. statt: „B. 20, 1787" lies: „B. 20, 178".

***Carbonyldibromaminophenol** (von Jacoby) $C_7H_3O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2<^{NH}_{O}>CO$ (*S. 708*). Schmelzp.: 255° (van Dam, *R.* **18**, 412). — $Na.C_7H_2O_2NBr_2$. Weisse Nadeln (Mac Coy, *Am.* **21**, 119). — K.A. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300°. Leicht löslich in Wasser und Aceton (M. C.).

4, 6-Dibromcarbonylaminophenol *s. S. 418.*

***o-Carbaminophenolchlorid, Chlormethenylaminophenol** $C_7H_4ONCl = C_6H_4<^{N}_{O}>CCl$ (*S. 708, Z. 1 v. u.*). *Darst.* Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte Lösung von o-Thiocarbaminophenol (S. 391) in Chloroform (M. C., *Am.* **21**, 123). — n_D (20°): 1,5678. Lässt man die Lösung in conc. Salzsäure bei 0° stehen, so scheidet sich Carbonylaminophenol aus. Durch Einwirkung von Salzsäure (bezw. Bromwasserstoffsäure) auf die Ligroïnlösung entstehen Dichlor- (bezw. Chlorbrom-)Methylenaminophenol (s. u.), durch Einwirkung von Salpetersäure das Nitrat $C_6H_4<^{NH}_{O}>CCl(O.NO_2)$ (s. u.).

Brommethenylaminophenol $C_7H_4ONBr = C_6H_4<^{N}_{O}>CBr$. *B.* 38 g Brom in 50 g Chloroform gelöst, werden zur Suspension von 10 g Thiocarbaminophenol (S. 391) in 75 g Chloroform gegeben (M. C., *Am.* **21**, 124). — Weisse, bei 27° schmelzende Krystalle.

Chlormethenylaminophenolhydrochlorid, Dichlormethylenaminophenol $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_4<^{NH}_{O}>CCl_2$. *B.* Durch Einleiten von trockener Salzsäure in die Lösung von 0,5 g Chlormethenylaminophenol (s. o.) in 8 ccm Ligroïn (M. C., *Am.* **21**, 125). — Weisse Krystalle. Schmilzt bei 57—58° unter Abgabe von Salzsäure. Nur in einer Atmosphäre von Salzsäure beständig. Zerfällt durch Wasser in Salzsäure und Chlormethenylaminophenol. — $(C_7H_5ONCl_2)_2PtCl_4$. *B.* Aus der Lösung von Chlormethenylaminophenol in eiskalter, conc. Salzsäure durch $PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle.

Dibrommethylenaminophenol $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_4<^{NH}_{O}>CBr_2$. *B.* Aus Brommethenylaminophenol (s. o.) in Ligroïn + trockner Bromwasserstoffsäure (M. C., *Am.* **21**, 128). — Farblos. Schmelzp.: 163°.

Chlorbrommethylenaminophenol $C_7H_5ONClBr = C_6H_4<^{NH}_{O}>CClBr$. *B.* Aus Chlormethenylaminophenol (s. o.) + Bromwasserstoffsäure oder aus Brommethenylaminophenol (s. o.) + Salzsäure (M. C., *Am.* **21**, 127—128). — Schmelzp.: 155° unter Zersetzung. Bei der Zersetzung mit H_2O wird fast ausschliesslich Bromwasserstoffsäure, Salzsäure nur in Spuren abgespalten.

Chlormethenylaminophenolnitrat $C_7H_4ONCl.HNO_3 = C_6H_4<^{NH}_{O}>CCl.O.NO_2$. *B.* Aus Chlormethenylaminophenol (s. o.) durch Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,28) bei 0° (M. C., *Am.* **21**, 129). — Weisse Krystalle. Unbeständig.

a-β-Chlorpropyl-b-o-Methoxyphenylharnstoff $C_{11}H_{15}O_2N_2Cl = CH_3.CHCl.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_4.O.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 103° (Menne, *B.* **33**, 665).

Anhydrid des a-β-Oxypropyl-a-o-Oxyphenylharnstoffs, Methylphenmorpholinharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<^{O\text{———}CH_2}_{N(CO.NH_2).CH.CH_3}$. Glänzend weisses, krystallinisches Pulver aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser (Störmer, Brockerhof, *B.* **30**, 1637).

a-Allyl-b-Methoxyphenylharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_3H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.O.CH_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 112° (Menne, *B.* **33**, 664).

Methoxyphenyl-Propylenpseudoharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3.CH.O \atop CH_2.N$ >C.NH.C_6H_4.O.CH_3. Gelbliche Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 87—88° (M., *B.* **33**, 665). — $C_{11}H_{14}O_2N_2$.$HAuCl_4$. Schmelzp.: 129°. — $(C_{11}H_{14}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 160—161°.

a-Phenyl-b-Methoxyphenylharnstoff, Methyläther des o-Oxydiphenylharnstoffs $C_{14}H_{14}O_2N_2$ = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.O.CH_3. *B.* 0,61 g o-Anisidin (S. 385) und 0,59 g Phenylisocyanat (S. 183) werden unter Kühlung gemischt (RANSOM, *Am.* **23**, 40). — Prismen aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzp.: 144°.

Carbanilyl-2-Methylphenmorpholin (vgl. S. 387) $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4<{O \atop N(CO.NH.C_6H_5).CH.CH_3}$ CH_2. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Aether, schwer in Wasser (STÖRMER, BROCKERHOF, *B.* **30**, 1638).

a-Phenyl-b-Methoxyphenyl-b-p-Nitrobenzylharnstoff $C_{21}H_{19}O_4N_3$ = C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_4.O.CH_3).CH_2.C_6H_4.NO_2. *B.* Aus p-Nitrobenzyl-o-Anisidin (S. 387) und Phenylisocyanat (S. 183) in Benzol bei 100° (PAAL, BENKER, *B.* **32**, 1257). — Gelbliche Nadeln oder Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 110°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Di-o-oxy-Carbanilid $C_{13}H_{12}O_3N_2$ = OH.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_4.OH. *B.* Beim Digeriren von o-Oxybenzazid (Spl. zu Bd. II, S. 1501) mit Wasser (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 241). — Nadeln. Schmelzp.: 125°.

* **Thiocarbaminophenol** C_7H_5ONS = $C_6H_4<{O \atop N}>$C.SH (*S. 710, Z. 12 v. o.*). Durch Einwirkung von Chlor bezw. Brom auf die Chloroformlösung entsteht Chlor- bezw. Brom-Methenylaminophenol (S. 390) (MAC COY, *Am.* **21**, 123).

Thiocarbaminyl-2-Methylphenmorpholin (vgl. S. 387) $C_{10}H_{12}ON_2S$ = $C_6H_4<{O \atop N(CS.NH_2).CH.CH_3}$ CH_2. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich. An der Luft leicht veränderlich (STÖRMER, BROCKERHOF, *B.* **30**, 1637).

Thiocarbanilyl-2-Methylphenmorpholin (vgl. S. 387) $C_{16}H_{16}ON_2S$ = $C_6H_4<{O \atop N(CS.NH.C_6H_5).CH.CH_3}$ CH_2. Stark lichtbrechende Platten aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 125° (ST., BR., *B.* **30**, 1638).

S. 711, Z. 12 v. u. statt: „$C_{13}H_{12}N_2SO$" lies: $C_{10}H_{12}N_2SO$.

* **Anhydrid der o-Aminophenoxyessigsäure, 2-Ketophenmorpholin, Benzmorpholon** $C_8H_7O_2N$ = $C_6H_4<{O-CH_2 \atop NH.CO}$ (*S. 712, Z. 17 v. o.*). Schmelzpunkt: 169° (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 560). — Na.$C_8H_6O_2N$. Entsteht durch Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung. Wird durch Wasser zersetzt. Giebt mit Alkyljodiden die geruchlosen und gegen verdünnte Säuren beständigen N-Aether $C_6H_4<{O.CH_2 \atop NR.CO}$. — Ag.Ā. Entsteht in alkoholischer Lösung durch folgeweise Zugabe von Natriumäthylat (1 Mol.-Gew.) und $AgNO_3$ (1 Mol.-Gew.) Grauweisses Pulver. Wird durch Wasser nicht zersetzt. Giebt mit Alkyljodiden die eigenthümlich riechenden O-Aether $C_6H_4<{O.CH_2 \atop N:C.O.R}$ (Alkoxy-Benz-p-oxazine), welche durch kalte, verdünnte Säuren sofort unter Rückbildung von Ketophenmorpholin zerfallen. Mit Säurechloriden entstehen N-Acylderivate. Wird von Phenolen momentan reducirt.

1-Methyl-2-Ketophenmorpholin $C_9H_9O_2N$ = $C_6H_4<{O.CH_2 \atop N(CH_3)}>$CO. *B.* Aus dem Natriumsalz des Ketophenmorpholins und CH_3J (WH., B., *Am.* **20**, 560). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Kp_{14}: 156°. Unlöslich in verdünnten Säuren oder Alkalien. Spaltet beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150—160° o-Methylaminophenol (S. 386) ab.

1-Aethyl-2-Ketophenmorpholin $C_{10}H_{11}O_2N$ = $C_6H_4<{O \atop N(C_2H_5).CO}$ CH_2. Hellgelbes Oel. Kp_{15}: 157—159° (WH., B., *Am.* **20**, 562).

1-Acetyl-2-Ketophenmorpholin $C_{10}H_9O_3N$ = $C_6H_4<{O \atop N(C_2H_3O).CO}$ CH_2. *B.* Aus dem Silbersalz des Ketophenmorpholins und Acetylchlorid in Aether (WH., B., *Am.* **20**, 565). — Nadeln. Schmelzp.: 77°. Kann aus Wasser umkrystallisirt werden.

O-Methylderivat der Isoform des 2-Ketophenmorpholins, 2-Methoxy-Benz-p-oxazin $C_9H_9O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ N:C.O.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Methyljodid und dem Silbersalz des Ketophenmorpholins (Wh., B., *Am.* **20**, 563). — Farbloses Oel von orangenähnlichem Geruch. Kp_{21}: 135—136°. Wird durch verdünnte Salzsäure sofort unter Abspaltung von Ketophenmorpholin zersetzt.

2-Aethoxy-Benz-p-oxazin $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ N:C.O.C_2H_5\end{smallmatrix}$. Oel. Kp_{16}: 135—136°. Tauscht bei Einwirkung von Aminen die $O.C_2H_5$-Gruppe gegen den Amidrest aus (Wh., B., *Am.* **20**, 564).

2-Isopropyloxy-Benz-p-oxazin $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ N:C.O.C_3H_7\end{smallmatrix}$. Oel. Kp_{14}: 137° bis 138° (Wh., B., *Am.* **20**, 564).

2-Isobutyloxy-Benz-p-oxazin $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ N:C.O.C_4H_9\end{smallmatrix}$. Oel. Kp_{21}: 160° bis 164° (Wh., B., *Am.* **20**, 564).

2-Isoamyloxy-Benz-p-oxazin $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ N:C.O.C_5H_{11}\end{smallmatrix}$. Kp_{21}: 174—175° (Wh., B., *Am.* **20**, 565).

2-Isobutylamino-Benz-p-oxazin $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ N:C.NH.C_4H_9\end{smallmatrix}$. Nicht krystallisirt. — Salzsaures Salz $C_{12}H_{16}ON_2.HCl$. Schmelzp.: 220—223° (Wh., B., *Am.* **20**, 567).

2-Allylamino-Benz-p-oxazin $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ N:C.NH.C_3H_5\end{smallmatrix}$. Farblose Prismen (aus Ligroïn mit Benzol). Schmelzp.: 63° (Wh., B., *Am.* **20**, 567). — $C_{11}H_{12}ON_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2-Phenylamino-Benz-p-oxazin $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ N:C.NH.C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Aethoxy-Benz-p-oxazin (s. o.) und Anilin (Wh., B., *Am.* **20**, 566). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp: 126°. — Salzsaures Salz. Vierseitige, farblose Prismen. Schmelzp.: 220° bis 223°. — $C_{14}H_{12}ON_2.HJ$. Farblose Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 195—196°. — Nitrat. Vier- und achtseitige Tafeln. Schmelzp.: 147°.

2-m-Chlorphenylamino-Benz-p-oxazin $C_{14}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ N:C.NH.C_6H_4Cl\end{smallmatrix}$. Farblose Tafeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 112—114° (Wh., B., *Am.* **20**, 566). — $C_{14}H_{11}ON_2Cl.HCl$. Schmelzp.: 205—207°.

2-β-Naphtylamino-Benz-p-oxazin $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ N:C.NH.C_{10}H_7\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Isopropyl-Benz-p-oxazin (s. o.) und β-Naphtylamin (S. 330) in Alkohol (Wh., B., *Am.* **20**, 567). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 154—155°.

* **o-Anisidinoessigsäure, (o-Methoxyphenylglycin)** $C_9H_{11}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 713, Z. 3 v. o.*). *B.* Durch Verseifen des aus Anisidin (S. 385) und Chloressigester (Spl. Bd. I, S. 168) entstehenden Aethylesters mittels conc. Kalilauge (Diepolder, *B.* **32**, 3519). — Flache Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 153° (unter Zersetzung).

Anhydrid der o-Aminophen-α-oxypropionsäure, 2-Keto-3-Methylphenmorpholin $C_9H_9O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O-CH.CH_3\\ \vdots\\ NH.CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem rohen Nitrirungsproduct der α-Phenoxypropionsäure (S. 363) durch Reduction mit Eisenpulver und Eisessig, Versetzen mit Soda und Einengen der alkalischen Flüssigkeit (Bischoff, *B.* **33**, 930). Aus o-Nitrophen-α-oxypropionsäureester durch Zinn und Salzsäure (B., *B.* **33**, 1593). — Nadeln aus Alkohol von 40%. Schmelzp.: 143—144°. In organischen Mitteln ausser kaltem Benzol und Ligroïn leicht löslich, in conc. Säuren löslich. Wird durch Kali wieder abgeschieden.

Anhydrid der o-Oxyphenyl-α-aminopropionsäure, 3-Keto-2-Methylphenmorpholin $C_9H_9O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O-CO\\ \vdots\\ NH.CH.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) und o-Aminophenol (S. 385) durch 4-stdg. Erhitzen mit Natriumsulfit auf 115—120° (B., *B.* **30**, 2926). — Rhombische (Doss) Krystalle. Schmelzp.: 109—111°.

Kp_{12}: ca. 130°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Säuren und Alkalien, leicht in heissem Wasser, sowie in kaltem Aether, Alkohol, Benzol,

o-Oxyphenyl-α-aminobuttersäureäthylester $C_{12}H_{17}O_3N$ = OH.C_6H_4.NH.CH(C_2H_5).CO.O.C_2H_5. *B.* Aus α-Brombuttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 483) und o-Aminophenol (S. 385) (B., *B.* **30**, 2927). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 81°.

Anhydrid der o-Aminophen-α-oxyisobuttersäure, 2-Keto-3,3-Dimethylphenmorpholin $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-C(CH_3)_2}{NH.CO}$. *B.* Aus dem Nitrirungsproduct der α-Phenoxyisobuttersäure (S. 363) durch Eisenpulver und Eisessig und Extrahiren des eisenhaltigen Niederschlags mit Aether (B., *B.* **33**, 936). — Blättchen aus Aether. Schmelzp.: 161,5°.

Di-o-oxy-Diphenyloxamid $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = OH.C_6H_4.NH CO.CO.NH.C_6H_4.OH. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von 1 Thl. frisch dargestelltem o-Aminophenol mit 10 Thln. Oxalester (R. Meyer, Seeliger, *B.* **29**, 2643). — Goldbraune Blättchen. Schmelzp.: 280—282°. Löslich in Alkalien mit gelber, in heissen verdünnten Säuren mit rother Farbe.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_6N_2$ = C_2H_3O.O.C_6H_4.NH.CO.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_3O. *B.* Beim Kochen von Dioxydiphenyloxamid mit Essigsäureanhydrid (R. M., S.) — Blättchen aus Aceton. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Ligroïn, schwer in Aether.

o-Oxyaniloxalessigester-Analkolid $C_{12}H_{11}O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.CO}{N:C.CH_2.CO.O.C_2H_5}$. *B.* Aus Oxalessigester (Spl. Bd. I, S. 372) und o-Aminophenol (W. Wislicenus, Beckh, *A.* **295**, 365). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 102°. Kp_{35}: 210°. Leicht löslich in Aether, schwer in Wasser und kaltem, verdünntem Alkohol. Wird durch alkoholische Natronlauge in o-Aminophenol und Oxalessigsäure-Monäthylester (Hptw. Bd. I, S. 760) gespalten.

Benzolsulfonsäure-o-Anisid (vgl. S. 68) $C_{13}H_{13}O_3NS$ = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.O.CH_3. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Ligroïn und heissem Wasser. — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge (Diepolder, *B.* **32**, 3517).

Benzolsulfonsäure-Methyl-o-anisid $C_{14}H_{15}O_3NS$ = C_6H_5 SO_2.N(CH_3).C_6H_4.O.CH_3. Glashelle Tafeln und Prismen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 60°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich (D., *B.* **32**, 3518).

Bisbenzolsulfonyl-o-Aminophenol $C_{18}H_{15}O_5NS_2$ = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_4.NH.SO_2.C_6H_5. *B.* Aus o-Aminophenol und C_6H_5.SO_2Cl (S. 69) in alkalischer Lösung (Georgesco, *C.* **1900** I, 543). — Schmelzp.: 81—83°.

p-Toluolsulfonyl-Aminophenol $C_{13}H_{13}O_3NS$ = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_4.OH. *B.* Bei längerem Kochen von 2 Mol.-Gew. o-Aminophenol mit 1 Mol.-Gew. p-Toluolsulfonchlorid (S. 76) und Alkohol (Tröger, Ullmann, *J. pr.* [2] **51**, 441). — Nadeln. Schmelzp.: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigester. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung entsteht p-Toluolsulfonamid (S. 76).

Verbindung $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C(CH_3)(CO.CH_3).NH}{O}>C_6H_4$(?) *B.* Bei 1-stdg. Kochen von (2 Mol.-Gew.) o-Aminophenol mit der Lösung von (1 Mol.-Gew.) Diacetyl (Spl. Bd. I, S. 530) in Wasser (Kehrmann, *B.* **28**, 343). — Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 239—240° unter Bräunung. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren.

Cyanderivate des o-Aminophenols. **Cyan-o-Anisidin** $C_{16}H_{18}O_2N_4$ = CH_3.O.C_6H_4.NH.C(:NH).C(:NH).NH.C_6H_4.O.CH_3. *B.* Aus o-Anisidin (S. 385) und Cyangas (Spl. Bd. I, S. 816) in Alkohol (Meves, *J. pr.* [2] **61**, 465). — Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 205—207°. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, schwer löslich in Aether. — $C_{16}H_{18}O_2N_4$.2HCl. Nadeln aus Wasser durch conc. Salzsäure.

Cyan-o-Anisylguanidin $C_{24}H_{23}O_3N_5$. *B.* In geringer Menge neben Cyan-o-Anisidin (s. o.) aus o-Anisidin und Cyangas. Trennung durch das schwer lösliche Sulfat (M., *J. pr.* [2] **61**, 465). — Schmelzp.: 152°. Liefert rothe, schwer lösliche Salze.

Aethoxyphenylcyanamid C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CN, *s. Hptw. Bd. II, S. 712.*

b) ****m-Aminophenol*** (*S. 714—715*). *B.* {Man erhitzt ... Resorcin ... NH_4Cl ... wässerigem Ammoniak .... (Ikuta, *Am.* ....}; Leonhardt & Co., D.R.P. 49060; *Frdl.* **II**, 14). Aus m-Phenylendiamin durch Ueberführung desselben in m-Aminophenyloxamidsäure (Hptw. Bd. IV, S. 577), Diazotiren derselben, Verkochen der Diazoverbindung und Abspalten der Oxalsäure aus der erhaltenen m-Oxyphenyloxamidsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 77131; *Frdl.* **IV**, 106). — *Darst.* Durch Verschmelzen von m-Anilinsulfonsäure (S. 322) mit Natron bei 280—290° (vgl. Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 44792; *Frdl.* **II**, 11; R. Meyer, Sundmacher, *B.* **32**, 2113). — Leicht löslich in Aether, Alkohol und Amylalkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Ueberführung in Nitrosoaminophenol: Leonhardt & Co., D.R.P. 82635, 86068; *Frdl.* **IV**, 110, 111. Lie-

fert mit H_3PO_4 kein krystallisirendes Salz (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 245). Verwendung für Schwefelfarbstoffe: VIDAL, D.R.P. 107236, 114802; *C.* **1900** I, 880; **1900** II, 932. Bei der Condensation mit Acetessigester bilden sich, neben p-Amino-β-Methylcumarin (Spl. zu Bd. II, S. 1656), Chinolin-, Dihydrochinolin- und Chinocumarin-Derivate (v. PECHMANN, *B.* **32**, 3686; v. P., SCHWARZ, *B.* **32**, 3696, 3699). Condensirt sich mit Phtalsäureanhydrid zu Rhodamin (Spl. zu Bd. III, S. 737) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 44002; *Frdl.* II, 68), mit Bernsteinsäureanhydrid zu analogen Succineïnfarbstoffen (BAYER & Co., D.R.P. 51983; *Frdl.* **II**, 86). Giebt bei der Condensation mit salzsauren Nitrosodialkylanilinen in Wasser leicht lösliche Farbstoffe, die tannirte Baumwolle grauschwarz färben (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 55059; *Frdl.* II, 185). Verwendung für Disazofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 65055; *Frdl.* **III**, 659.

m-Methylaminophenol $C_7H_9ON = HO.C_6H_4.NH.CH_3$. *B.* Aus Methylanilin (S. 145) durch Sulfuriren und Verschmelzen der entstandenen Sulfonsäure mit Kali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 48151; *Frdl.* **II**, 13). — Oel. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Säuren und Alkalien, schwer in Wasser und Ligroïn. Giebt mit Phtalsäureanhydrid symmetrisches Dimethylrhodamin (Spl. zu Bd. III, S. 737).

m-Dimethylaminophenol, m-Oxydimethylanilin $C_8H_{11}ON = HO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Beim 12-stdg. Erhitzen von Resorcin (Hptw. Bd. II, S. 914), salzsaurem Dimethylamin und wässerigem Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) auf ca. 200° (LEONHARDT & Co., D.R.P. 49060; *Frdl.* **II**, 14). Beim 8-stdg. Erhitzen von salzsaurem m-Aminophenol mit Methylalkohol auf 170° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 44002; *Frdl.* **II**, 70). Beim Kochen der diazotirten wässerigen Lösung von m-Aminodimethylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 570) (B. A.- u. S.). Aus Dimethylanilin (S. 148) durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure und Verschmelzen der entstandenen Dimethylanilin-m-Sulfosäure mit Natron bei 270—300° (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 44792; *Frdl.* **II**, 12). Durch Methyliren der Aminophenolsulfosäure III, zunächst mit $CH_3J + KHO$, und 8—9-stdg. Erhitzen des so erhaltenen monomethylaminophenolsulfosauren Salzes mit methylschwefelsaurem Natrium in wässeriger Lösung auf 170—180° (BAYER & Co., D.R.P. 82765; *Frdl.* **IV**, 109). Reinigung: durch Destillation im Vacuum (MEYENBURG, *B.* **29**, 502). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 85° (BIEHRINGER, *J. pr.* [2] **54**, 221). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton. Kp_{100}: 206°. Kp_{50}: 194°. Kp_{15}: 153°. Kp: 265—268° (LEFEVRE, *Bl.* [3] **15**, 901). Mit $^1/_2$ Mol.-Gew. $COCl_2$ + Benzol entsteht Tetramethyl-m-Diaminodiphenylcarbonat (S. 396), mit viel überschüssigem $COCl_2$ + Benzol, dagegen sehr zersetzlicher Chlorameisensäuredimethylaminophenylester $(CH_3)_2N.C_6H_4.O.COCl$. Beim Erhitzen mit $COCl_2$ auf 160° entstehen rothe und violette Farbstoffe (Hexamethyltrioxy-p-Rosanilinhydrochlorid u. A.) (M.). Bei der Condensation mit Acetessigester entsteht p-Dimethylamino-β-Methylcumarin (Spl. zu Bd. II, S. 1656) (v. PECHMANN, *B.* **32**, 3682; v. P., SCHAAL, *B.* **32**, 3690). Beim Schütteln mit Formaldehydlösung entsteht das Phenol $CH_2[C_6H_3(OH).N(CH_3)_2]_2$ (Spl. zu Bd. II, S. 992). „Benzorhodamine" aus m-Dialkylaminophenolen und Benzotrichlorid: vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 56018; *Frdl.* **III**, 167. Ueber Oxazinfarbstoffe aus Dialkyl-m-Aminophenolen und Chinondichlordiimid bezw. Nitrosodialkylanilinen vgl. LEONHARDT & Co., D.R.P. 68557; *Frdl.* **III**, 384. Combination mit Diazokörpern: vgl. Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 47375; *Frdl.* **II**, 176; BAYER & Co., D.R.P. 49844; *Frdl.* **II**, 177.

m-Oxyphenyltrimethylammoniumhydroxyd $C_9H_{15}O_2N + {}^1/_2H_2O = OH.C_6H_4.N(CH_3)_3OH + {}^1/_2H_2O$. *B.* Aus Dimethyl-m-Aminophenoljodmethylat (s. u.) und Ag_2O (HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1533). — Hygroskopische Nadeln aus absolutem Alkohol + absolutem Aether. Schmelzp.: 110—111°. Schmeckt bitter. Elektrische Leitfähigkeit: H., D., *B.* **29**, 1534. Verwendung zur Herstellung von basischen Disazofarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 97244; *C.* **1898** II, 589. — **Jodhydrat, Jodmethylat des Dimethyl-m-Aminophenols** $HO.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. Schmelzp.: 182° (H., D., *B.* **29**, 1535).

m-Aethylaminophenol $C_8H_{11}ON = HO.C_6H_4.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylanilin durch Sulfuriren und Schmelzen der entstandenen Sulfosäure mit Kali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 48151; *Frdl.* **II**, 14). Durch Aethyliren der m-Aminophenyloxamidsäure, Diazotiren und Verkochen des Products (B. A.- u. S., D.R.P. 76419; *Frdl.* **IV**, 107). Durch 8—10-stdg. Erhitzen einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes der Aminophenolsulfosäure IV mit äthylschwefelsaurem Natrium auf 170—178° (BAYER & Co., D.R.P. 82765; *Frdl.* **IV**, 108). — Federförmige Krystalle aus Benzol + Ligroïn. Schmelzpunkt: 62°.

m-Diäthylaminophenol $C_{10}H_{15}ON = HO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Resorcin mit salzsaurem Diäthylamin und wässeriger Diäthylaminlösung (LEONHARDT & Co., D.R.P. 49060; *Frdl.* II, 14). Beim 10-stdg. Erhitzen von salzsaurem m-Aminophenol mit der dreifachen Gewichtsmenge Aethylalkohol auf 170° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 44002; *Frdl.* II, 70). Beim Kochen der diazotirten wässerigen Lösung von m-Amino-

diäthylanilin (B. A.- u. S., D.R.P. 44002; *Frdl.* II, 70). Aus Diäthylanilin durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure und Verschmelzen der entstandenen Diäthylanilin-m-Sulfosäure mit Natron bei 270—300° (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 44792; *Frdl.* II, 12). — Trimetrische Krystalle (WÜLFING, *B.* **29**, 502). Schmelzp.: 78° (BIEHRINGER, *J. pr.* [2] **54**, 222; vgl. MEYENBURG, *B.* **29**, 502). Kp: 276—280° (LEFÈVRE, *Bl.* [3] **15**, 901). Kp_{25}: 201°. Kp_{15}: 170° (M.). Condensation mit Monocarbonsäuren (Essigsäure, p-Nitrobenzoësäure u.s.w.) und mit Säureestern (Salicylsäureester) mittels conc. Schwefelsäure bei 175—185° zu Farbstoffen: THAUSS, SCHERLER, D.R.P. 79168; *Frdl.* IV, 259. Giebt mit Chloralhydrat ein Condensationsproduct, das durch Oxydation in einen grünblauen Farbstoff übergeht; dieser wandelt sich beim Kochen in kurzer Zeit in einen rothen Rhodaminfarbstoff um (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 81042; *Frdl.* IV, 177). Liefert mit Nitroso-Methyldiphenylamin einen grünblauen Oxazinfarbstoff (Soc. St. Denis, D.R.P. 75127; *Frdl.* III, 394). — $C_{10}H_{15}ON.HCl + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (B.).

***Phenylaminophenol, m-Oxydiphenylamin** $C_{12}H_{11}ON = HO.C_6H_4.NH.C_6H_5$ (*S. 714*). *B.* Beim 8-stdg. Erhitzen von m-Aminophenol mit Anilin bezw. dessen Chlorhydrat auf 210—215° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 46869; *Frdl.* II, 12). — Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid auf 120° entsteht m-Oxydiphenylphtalaminsäure, mit $^1/_2$ Mol.-Gew Anhydrid auf 150—160° ein Diphenylrhodamin (PIUTTI, PICCOLI, *B.* **31**, 1331). Vereinigt sich mit Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine zu Farbstoffen, die tanningebeizte Baumwolle schwarz färben (LEONHARDT & Co., D.R.P. 50612; *Frdl.* II, 184). Darstellung schwarzer Azofarbstoffe aus m-Oxydiphenylamin und seinen Aethern: CASSELLA & Co., D.R.P. 61202; *Frdl.* III, 549.

Verwendung der Alkyläther von m-Oxyphenyl-Arylaminen für Triphenylmethanfarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 65733; *Frdl.* III, 119; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 62539, 63260, 64217; *Frdl.* III, 142—146.

m-Pikrylaminophenol $C_{12}H_8O_7N_4 = HO.C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}$. *B.* Aus Pikrylchlorid (S. 51) und m-Aminophenol in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 433). — Tiefrothe, anscheinend krystallalkoholhaltige Nadeln, die bei 100° hellorangeroth werden. Schmelzp.: 203—204°. Lösung in Alkalien roth.

m-Dioxydiphenylamin $NH(C_6H_4.OH)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 715.*

Tolyl-m-Aminophenol** $C_{13}H_{13}ON = HO.C_6H_4.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 714—715*). a) ***o-Tolylaminophenol (*S. 714*). *B.* Beim 8-stdg. Erhitzen von salzsaurem m-Aminophenol mit o-Toluidin (S. 245) auf 210—220° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 46869; *Frdl.* II, 13). Verwendung für Rhodamin- und Rhodol-Farbstoffe: B. A.- u. S., D.R.P. 96668; C. **1898** II, 317.

b) ***p-Tolylaminophenol*** (*S. 715*). *B.* Beim 8-stdg. Erhitzen von salzsaurem m-Aminophenol mit p-Toluidin (S. 262) auf 210—220° (B. A.- u. S., D.R.P. 46869; *Frdl.* II, 13).

Benzyl-m-Aminophenol $C_{13}H_{13}ON = HO.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von gleichen Theilen Resorcin und Benzylamin (S. 286) bei ca. 200° (B. A.- u. S., D.R.P. 98972; *C.* **1898** II, 1151). — Dickes Oel. Kann zur Darstellung von Rhodaminfarbstoffen Verwendung finden. Das Chlorhydrat (weisse, krystallinische Masse) ist in Wasser leicht löslich.

Verwendung benzylirter m-Aminophenole zur Darstellung von „Säurebenzeïnen" (roth) (B. A.- u. S., D.R.P. 97015; *C.* **1898** II, 566).

Aethylbenzyl-m-Aminophenol $C_{15}H_{17}ON = HO.C_6H_4.N(C_2H_5)CH_2.C_6H_5$. Hellbraune Krystallmasse. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aetzalkalien. Verwendung zur Darstellung von Rhodaminfarbstoffen: B. A.- u. S., D.R.P. 59996; *Frdl.* III, 168; D.R.P. 98971; *C.* **1898** II, 1112.

Chlorameisensäure-Diäthylaminophenylester $C_{11}H_{14}O_2NCl = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.O.COCl$. *B.* Aus Diäthyl-m-Aminophenol und $COCl_2$ (+ Benzol) (v. MEYENBURG, *B.* **29**, 507). — Syrup. Erstarrt nach längerem Stehen bei 0°.

Dimethyl-m-aminophenylacetat $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N.C_6H_4.O.C_2H_3O$. *B.* Aus Dimethyl-m-Aminophenol und Essigsäureanhydrid (v. MEYENBURG, *B.* **29**, 508). Man destillirt das Product im Vacuum. — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 36,5°. Kp_5: 160°. Mit $COCl_2$ entstehen blaue Farbstoffe.

Diäthyl-m-Aminophenylacetat $C_{12}H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.O.C_2H_3O$. Erstarrt nicht bei —20°. Kp_5: 160,5°. Mit $COCl_2$ entstehen blaue Farbstoffe (M.).

Aminoacetanisid, Glykocoll-m-Anisidin $C_9H_{12}O_2N_2 = NH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_4.OCH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 96° (MAJERT, D.R.P. 59121, 59874; *Frdl.* III, 916, 918).

Diglykolamidsäure-m-Anisid $C_{18}H_{21}O_4N_3 = NH(CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.CH_3)_2$. Schmelzp.: 116° (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* III, 916).

Aminoacetphenetid, Glykocoll-m-Phenetidin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = NH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 92° (M., D.R.P. 59121, 59874; *Frdl.* III, 916, 918).

Diglykolamidsäure-m-Phenetid $C_{20}H_{25}O_4N_3 = NH(CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 130—131° (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* III, 916).

Tetramethyl-m-Diaminodiphenylcarbonat $C_{17}H_{20}O_3N_2 = CO[O.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 50 ccm Normal-Phosgenlösung (in Benzol) in die Lösung von 13,8 g Dimethyl-m-Aminophenol in 200 ccm ½-Normal-Natronlauge (v. Meyenburg, *B.* **29**, 504). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137—138°. Kp_{15}: 265°. Löslich in ca. 10 Thln. heissem Alkohol (95%). Sehr leicht löslich in Benzol, CS_2 und Aceton, unlöslich in Wasser. Mit Anilin entsteht bei 190° Diphenylharnstoff (S. 186). — $C_{17}H_{20}O_3N_2.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 205° unter Zersetzung. — $C_{17}H_{20}O_3N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe Krystallkörner aus Wasser. Amorphes Pulver aus Alkohol. — Pikrat. Schmelzp.: 162°.

Tetraäthyl-m-Diaminodiphenylcarbonat $C_{21}H_{28}O_3N_2 = CO[O.C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Diäthyl-m-Aminophenol und $COCl_2$ in Benzol-Lösung + Natronlauge (M., *B.* **29**, 506). — Prismen aus Holzgeist. Schmelzp.: 67°. Kp_5: 292°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. — $C_{21}H_{28}O_3N_2.2HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 205° unter Zersetzung. — $C_{21}H_{28}O_3N_2.H_2PtCl_6$. Amorph, äusserst unbeständig. — $C_{21}H_{28}O_3N_2.2HJ$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 201°.

m-Oxyphenylharnstoff $C_7H_8O_2N_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus salzsaurem m-Aminophenol und Kaliumcyanat in wenig heissem Wasser (R. Meyer, Sundmacher, *B.* **32**, 2114). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 180—181°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, kaum in Benzol.

a-β-Chlorpropyl-b-m-Phenetylharnstoff $C_{12}H_{17}O_2N_2Cl = CH_3.CHCl.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 116° (Menne, *B.* **33**, 665).

a-Allyl-b-m-Phenetylharnstoff $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_3H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 154° (M., *B.* **33**, 665).

m-Phenetyl-Propylenpseudoharnstoff $C_{12}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix}CH_3.CH.O\\ \cdot\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 112—113° (M., *B.* **33**, 665). — $(C_{12}H_{16}O_2N_2)_2.H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 180° unter Aufschäumen. — $C_{12}H_{16}O_2N_2.HAuCl_4$. Schmelzp.: 150°. — Pikrat $C_{12}H_{16}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 166—168°.

m-Oxycarbanilid $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von m-Oxyphenylharnstoff (s. o.) mit Anilin auf 180—190° (R. Meyer, Sundmacher, *B.* **32**, 2114). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 230—232°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

Di-m-Oxycarbanilid $C_{13}H_{12}O_3N_2 = OH.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Kochen von m-Oxybenzazid (Spl. zu Bd. II, S. 1518) mit Wasser (Struve, Radenhausen, *J. pr.* [2] **52**, 236). Durch Erhitzen von m-Oxyphenylharnstoff (s. o.) mit m-Aminophenol auf 180—190° (R. M., S., *B.* **32**, 2115). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 222° (M., S.); 220° (S., R.).

m-Oxyphenylthioharnstoff $C_7H_8ON_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus salzsaurem m-Aminophenol und Rhodankalium in wenig heissem Wasser (R. M., S., *B.* **32**, 2115). — Prismen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 183—184°.

m-Oxythiocarbanilid $C_{13}H_{12}ON_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen von m-Aminophenol mit Phenylsenföl (S. 193) in Alkohol (R. M., S., *B.* **32**, 2116). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 155—156°.

m-Dioxythiocarbanilid $C_{13}H_{12}O_2N_2S = CS(NH.C_6H_4.OH)_2$. *B.* Durch 15-stdg. Kochen von m-Aminophenol mit CS_2 in Alkohol (R. M., S., *B.* **32**, 2116). — Gelbliche Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 164—165°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

m-Oxyphenyloxamidsäure $C_8H_7O_4N = HO.C_6H_4.NH.CO.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) mittels verdünnter Natronlauge (R. M., S., *B.* **32**, 2117). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 215° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Toluol.

Aethylester $C_{10}H_{11}O_4N = HO.C_6H_4.NH.CO.CO.O.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von m-Aminophenol mit 5 Thln. Oxalsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 279) (R. M., S., *B.* **32**, 2117). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 183—184°.

m-Oxyphenyloxamid $C_8H_8O_3N_2 = HO.C_6H_4.NH.CO.CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf m-Oxyphenyloxamidsäureäthylester (s. o.) (R. M., S., *B.* **32**, 2117). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 225—227°. Löslich in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, sehr wenig in Toluol.

Bis-m-oxyphenyl-Oxamid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = HO.C_6H_4.NH.CO.CO.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen gleicher Theile m-Aminophenol und Oxaldiäthyläthylester (Spl. Bd. I, S. 279) auf 170°, neben einer rothgelben, in alkoholischer Lösung grün fluorescirenden Substanz (R. M., S., *B.* **32**, 2118). — Blättchen aus Alkohol. Nädelchen aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 269—270°.

p-Toluolsulfaminophenol $C_{13}H_{13}O_3NS = C_7H_7.SO_2.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Bei längerem Kochen von (2 Mol.-Gew.) m-Aminophenol mit (1 Mol.-Gew.) p-Toluolsulfonamid (S. 76) und Alkohol (TRÖGER, ULLMANN, *J. pr.* [2] **51**, 442). — Nadeln. Schmelzp.: 157°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung entsteht p-Toluolsulfonamid.

c) ***p-Aminophenol*** (*S. 715—722*). *B.* Beim Kochen der wässerigen Lösung von p-Nitrophenol (S. 378) mit Zinkstaub bis zur Entfärbung (BAMBERGER, *B.* **28**, 251). Beim Behandeln einer Lösung von Nitrobenzol (S. 47) in conc. Schwefelsäure mit Zinkstaub bei 50—80° (Höchster Farbw., D.R.P. 96853; *C.* **1898** II, 160). {Bei der Elektrolyse einer Lösung von Nitrobenzol in 7 Thln. Schwefelsäure (GATTERMANN, ...)}; D.R.P. 75260; *Frdl.* **III**, 53. Bei der Einwirkung von wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol (S. 44), neben viel Azoxybenzol und zahlreichen anderen Verbindungen (B., *B.* **33**, 1934). Bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin (S. 241) sowie beim Kochen von Phenylhydroxylamin mit Anilinsulfat in wässeriger Lösung, neben anderen Producten (B., LAGUTT, *B.* **31**, 1501; WOHL, D.R.P. 83433; *Frdl.* **IV**, 53). Durch Reduction von Oxyazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1407) oder p-Nitrophenol mit Schwefelnatrium bei Gegenwart von Aetzalkali (VIDAL, D.R.P. 95755; *C.* **1898** I, 813). Neben anderen Producten aus Anilin durch Oxydation mittels unterchloriger Säure oder mittels $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd (B., TSCHIRNER, *B.* **31**, 1523; *A.* **311**, 78). Tritt im Harn von Kaninchen auf, denen Acetanilid (S. 169) (JAFFÉ, *H.* **12**, 305) oder Formanilid (S. 166) (KLEINE, *H.* **22**, 330) gegeben wird. — *Darst.* Durch Reduction von p-Nitrophenol mit Eisen und Salzsäure (PAUL, *Z. Ang.* **1897**, 172) oder mit Zinkstaub und Bisulfitlösung (nascirende, hydroschweflige Säure) (GOLDBERGER, *C.* **1900** II, 1014). Man trägt innerhalb ½ Stunde 350 g Zinkstaub in ein erhitztes Gemisch aus 200 g Nitrophenol, 1 L. Wasser und 20 g trocknem $CaCl_2$ ein (LUMIÈRE, SEYEWITZ, *Bl.* [3] **11**, 1043). Durch Reduction von p-Azophenol (Hptw. Bd. IV, S. 1406) mit $ZnCl_2$ + HCl oder Zinkstaub in alkalischer Lösung (TÄUBER, D.R.P. 82426; *Frdl.* **IV**, 105). Zur *Reinigung* kocht man das p-Aminophenol mit Aceton (HANTZSCH, FREESE, *B.* **27**, 2531).

Ueber einen aus p-Aminophenol durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ in salzsaurer Lösung erhaltenen braunen Farbstoff vgl. Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P 59964; *Frdl.* **III**, 998. Verwendung zum Färben von Haaren: ERDMANN, D.R.P. 51073; *Frdl.* **II**, 499. Verwendung als photographischer Entwickeler („Rhodinal"): ANDRESEN, D.R.P. 60174; *B.* **25** Ref., 305. Verwendung für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 79165; *Frdl.* **IV**, 750). Verhalten beim Schmelzen mit Schwefel: VIDAL, *C.* **1897** II, 748; RIS, *B.* **33**, 798; Vidal-Ges., D.R.P. 114802; *C.* **1900** II, 932; Soc. St. Denis, V., D.R.P. 85330; 88392; *Frdl.* **IV**, 1049, 1052). Unter der Einwirkung von Alkalisulfid bei Gegenwart eines Kupfersalzes entsteht ein grüner, substantiver Farbstoff (LEPETIT, DOLLFUS & GANSSER, D.R.P. 101577; *C.* **1899** I, 1091). Durch Erhitzen mit Sulfanilsäure (S. 322) auf 175—225° entsteht ein in Säuren unlöslicher, in Alkalien mit blauer Farbe löslicher, substantiver Farbstoff, der durch Erhitzen mit Schwefel und Natronlauge in einen substantiven, schwarzen Farbstoff übergeht (V., D.R.P. 104105, 108496; *C.* **1899** II, 923; **1900** I, 1183; Vidal-Ges., D.R.P. 109736, 115003; *C.* **1900** II, 299, 1143). Beim Erhitzen molekularer Mengen von p-Aminophenol und Oxalester auf 160° entstehen p-Oxyphenyloxamidsäureester und Bis-p-oxyphenyloxamid (S. 409) (PIUTTI, PICCOLI, *B.* **31**, 331). — $C_6H_7ON.H_3PO_4$. Nädelchen aus siedendem Wasser (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 245). — Bitartrat $C_6H_7ON.C_4H_6O_6$. Schmelzp.: 216°. Löslich in 27 Thln. Wasser von 15°, sehr leicht löslich in heissem Wasser (geeignet zur Reinigung von rohem p-Aminophenol) (HINSBERG, *A.* **305**, 288).

S. 715, Z. 2 v. u. statt: „in Chlorkalklösung" lies: „in verdünnte Chlorkalklösung".
*S. 716, Z. 7 v. o. streiche: „J. pr. [2] **19**, 317".*

***Methyläther, p-Anisidin** $C_7H_9ON = CH_3.O.C_6H_4.NH_2$ (*S. 716*). Schmelzp.: 57,2°. Kp: 243° (i. D.). D^{55}_{55}: 1,0866. D^{90}_{90}: 1,0786. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,90 bei 68,8° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1245). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 452. Condensation mit Citronensäure: v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 88548; *Frdl.* **IV**, 1171. Einwirkung von Formaldehyd: GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **21**, 396. Liefert mit Cyan in alkoholischer Lösung farbloses Cyan-p-Anisidin und gelbes Cyan-Tri-p-methoxyphenylguanidin (S. 412) (MEVES, *J. pr.* [2] **61**, 463). — *$C_7H_9ON.HCl$. Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, ENGLER, *B.* **33**, 2152 Anm. — Primäres Citrat. Schmelzp.: 187° (ROOS, D.R.P. 101951; *C.* **1899** I, 1176).

S. 716, Z. 15 v. o. statt: „Körner" lies: „Körner, Wender".

***Aethyläther, p-Phenetidin** $C_8H_{11}ON = C_2H_5.O.C_6H_4.NH_2$ (*S. 716*). *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure oder Salzsäure auf Phenylhydroxylamin (S. 241), neben geringen Mengen der o-Verbindung, p- und o-Aminophenol und anderen Producten (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* **31**, 1501). Bei der Reduction von p-Azophenetol (Hptw. Bd. IV, S. 1406) mit Zinn + Salzsäure (RIEDEL, D.R.P. 48543; *Frdl.* **II**, 526). — *Darst.* Man führt Benzyliden-p-Aminophenol (Hptw. Bd. III, S. 32) durch 3-stdg. Erhitzen

mit C_2H_5Br und Natronlauge in alkoholischer Lösung in Benzyliden-p-Phenetidin über und spaltet letzteres durch Erwärmen mit Säuren (Höchster Farbw., D.R.P. 69 006; *Frdl.* **III**, 55). — Schmelzp.: 2,4° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 232). Kp_{760}: 254,2—254,7° (corr.) (KINZEL, *Ar.* **229**, 330). D^{15}: 1,0613 (K.). Bei der Oxydation des p-Phenetidins bilden sich: eine Farbbase $C_{24}H_{22}O_5N_2$ (s. u.), p-Azophenetol, ein bei 178° schmelzender Körper (p-Oxyazophenetol?), Chinon (Hptw. Bd. III, S. 327 sub b), Essigsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und harzige Producte (K., *Ar.* **229**, 329). Aus p-Phenetidin und CS_2 in Aether entsteht zunächst als weisser, zersetzlicher Niederschlag p-phenetyldithiocarbaminsaures Phenetidin; beim Zufügen von Schwefel geht dasselbe unter Entwickelung von H_2S in a,b-Bisäthoxyphenylthioharnstoff (S. 406) über (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2247). Phenetidin bildet mit Acetessigester und seinen Alkylderivaten bei höherer Temperatur a,b-Bis-p-äthoxyphenylharnstoff (S. 405) unter Abspaltung von Alkohol und Keton (FOGLINO, *C.* **1898** I, 501). Nachweis im Harn: EDLESSEN, *C.* **1900** I, 573. — $C_8H_{11}ON.H_3PO_4$. Schuppen (aus heissem Wasser). Unlöslich in Aether (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 245). — $(C_8H_{11}ON)_2.H_3PO_4$. Blättchen (aus heissem Wasser). Leicht löslich in heissem Wasser (R., SCH.). — Saures, äpfelsaures Salz $C_8H_{11}ON.C_4H_6O_5$. Weisse Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt: 150° (CAMPANARO, *G.* **28** II, 193). — Primäres Citrat. Prismen. Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (Roos, D.R.P. 101951; *C.* **1899** I, 1176).

Verbindung $C_{24}H_{22}O_5N_2 = C_{18}H_7(O.C_2H_5)_3O_2N_2$. *B.* Bei der Oxydation von p-Phenetidin neben anderen Producten (KINZEL, *Ar.* **229**, 329). — Braunes Krystallpulver. Sublimirt in Nadeln. Löslich in 900 Thln. Alkohol, etwas leichter löslich in Xylol, Benzol und Chloroform, löslich in conc. Säuren mit blauer Farbe. Durch Wasserzusatz wird die Base wieder ausgeschieden. Bei der Reduction entsteht eine Leukoverbindung $C_{24}H_{24}O_5N_2$.

p-Aminophenol-ω-Aminoäthyläther $C_8H_{12}ON_2 = NH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Combination von p-Nitrophenolkalium (S. 378) mit Bromäthylamin (Spl. Bd. I, S. 601) und nachherige Reduction (BAYER & Co., D.R.P. 88 502; *Frdl.* **IV**, 814). — Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co.

p-Aminophenol-ω-Dimethylaminoäthyläther $C_{10}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N.CH_2.CH_2.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus p-Nitrophenol-β-Bromäthyläther (Hptw. Bd. II, S. 682) durch Combination mit Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) und nachherige Reduction (B. & Co., D.R.P. 88 502; *Frdl.* **IV**, 814). — Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co.

p-Amino-Diphenyläther $C_{12}H_{11}ON = C_6H_5.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei der Reduction von Phenyl-p-Nitrophenyläther (S. 379), gelöst in Alkohol, mit Zinn + Salzsäure (HÄUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **29**, 1447). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroïn. — $C_{12}H_{11}ON.HCl$. Kurze Nadeln. — $(C_{12}H_{11}ON)_2H_2SO_4$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Das Acetylderivat schmilzt bei 127° (H., T.).

2,4′-Diaminodiphenyläther $C_{12}H_{12}ON_2 = (NH_2.C_6H_4)_2O$. *B.* Aus 2,4′-Dinitrodiphenyläther (S. 379) mit Zinn und Salzsäure (H., B., *B.* **29**, 2085). — Schmelzp.: 78—80°. — $C_{12}H_{12}ON_2.2HCl$.

4,4′-Diaminodiphenyläther $C_{12}H_{12}ON_2 = (NH_2.C_6H_4)_2O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 656 und Spl. Bd. II, S. 357.*

* **p-Aminophenol-Aethylenäther** $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (NH_2.C_6H_4.O)_2C_2H_4$ (*S. 716*). *Darst.* Durch Reduciren der entsprechenden Nitroverbindung (S. 379) mit Eisen in Eisessig und Verseifen des erhaltenen Acetats mit alkoholischer Salzsäure (KINZEL, *Ar.* **236**, 261). — Schmelzp.: 176°. Löslich in heissem Alkohol. Conc. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe. Ueber Disazofarbstoffe aus diazotirtem p-Aminophenoläthylenäther vgl. Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 47 301; *Frdl.* **II**, 459. — $C_{14}H_{16}O_2N_2.2HCl$. Weisse, in Wasser lösliche Nadeln. — $C_{14}H_{16}O_2N_2.H_2SO_4$. In Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche Nadeln. — Oxalat $C_{14}H_{16}O_2N_2.C_2H_2O_4$. Prismatische Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

p-Methylaminophenol $C_7H_9ON = HO.C_6H_4.NH.CH_3$. *B.* Aus p-Oxyphenylglycin (S. 411) durch CO_2-Abspaltung beim Erhitzen auf 245—247° (PAUL, *Z. Ang.* **1897**, 171). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 85°. Geht durch Oxydation mit PbO_2 + Schwefelsäure, sowie mit Chlorkalk in Chinon (Hptw. Bd. III, S. 327 sub b) über. Verwendung zum Färben von Haaren und Federn: ERDMANN, D.R.P. 80 814; *Frdl.* **IV**, 1069. — $(C_7H_9ON)_2H_2SO_4$.

p-Dimethylaminophenol $C_8H_{11}ON = HO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Durch 6—8-stdg. Erwärmen von 50 g Aminophenol mit 200 g Methyljodid, 130 g Soda und 750 g Wasser und Destilliren des erhaltenen aus Alkohol + Aether umkrystallisirten Trimethyl-p-oxyphenylammoniumjodids unter 30 mm Druck. Als Nebenproduct entsteht etwas p-Dimethylaminoanisol, welches beim Behandeln des Products mit verdünnter Natronlauge ungelöst bleibt (v. PECHMANN, *B.* **32**, 3682 Anm.). — Krystalle. Schmelzp.: 74—76°. Kp_{30}: 165°.

Aethyläther des p-Dimethylaminophenols $C_{10}H_{15}ON$ $C_2H_5.O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Bei der trockenen Destillation des p-Aethoxyphenyl-Trimethylammoniumjodids (s. u.) Knorr, *A.* **293**, 34). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 35—36,5°. Mit Wasserdampf flüchtig.

Aethoxyphenyltrimethylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_2N = C_2H_5.O.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. — $C_2H_5O.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. Nadeln. Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 230—235° (K., *A.* **293**, 34). Zerfällt bei der trockenen Destillation in CH_3J und p-Dimethylaminophenol-Aethyläther (s. o.). — $(C_{11}H_{18}ONCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene, reguläre Krystalle.

S. 717, Z. 11 v. o. statt: „$C_{20}H_{24}N_4O$“ lies: „$C_{20}H_{24}N_4O_6$“.

S. 717, Z. 22 v. u. statt: „beim Erhitzen“ lies: „beim Behandeln in der Kälte“.

S. 717, Z. 3 v. u. statt: „beim Erhitzen“ lies: „beim Stehen“.

p-Nitrophenyl-p-aminophenol, 4-Oxy-4'-Nitrodiphenylamin $C_{12}H_{10}O_3N_2 = HO.C_6H_4.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus der 4-Oxy-4'-Nitrodiphenylaminsulfonsäure(2') (s. u.) durch Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Druck (Höchster Farbw., D.R.P. 112 180; *C.* **1900** II, 701). — Gelbbraune Krystalle. Leicht löslich mit gelber Farbe in heissem Wasser und Alkalien.

2,4-Dinitrophenyl-p-aminophenol, 4-Oxy-2',4'-Dinitrodiphenylamin $C_{12}H_9O_5N_3 = HO.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) und p-Aminophenol (Nietzki, Simon, *B.* **28**, 2973). — Rothe Blättchen. Schmelzp.: 190°. Beim Erhitzen mit Schwefelalkalien und Schwefel entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff („Immedialblau“) (Casella & Co., D.R.P. 103 861; *C.* **1899** II, 896). Durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht daraus ein tiefblauer Farbstoff (C. & Co., D.R.P. 110 367; *C.* **1900** II, 296). Ein blauer Farbstoff entsteht daraus auch durch Kochen mit Alkohol (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 109 456; *C.* **1900** II, 298). Oxydinitrodiphenylamin liefert beim Kochen mit wässerigen Alkalien unter Ammoniakabspaltung braune Körper, welche durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien braune Farbstoffe liefern (C. & Co., D.R.P. 112 484; *C.* **1900** II, 700). Mit Chlorschwefel bei 120° entsteht ein Product, das bei Behandlung mit Alkalilauge in einen braunen, bei Behandlung mit Schwefelnatriumlösung in einen blauschwarzen Baumwollfarbstoff übergeht (Farbw. Griesheim, D.R.P. 109 586, 111 950, 112 299; *C.* **1900** II, 298, 612, 699). — Das Acetylderivat schmilzt bei 129° (N., S.).

Methyläther $C_{13}H_{11}O_5N_3 = CH_3.O.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei 1½—2-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Brom-1,3-Dinitrobenzol (Hptw. Bd. II, S. 87) mit 2 Mol.-Gew. p-Anisidin (S. 397) und Alkohol (O. Fischer, *B.* **29**, 1875). — Scharlachrothe Spiesse (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Alkohol.

Dinitrophenyläther $C_{18}H_{11}O_9N_5 = (NO_2)_2C_6H_3.O.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-2',4'-Dinitrodiphenylamin (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Chlordinitrobenzol durch Erhitzen mit wässerigem Alkali am Rückflusskühler (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 111 892; *C.* **1900** II, 610). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 225°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und CS_2, leichter in heissem Toluol. Lösung in conc. Schwefelsäure braunroth. Giebt mit Schwefel und Schwefelalkali einen schwarzen substantiven Baumwollfarbstoff.

* **p-Pikrylaminophenol** $C_{12}H_8O_7N_4 = (NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.OH$ (*S. 718*). Schmelzpunkt: 172—173° (Wedekind, *B.* **33**, 433).

4,4'-Dioxydiphenylamin $C_{12}H_{11}O_2N = NH(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Durch 7-stdg. Erhitzen von Hydrochinon (Hptw. Bd. II, S. 938) mit Salmiak und Natronlauge auf 160—180° (Schneider, *B.* **32**, 689). Durch 5-stdg. Erhitzen von p-Aminophenol mit Hydrochinon und geschmolzenem $CaCl_2$ auf 160—180° (Sch.). Aus Hydrochinon durch Erhitzen mit Phospham: $4C_6H_4(OH)_2 + PN_2H = H_3PO_4 + 2NH[C_6H_4(OH)]_2$ (Vidal, D.R.P. 106 823; *C.* **1900** I, 743). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 174,5°. Schwer löslich in Benzol, Ligroïn und Aether, leicht in Eisessig und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien mit blauer Farbe (unter Bildung von Indophenol). Die blaue Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Wasserzusatz braun. Wird von HgO in Benzol zu Indophenol oxydirt. Liefert mit Schwefel bei 180° ein schwarzbraunes, in Säuren unlösliches, in Alkalien mit blauer Farbe lösliches Product; letztere Lösung färbt Baumwolle direct blau.

4-Oxy-4'-Nitrodiphenylaminsulfonsäure(2') $C_{12}H_{10}O_6N_2S = HO.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. *B.* Aus 4-Chlor-1-Nitrobenzolsulfonsäure(3) (S. 75) und p-Aminophenol (Höchster Farbw., D.R.P. 112 180; *C.* **1900** II, 701). — Giebt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Druck Oxynitrodiphenylamin (s. o.) unter Abspaltung der Sulfogruppe. Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali auf 130—150° entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 114 265; *C.* **1900** II, 998).

4-Oxy-2'-Nitrodiphenylaminsulfonsäure(4') $C_{12}H_{10}O_6N_2S = HO.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. *B.* Aus p-Aminophenol, 2-chlor-1-nitrobenzol-5-sulfonsaurem Natrium (S. 75) und Natriumacetat bei 140—150° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 107 996; *C.* **1900** I, 1056).

— Liefert mit Schwefel und Schwefelnatrium bei 130—140° einen schwarzen Schwefelfarbstoff.

*Tolyl-p-Aminophenol $C_{13}H_{13}ON$ = $HO.C_6H_4.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 718*). a) ***o-Tolylderivat*** (*S. 718*). Aethyläther $C_{15}H_{17}ON$ = $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_7H_7$. Kurze Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 81—82°. Kp: 354° (JACOBSON, HENRICH, *A.* **287**, 175).

Nitrosamin des Aethyläthers $C_{15}H_{16}O_2N_2$ = $C_2H_5O.C_6H_4.N(NO).C_7H_7$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 71—72° (J., H.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

c) ***m-Tolylderivat.***

Chlortolyl-p-Aminophenoläthyläther, 4-Aethoxy-3'-Methyl-4'-Chlordiphenylamin $C_{15}H_{16}ONCl$ = $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_6H_3Cl.CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Aminoderivat $C_{15}H_{18}ON_2$ (Spl. zu Bd. IV, S. 609) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (J., *A.* **287**, 168). — Blättchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 77—78°. Schwer löslich in Ligroïn.

Nitrosamin $C_{15}H_{15}O_2N_2Cl$ = $C_2H_5O.C_6H_4.N(NO).C_6H_3Cl.CH_3$. Gelbe Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 49—50° (J.). Leicht löslich in Aether und Ligroïn.

Dinitrotolylaminophenol, 4-Oxy-3'-Methyl-4',6'-Dinitrodiphenylamin $C_{13}H_{11}O_5N_3$ = $HO.C_6H_4.NH.C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-2,4-Dinitrotoluol (S. 57), p-Aminophenol und Natriumacetat am Rückflusskühler (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2508). — Rothe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 194—195°. Beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer Farbstoff.

Benzylaminophenoläthyläther, N-Benzyl-p-Phenetidin $C_{15}H_{17}ON$ = $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 126,5 Thln. Benzylchlorid (S. 26) mit 274 Thln. p-Phenetidin (S. 397) (RIEDEL, D.R.P. 81743; *Frdl.* **IV**, 1174). — Blättchen aus Alkohol und Wasser. Schmelzp.: 45—46°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

*o-Nitrobenzyl-p-Aminophenol $C_{13}H_{12}O_3N_2$ = $HO.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$ (*S. 718*). Methyläther $C_{14}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3.O.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Entsteht neben Dinitrodibenzyl-p-Anisidin aus (1 Mol.-Gew.) o-Nitrobenzylchlorid, (S. 57) (2 Mol.-Gew.) p-Anisidin (S. 397) und Alkohol (BUSCH, HARTMANN, *J. pr.* [2] **52**, 405; SCHILLING, *J. pr.* [2] **54**, 283). — Hellscharlachrothe Blätter aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 73°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Bei der Reduction mit Zink + Eisessig entstehen o-Aminobenzyl-p-Anisidin (Hptw. Bd. IV, S. 629) und p-Anisylindazol (perlmutterglänzende Blättchen; Schmelzpunkt: 133°) (B., H.). — $C_{14}H_{14}O_3N_2.HCl$. Nadeln aus Aether + Alkohol. Schmelzp.: 185°.

o-Nitrobenzyl-p-Phenetylnitrosamin $C_{15}H_{15}O_4N_3$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.N(NO).CH_2.C_6H_4.NO_2$. Orangefarbene Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 95° (BUSCH, *B.* **27**, 2903). — Schwer löslich in Ligroïn.

S. 719, Z. 5—7 v. o. Das an dieser Stelle aufgeführte Formylderivat $C_{16}H_{16}O_4N_2$ gehört zu der S. 718, Z. 11—5 v. u. beschriebenen Verbindung $C_{15}H_{16}O_3N_2$.

α-Naphtylaminophenolmethyläther, p-Methoxyphenyl-α-Naphtylamin $C_{17}H_{15}ON$ = $CH_3.O.C_6H_4.NH.C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem p-Anisidin (S. 397) mit α-Naphtylamin (S. 329) (BAYER & Co., D.R.P. 80669; *Frdl.* **III**, 136). — Blättchen. Schmelzp.: 110°.

p-Aethoxyphenyl-α-Naphtylamin $C_{18}H_{17}ON$ = $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_{10}H_7$. Prismen. Schmelzp.: 89° (BAYER & Co., D.R.P. 80669; *Frdl.* **III**, 136.

*Säurederivate des p-Aminophenols (*S. 719—721*).

Derivate anorganischer Säuren.

Di-p-phenetidinophosphorsäure $C_{16}H_{21}O_4N_2P$ = $(C_2H_5O.C_6H_4.NH)_2PO.OH$. *B.* Neben Orthophosphorsäure-p-Phenetidid (s. u.), durch Schütteln von p-Phenetidin (S. 397) mit $POCl_3$ in 10%iger Natronlauge (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2110). — Krystalle aus Alkohol + conc. Salzsäure. Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Natriumsalz. Nädelchen aus Alkohol + Aether. Prismen aus Aceton. Leicht löslich in Wasser.

Phosphorsäure-p-Phenetidid $C_{24}H_{30}O_4N_3P$ = $PO(NH.C_6H_4.O.C_2H_5)_3$. *B.* Durch Schütteln von p-Phenetidin mit $POCl_3$ in 25%iger Natronlauge unter Kühlung, neben Diphenetidinophosphorsäure (s. o.) (A., R., *B.* **33**, 2109). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol.

Di-p-phenetidinothiophosphorsäure $C_{16}H_{21}O_3N_2SP$ = $(C_2H_5O.C_6H_4.NH)_2PSOH$. *B.* Durch Schütteln von p-Phenetidin (S. 397) mit $PSCl_3$ in Alkali, neben Thiophosphorsäurephenetidid (s. u.) (A., R., *B.* **33**, 2114). — Weisser Niederschlag. Sehr leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich durch Kochen mit Wasser oder Alkohol.

Thiophosphorsäure-p-Phenetidid $C_{24}H_{30}O_3N_3SP$ = $PS(NH.C_6H_4.O.C_2H_5)_3$. Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und heissem Eisessig, sehr wenig in Aether, unlöslich in Wasser (A., R., *B.* **33**, 2114).

Derivate der Fettsäuren.

Formyl-p-Aminophenolmethyläther, Form-p-anisidid $C_8H_9O_2N = CH_3.O.C_6H_4.NH.CHO$. *B.* Aus salzsaurem p-Anisidin (S. 397), Ameisensäure und ameisensaurem Natrium (BAYER & Co., D.R.P. 49075; *Frdl.* **II**, 528). — Schmelzp.: 81°.

Form-p-phenetidid $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CHO$. *B.* Aus salzsaurem p-Phenetidin (S. 397), Ameisensäure und ameisensaurem Natrium (BAYER & Co., D.R.P. 49075; *Frdl.* **II**, 528). Aus p-Phenetidin und Ameisenessiganhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 429; D.R.P. 115334; *C.* **1900 II**, 1141). — Blättchen. Schmelzp.: 69° (B. & Co.); 68,5° (BÉ.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und heissem Wasser.

o-Nitrobenzyl-Form-p-anisidid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_3O.C_6H_4.N(CHO).CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 1 Thl. o-Nitrobenzyl-p-Aminophenol-Methyläther (S. 400) mit 4 Thln. Ameisensäure (SCHILLING, *J. pr.* [2] **54**, 284). — Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 69°. Mit Zinkstaub + Salzsäure entsteht p-Anisyldihydrochinazolin (Hptw. Bd. IV, S. 873).

Methenyl-Di-p-anisidin, Bismethoxyphenylformamidin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.NH.CH:N.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Anisidin (S. 397) mit Orthoameisensäureäther (Spl. Bd. I, S. 117) (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **22**, 1033; D.R.P. 97103; *C.* **1898 II**, 523). — Schmelzp.: 112°.

Methenyl-Di-p-phenetidin $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 115° (G., *Ch. Z.* **22**, 1033; D.R.P. 97103; *C.* **1898 II**, 523). Das Hydrochlorat schmilzt über 200°. Das Acetat ist in Wasser schwer löslich.

***p-Acetylaminophenol** $C_8H_9O_2N = HO.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ (*S. 719*). Monokline Prismen. Schmelzp.: 168—169°. D^{21}: 1,293 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 387). Schmelzp.: 167° bis 168° (VIGNOLO, *R. A. L.* [5] **6 I**, 71). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 462.

***Methyläther, Acet-p-anisidid, Methacetin** $C_9H_{11}O_2N = CH_3.O.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ (*S. 719*). — $(C_9H_{11}O_2N)_2.J_3$. Rothbraune Tafeln aus Essigsäure. Schwer löslich in Wasser (PIUTTI, *G.* **25 II**, 525). — **Quecksilberverbindung, Mercuriomethacetin** $C_{18}H_{20}O_4N_2Hg = [CH_3.O.C_6H_4.N(C_2H_3O)]_2Hg$. *B.* Aus Methacetin und Sublimat in alkoholischer Lösung durch Soda (PRUSSIA, *G.* **28 II**, 123). Farblose Nadeln. Schmelzp.: 191—191,5°. Wird durch die meisten Lösungsmittel zersetzt.

***Aethyläther, Acet-p-phenetidid, Phenacetin** $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ (*S. 719*). *B.* Durch Acetylirung von p-Phenetidin (S. 397) oder durch Aethylirung von p-Acetylaminophenol (s. o.) (HINSBERG, *A.* **305**, 278). Aus p-Acetylaminophenol und äthylschwefelsaurem Kalium durch 4-stdg. Erhitzen in alkoholischem Natron auf 150° (TÄUBER, D.R.P. 85988; *Frdl.* **IV**, 1167). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 135° (uncorr.). Löslich in 1500 Thln. heissem Wasser und in 70 Thln. siedendem Wasser. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 462. Liefert bei der Einwirkung von Jod in Gegenwart von freier Säure eine Verbindung $C_{20}H_{25}O_4N_2J_2$ (Jodophenin), welche aus Essigsäure in grossen, grünroth schillernden Säulen oder braunen Nadeln krystallisirt, die in Eisessig leicht löslich, in Alkohol ziemlich leicht, in Benzol, $CHCl_3$ schwer und in Wasser fast unlöslich sind und das Jod leicht, z. B. beim Kochen mit Wasser, abgeben (RIEDEL, D.R.P. 58409; *Frdl.* **III**, 875). Wird beim Erwärmen mit 10—12%iger Salpetersäure gelb gefärbt und in o-Nitrophenacetin (Hptw. Bd. II, S. 732, Z. 27 v. o. und Spl. Bd. II, S. 420) übergeführt (Reaction zur Unterscheidung des Phenacetins von Acetanilid und Antipyrin). Phenacetin liefert beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure glatt Phenacetinsulfonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 838). Durch Schwefelsäure von 80—90% entstehen p-Aminophenol, 4-Aminophenolsulfonsäure(2) (Hptw. Bd. II, S. 838), Essigester und SO_2. Durch Schwefelsäure von 50% entsteht in der Kälte ein Sulfat, welches durch Wasser sofort wieder Phenacetin liefert, in der Hitze Essigsäure und Phenetidin (COHN, *A.* **309**, 233).

Bromäthyläther, ω-Bromphenacetin $C_{10}H_{12}O_2NBr = BrCH_2.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Acetylaminophenol (s. o.) wird mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge, überschüssigem Aethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 41) und soviel Alkohol, dass Lösung eintritt, versetzt; das Gemisch wird 6—8 Stunden gekocht (HINSBERG, *A.* **305**, 283; TÄUBER, D.R.P. 85988; *Frdl.* **IV**, 1167). — Nädelchen. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Propyläther $C_{11}H_{15}O_2N = C_3H_7.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Propylirung von Acetylaminophenol (s. o.) (H., *A.* **305**, 283). — Blättchen. Schmelzp.: 122°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und in 6000 Thln. Wasser von 30°.

Aethylenäther $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_2H_4(O.C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch 4—5-stdg. Kochen von p-Acetylaminophenol und Aethylenbromid in alkoholischer Kalilauge, neben p-Acetaminophenol-Bromäthyläther (s. o.) (T., D.R.P. 85988; *Frdl.* **IV**, 1167). — Weisse Schüppchen aus Anilin oder Phenol. Schmelzp.: 260° (T.); 257° (KINZEL, *Ar.* **236**, 261). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Aethylschwefelsäure-p-Acetylaminophenylester $C_{10}H_{13}O_5NS = C_2H_5.O.SO_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Aethylschwefelsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 322) und p-Acetylaminophenol (S. 401) (BAYER & Co., D.R.P. 75456; *Frdl.* **IV**, 1112). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Wasser und Aether.

N-Methylacetaminophenol $C_9H_{11}O_2N = HO.C_6H_4.N(CH_3).CO.CH_3$. Schmelzp.: 240—241° (Höchster Farbw., D.R.P. 89595, 93307; *Frdl.* **IV**, 1165, 1181).

N-Methylphenacetin $C_{11}H_{15}O_2N = C_2H_5.O.C_6H_4.N(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Aus Phenacetinnatrium (weisse Nadeln) (vgl. S. 401) und CH_3J in Xylollösung (HINSBERG, *A.* **305**, 280; D.R.P. 53753; *Frdl.* **II**, 527). Durch Acetyliren von p-Aethoxymethylanilin (Hptw. Bd. II, S. 716) (B. & Co., D.R.P. 57337; *Frdl.* **III**, 908). — Krystalle aus Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 41° (H.). Kp: 295—305°. Mässig löslich in Wasser.

N-Aethylacetaminophenol $C_{10}H_{13}O_2N = HO.C_6H_4.N(C_2H_5).CO.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 187°. Löslich in 1250 Thln. Wasser von 24° (HINSBERG, *A.* **305**, 285; Höchster Farbw., D.R.P. 79098; *Frdl.* **IV**, 1165).

N-Aethylphenacetin $C_{12}H_{17}O_2N = C_2H_5O.C_6H_4.N(C_2H_5).CO.CH_3$. *B.* Analog der Methylverbindung (s. o.) (H., *A.* **305**, 281; B. & Co., D.R.P. 54990, 57337; *Frdl.* **II**, 528; **III**, 908). Durch Erhitzen der Dinatriumverbindung des p-Acetylaminophenols (S. 401) mit Aethylbromid (B. & Co., D.R.P. 57338; *Frdl.* **III**, 908). — Krystalle. Schmelzp.: 34,5°. Kp: 298° (B. & Co.). Schmelzp.: 38° (H.). Löslich in 140 Thln. Wasser bei 15°, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Chlorhydrat. Schwer löslich.

N-Isopropylphenacetin $C_{13}H_{19}O_2N = C_2H_5.O.C_6H_4.N(C_3H_7).CO.CH_3$. — Dickes Oel. Löslich in 260 Thln. Wasser von 30° (H., *A.* **305**, 282).

Diacet-p-phenetidid $C_{12}H_{15}O_3N = C_2H_5O.C_6H_4.N(CO.CH_3)_2$. *B.* Durch ca. 6-stdg. Kochen von Phenacetin (S. 401) mit Essigsäureanhydrid (BISTRZYCKI, ULFFERS, *B.* **31**, 2788; D.R.P, 75611; *Frdl.* **IV**, 1172). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 53,5—54°. Kp_{12}: 182°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwieriger in kaltem Benzol und Aether, schwer in heissem Ligroïn, löslich in ca. 400 Thln. Wasser von Zimmertemperatur. Wirkt (nach ROSER) physiologisch ähnlich wie Phenacetin, doch tritt der Effect schneller ein und lässt früher nach, als bei letzterem. Giebt leicht etwas Essigsäure ab.

N,O-Diacetyl-N-Methylaminophenol $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3.CO.O.C_6H_4.N(CH_3).CO.CH_3$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 97—98°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether (Höchster Farbw., D.R.P. 93307; *Frdl.* **IV**, 1181).

N,O-Diacetyl-N-Aethylaminophenol $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3.CO.O.C_6H_4.N(C_2H_5).CO.CH_3$. *B.* Aus N-Aethylacetaminophenol (s. o.) und Essigsäureanhydrid (HINSBERG, *A.* **305**, 287; Höchster Farbw., D.R.P. 93307; *Frdl.* **IV**, 1181). — Farblose Nadeln aus Petroläther. Schmelzp.: 58° (H.). Blättchen. Schmelzp.: 57—58° (H. F.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Triacetyl-4,4'-Dioxydiphenylamin $C_{18}H_{17}O_5N = CH_3.CO.N(C_6H_4.O.CO.CH_3)_2$. *B.* Aus 4,4'-Dioxydiphenylamin (S. 399) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas conc. Schwefelsäure (SCHNEIDER, *B.* **32**, 690). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 128,5°.

Aethenyl-p-Methoxy-ab-diphenylamidin $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3.O.C_6H_4)(C_6N_5)N_2HC.CH_3$. Dickflüssiges Oel. Kp_{80}: 295—300°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Petroläther (TÄUBER, D.R.P. 80568; *Frdl.* **IV**, 1177).

Aethenyl-p-Aethoxy-ab-diphenylamidin $C_{16}H_{18}ON_2 = (C_2H_5.O.C_6H_4)(C_6H_5)N_2HC.CH_3$. Monoklin (FOCK, *Z. Kr.* **29**, 282). Schmelzp.: 85° (T., D.R.P. 80568; *Frdl.* **IV**, 1179).

Aethenyl-p-Methoxy-o'-Aethoxy-ab-diphenylamidin $C_{17}H_{20}O_2N_2 = (CH_3.O.C_6H_4)(C_2H_5.O.C_6H_4)N_2HC.CH_3$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 16 Thln. salzsaurem p-Anisidin (S. 397) mit 17,5 Thln. salzsaurem o-Phenetidin (S. 385) und 6,6 Thln. Acetonitril (Spl. Bd. I, S. 801) auf 230—240° (T., D.R.P. 80568; *Frdl.* **IV**, 1178). — Warzen. Schmelzp.: 85°.

Aethenyl-p-Aethoxy-o'-Methoxy-ab-diphenylamidin $C_{17}H_{20}O_2N_2 = (C_2H_5.O.C_6H_4)(CH_3.O.C_6H_4)N_2HC.CH_3$. Prismen und Nadeln. Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (T., D.R.P. 80568; *Frdl.* **IV**, 1179).

Aethenyl-p,o'-Diäthoxy-ab-diphenylamidin $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.C(:N.C_6H_4.OC_2H_5).CH_3$. Warzen. Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn (T., D.R.P. 80568; *Frdl.* **IV**, 1180).

Aethenyl-p,p'-Dimethoxy-ab-diphenylamidin $C_{16}H_{18}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.NH.C(:N.C_6H_4.O.CH_3).CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Acet-p-anisidid (S. 401) mit P_2S_5 auf 100—120° und Zufügen von Alkohol zum Reactionsproduct (TÄUBER, D.R.P. 80568; *Frdl.* IV, 1178). — Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Aethenyl-p-Oxy-p'-Aethoxy-ab-diphenylamidin $C_{16}H_{18}O_2N_2 = (HO.C_6H_4)(C_2H_5.O.C_6H_4)N_2H.C.CH_3$. *B.* Aus p-Acetylaminophenol (S. 401) und p-Phenetidin (S. 397)

mittels $POCl_3$ (T., D.R.P. 80568; *Frdl.* **IV**, 1178). — Chlorhydrat. Krystallinische Masse.

Aethenyl-p-Methoxy-p'-Aethoxy-ab-diphenylamidin $C_{17}H_{20}O_2N_2 = (CH_3.O.C_6H_4)(C_2H_5.O.C_6H_4)N_2HC.CH_3$. *B.* Aus Phenacetin (S. 401) und p-Anisidin (S. 397) mittels $POCl_3$ (T., D.R.P. 80568; *Frdl.* **IV**, 1178). — Schmelzp.: 98°.

Aethenyl-p,p'-Diäthoxy-ab-diphenylamidin (Holocaïn) $C_{18}H_{22}O_2N_2 = (C_2H_5.O.C_6H_4.NH)(C_2H_5.O.C_6H_4.N:)C.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Phosphorchloriden auf p-Phenetidin (S. 397) + Eisessig, Phenacetin (S. 401) + p-Phenetidin oder Phenacetin allein (T., D.R.P. 79868; *Frdl.* **IV**, 1175; *C.* **1897** I, 1100). Durch 15-stdg. Erhitzen von gleichen Mengen Phenetidinchlorhydrat und Phenacetin auf 180° (T.). Durch Ueberleiten von Salzsäuregas über auf 150° erhitztes Phenacetin (T.). Aus salzsaurem p-Phenetidin und Acetonitril (Spl. Bd. I, S. 801) bei 230—240° (T.). Durch Erhitzen von 2 Thln. Phenacetin und 1 Thl. P_2S_5 auf 100—120° und langsames Zufügen von 10 Thln. Alkohol zum Reactionsproduct (T.). Durch Ueberleiten von Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) über auf 140—150° erhitztes p-Aethoxyphenylglycin-p-Phenetidid (S. 411) (T.). — Nadeln. Schmelzpunkt: 121° (T.). Schmelzp.: 117°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 2,218 Thle. (Kennert, *C.* **1897** II, 556). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Für locale Anästhesie in der Augenpraxis verwendbar: Gutmann, *C.* **1897** I, 875. — Das Chlorhydrat schmilzt bei 189° (K.).

Chloracet-p-phenetidid $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus p-Phenetidin (S. 397) und Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) in Toluol (Bistrzycki, Ulffers, *B.* **31**, 2790). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Phenetidin und Chloracetamid (Spl. Bd. I, S. 701) auf 160—170° (Bayer & Co., D.R.P. 84654; *Frdl.* **IV**, 1153). Durch Einwirkung von P_2O_5 auf chloressigsaures (Spl. Bd. I, S. 167) Phenetidin (Grothe, *Ar.* **238**, 590; B. & Co., D.R.P. 79174; *Frdl.* **IV**, 1154). — Prismen oder Blätter. Schmelzp.: 145—146° (Bi., U.); 138° (B. & Co.), 148° (Gr.). Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, etwas in Wasser, fast unlöslich in Aether und Ligroïn.

Bromacetphenetidid $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2Br$. Nädelchen aus Alkohol und Aceton. Schmelzp.: 171,5—176° (Bischoff, *B.* **33**, 1395).

Glykocoll-p-Anisidin $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 89° (Majert, D.R.P. 59121, 59874; *Frdl.* **III**, 916, 918).

Diglykolamidsäure-Di-p-anisidid $C_{18}H_{21}O_4N_3 = (CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2)_2NH$. Schmelzp.: 142° (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916).

Glykocoll-p-Phenetidin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH_2$. Krystallisirt mit 1 Mol.-Gew. H_2O in langen Nadeln, die unscharf bei 95° schmelzen. Schmelzp. der wasserfreien Verbindung: 100,5°. Findet unter der Bezeichnung „Phenokoll" Verwendung als Antipyreticum (M., D.R.P. 59121, 59874; *Frdl.* **III**, 916, 918).

Dimethylglykocoll-p-Phenetidin $C_{12}H_{18}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracet-p-phenetidid (s. o.) mit Dimethylaminlösung (Spl. Bd. I, S. 598) auf 50—60° (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916). — Blättchen aus Aether. Schmelzp.: 50°. Schwer löslich in Wasser. Die Salze zerfliessen an der Luft.

Diglykolamidsäure-Di-p-phenetidid $C_{20}H_{25}O_4N_3 = (C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2)_2NH$. Schmelzp.: 157° (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* **III**, 916).

Acetphenetidid-ω-Sulfonsäure, Sulfoacet-p-phenetidid $C_{10}H_{13}O_5NS = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.SO_3H$. *B.* Aus Chloracetphenetidid (s. o.) und Natriumsulfit in wässeriger Lösung (Bayer & Co., D.R.P. 79174; *Frdl.* **IV**, 1154). — Natriumsalz. Blättchen. Schmelzp.: ca. 290°. Leicht löslich in Wasser.

Rhodanacet-p-phenetidid $C_{11}H_{12}O_2N_2S = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.SCN$. *B.* Analog dem entsprechenden Anilid (S. 171) (Grothe, *Ar.* **238**, 612). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Aether.

α-Chlorpropionanisidid $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.CHCl.CH_3$. *B.* Aus α-Chlorpropionylchlorid (Hptw. Bd. I, S. 472) und p-Anisidin (S. 397) in Aether (Goldenberg, Geromont & Co., D.R.P. 85212; *Frdl.* **IV**, 1158). — Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 110°. Leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser, und Ligroïn.

α-Brompropionphenetidid $C_{11}H_{14}O_2NBr = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CHBr.CH_3$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 138° (Bischoff, *B.* **31**, 3246); 135° (G., G. & Co., D.R.P. 85212; *Frdl.* **IV**, 1158; vgl. B., *B.* **33**, 1394). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol.

Derivate der Kohlensäure.

p-Amino-Phenylätherkohlensäure $C_7H_7O_3N = HO.CO.O.C_6H_4.NH_2$. **Aethylester** $C_9H_{11}ON_3 = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* 2 g Aethyl-p-Nitrophenylcarbonat (S. 379) werden in heissem Alkohol gelöst, mit conc. Salzsäure versetzt und 11 g Zinnchlorür langsam zugegeben (Ransom, *Am.* **23**, 48; *B.* **31**, 1065). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 36°. Giebt mit KCNO ein bei 149—150° schmelzendes Harnstoffderivat. — $C_9H_{12}O_3NCl$. Weisse

Krystalle. Schmelzp.: 197° unter Zersetzung. — $(C_9H_{12}O_3N)_2PtCl_6$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 237°.

Methylanilid $(C_6H_5)(CH_3)N.CO.O.C_6H_4.NH_2$ *und* Diphenylamid $(C_6H_5)_2N.CO.O.C_6H_4.NH_2$ *s. Methylphenylcarbamidsäure- und Diphenylcarbamidsäure-p-Aminophenylester, Hptw. Bd. II, S. 716.*

Acetaminophenylätherkohlensäure $C_9H_9O_4N = OH.CO.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Aethylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Acetylaminophenol (S. 401), Alkali und Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) (Hinsberg, *A.* **305**, 285; Merck, D.R.P. 85803; *Frdl.* **IV**, 1163; *C.* **1897** I, 468). — Nadeln. Schmelzp.: 121°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser.

Propylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_3H_7.O.CO.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 105—108°. Schwer löslich in Wasser (M., *C.* **1897** I, 468; D.R.P. 85803; *Frdl.* **IV**, 1163).

Butylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_4H_9.O.CO.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 117—120° (M., *C.* **1897** I, 468; D.R.P. 85803; *Frdl.* **IV**, 1164).

Bisacetaminophenylcarbonat $C_{17}H_{16}O_5N_2 = CO(O.C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Man leitet Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in eine Lösung von 5 Thln. p-Acetylaminophenol (S. 401) in 100 Thln. einer 1,4%igen Natronlösung bis zum Eintritt saurer Reaction (M., *C.* **1897** I, 468; D.R.P. 85803; *Frdl.* **IV**, 1163). — Blättchen. Schmelzp.: ca. 200°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

N-Acetyl-N-Methylaminophenylätherkohlensäuremethylester $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3.O.CO.O.C_6H_4.N(CH_3).CO.CH_3$. Schmelzp.: 145—146° (Höchster Farbw., D.R.P. 89595, *Frdl.* **IV**, 1166).

Aethylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.N(CH_3).CO.CH_3$. Schmelzp.: 103—104° (H. F., D.R.P. 89595; *Frdl.* **IV**, 1166).

N-Acetyl-N-Aethylaminophenylätherkohlensäuremethylester $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3.O.CO.O.C_6H_4.N(C_2H_5).CO.CH_3$. Schmelzp.: 83—84°. Schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich (H. F., D.R.P. 89595; *Frdl.* **IV**, 1166).

Aethylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.N(C_2H_5).CO.CH_3$. *B.* Aus N-Aethylacetaminophenol (S. 402) und Chlorameisensäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 167) in Gegenwart von Alkali (H. F., D.R.P. 79098; *Frdl.* **IV**, 1165). — Nadeln. Schmelzp.: 95—96°.

Propionylaminophenylätherkohlensäureäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.NH.CO.C_2H_5$. Nadeln oder Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 101—103°. Schwer löslich in Wasser (Merck, *C.* **1897** I, 468).

Bispropionylaminophenylcarbonat $C_{19}H_{20}O_5N_2 = CO(O.C_6H_4.NH.CO.C_2H_5)_2$. Weisse Blätter. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (M., *C.* **1897** I, 468, D.R.P. 85803; *Frdl.* **IV**, 1163).

Methoxyphenylcarbamidsäureäthylester, Methoxyphenylurethan $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 63—64°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn, löslich in siedendem Wasser (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 957).

N-Acetyl-p-Oxyphenylcarbamidsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_4N = HO.C_6H_4.N(CO.CH_3).CO.O.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 118—120°. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., D.R.P. 69328; *Frdl.* **III**, 919).

N-Acetyl-p-Aethoxyphenylcarbamidsäuremethylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5.O.C_6H_4.N(CO.CH_3).CO.O.CH_3$. Dünne Blättchen aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 84—86° (M., D.R.P. 69328; *Frdl.* **III**, 920).

N-Acetyl-p-Oxyphenylcarbamidsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_4N = HO.C_6H_4.N(CO.CH_3).CO.O.C_2H_5$. Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 87° (M., D.R.P. 69328).

N-Acetyl-p-Methoxyphenylcarbamidsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3.O.C_6H_4.N(CO.CH_3).CO.O.C_2H_5$. Nädelchen. Schmelzp.: 60—61° (M., D.R.P. 69328; *Frdl.* **III**, 920).

N-Acetyl-p-Aethoxyphenylcarbamidsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_2H_5.O.C_6H_4.N(CO.CH_3).CO.O.C_2H_5$. Harte Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 95° (M., D.R.P. 69328).

N-Acetyl-p-Oxyphenylcarbamidsäurepropylester $C_{12}H_{15}O_4N = HO.C_6H_4.N(CO.CH_3).CO.O.C_3H_7$. Blättchen. Schmelzp.: 85—86° (M., D.R.P. 69328; *Frdl.* **III**, 919).

N-Acetyl-p-Oxyphenylcarbamidsäureisobutylester $C_{13}H_{17}O_4N = HO.C_6H_4.N(CO.CH_3).CO.O.C_4H_9$. Nädelchen. Schmelzp.: 91—92° (M., D.R.P. 69328; *Frdl.* **III**, 919).

N-Acetyl-p-Oxyphenylcarbamidsäureisoamylester $C_{14}H_{19}O_4N = HO.C_6H_4.N(CO.CH_3).CO.O.C_5H_{11}$. Nädelchen aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 63—65° (M., D.R.P. 69328).

N-Acetyl-p-Aethoxyphenylcarbamidsäureisoamylester $C_{16}H_{23}O_4N = C_2H_5.O.C_6H_4.N(CO.CH_3).CO.O.C_5H_{11}$. Dünne Blättchen. Schmelzp.: 47—48° (M., D.R.P. 69328).

N-Propionyl-p-Oxyphenylcarbamidsäuremethylester $C_{11}H_{13}O_4N = HO.C_6H_4.N(CO.C_2H_5).CO.O.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 86—87° (M., D.R.P. 69328; *Frdl.* **III**, 920).

N-Propionyl-p-Aethoxyphenylcarbamidsäureäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_2H_5.O.C_6H_4.N(CO.C_2H_5).CO.O.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 85—86° (M., D.R.P. 69328).

N-Propionyl-p-Oxyphenylcarbamidsäurepropylester $C_{13}H_{17}O_4N = HO.C_6H_4.N(CO.C_2H_5).CO.O.C_3H_7$. Blättchen aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 80—82° (M.).

* **Methoxylcarbanil** $C_8H_7O_2N = CH_3.O.C_6H_4.N:CO$ (*S. 719*). *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219), auf p-Anisidin (S. 397) (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 956). — $Kp_{38,5}$: 132—133°.

* **p-Aethoxyphenylharnstoff, „Dulcin"** $C_9H_{12}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$ (*S. 719—720*). *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf das aus p-Phenetidin (S. 397) und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in Benzol- oder Toluol-Lösung entstehende Chlorid $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.Cl$ (BERLINERBLAU, D.R.P. 63485; *Frdl.* **III**, 906). Durch Erhitzen von a,b-Bis-p-äthoxyphenylharnstoff (s. u.) mit Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725), carbaminsaurem Ammoniak (Spl. Bd. I, S. 709) oder Ammoniumcarbonat auf 150—160° (RIEDEL, D.R.P. 73083; *Frdl.* **III**, 907) oder mit alkoholischem Ammoniak auf 170—175° (R., D.R.P. 77310; *Frdl.* **IV**, 1271). Aus salzsaurem p-Phenetidin und Harnstoff bezw. freiem Phenetidin und Harnstoffsalzen durch Erhitzen auf 160° oder längeres Kochen in wässeriger Lösung (R., D.R.P. 76596; *Frdl.* **IV**, 1268). Aus Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) und Phenetidin bei 100—180° (R., D.R.P. 77420; *Frdl.* **IV**, 1269). Aus p-Oxyphenylurethan-Aethyläther (Hptw. Bd. II, S. 719) und Ammoniak bei 100—180° (R., D.R.P. 77420. Durch Kochen von Acetylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 732) mit p-Phenetidin in wässeriger oder alkoholischer Lösung (R., D.R.P. 79718; *Frdl.* **IV**, 1270). — Verhalten im Organismus: TREUPEL, *C.* **1897** I, 299.

a-Phenyl-b-p-Oxyphenylharnstoff $C_{13}H_{12}O_2N_2 = HO.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Aminophenol und Phenylisocyanat (S. 183) in Benzol bei 100° (AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3308) oder durch Schütteln in kalt gehaltener, alkalischer Lösung (neben p-Phenylureïdophenylätherkohlensäureanilid, (S. 406) (E. FISCHER, *B.* **33**, 1701 Anm.). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 216—217° (A., T., W.); 221° (corr.) (E. F.). Schwer löslich in heissem Wasser, Aether und Benzol, löslich in 12 Thln. siedendem Alkohol.

a,b-Bis-p-oxyphenylharnstoff, Di-p-oxycarbanilid $C_{13}H_{12}O_3N_2 = OH.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Kochen von p-Oxybenzazid (Spl. zu Bd. II, S. 1530) mit Wasser (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 238). — Nadeln aus heissem Wasser. Zersetzt sich gegen 230°, ohne zu schmelzen.

* **Anisidinharnstoff, a,b-Bis-p-methoxyphenylharnstoff** $C_{15}H_{16}O_3N_2 = (CH_3.O.C_6H_4.NH)_2CO$ (*S. 720*). *B.* Durch Kochen von Guajakolcarbonat (Hptw. Bd. II, S. 910) mit 3 Thln. p-Anisidin (S. 397) (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **124**, 1104). — Schmelzp.: 231° bis 232°. Schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether, ziemlich löslich in Nitrobenzol.

* **a,b-Bis-p-äthoxyphenylharnstoff** $C_{17}H_{20}O_3N_2 = (C_2H_5.O.C_6H_4.NH)_2CO$ (*S. 720, Z. 11 v. o.*). *B.* Aus p-Phenetidin (S. 397) und substituirten Acetessigestern oder Acetessigsäureamiden bei höherer Temperatur (FOGLINO, *C.* **1898** I, 501). — Schmelzp.: 224°. Nicht acetylirbar (RIEDEL, D.R.P. 68550; *Frdl.* **III**, 914).

a-Phenylglycyl-b-p-Aethoxyphenylharnstoff $C_{17}H_{19}O_3N_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_5$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 162° (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 336).

a-o-Tolylglycyl-b-p-Aethoxyphenylharnstoff $C_{18}H_{21}O_3N_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_7H_7$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 183° (F., B., *Ar.* **237**, 336).

a-p-Tolylglycyl-b-p-Aethoxyphenylharnstoff $C_{18}H_{21}O_3N_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_7H_7$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 172° (F., B., *Ar.* **237**, 336).

N-Carboxyaminophenylätherkohlensäure $C_8H_7O_5N = (a)HO.CO.O.C_6H_4.NH.CO_2H(b)$. **Diäthylester** $C_{12}H_{15}O_5N = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Aminophenol und Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) in alkalischer Lösung (HINSBERG, *A.* **305**, 287). Aus p-Oxyphenylurethan (Hptw. Bd. II, S. 719) und Chlorameisensäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (MERCK, D.R.P. 85803; *Frdl.* **IV**, 1163; *C.* **1897** I, 468). — Nadeln. Schmelzp.: 104—105° (M.), 108—109° (H.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

a-Propyl-b-Aethylester $C_{13}H_{17}O_5N = C_3H_7.O.CO.O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. Blätter. Schmelzp.: 54—55° (M., D.R.P. 85803; *Frdl.* **IV**, 1164; *C.* **1897** I, 468).

a-Aethyl-b-Propylester $C_{13}H_{17}O_5N = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.NH.CO_2.C_3H_7$. Blätter. Schmelzp.: 94—95° (M., D.R.P. 85803; *Frdl.* **IV**, 1164; *C.* **1897** I, 468).

Carbonat des p-Oxyphenylurethans $C_{19}H_{20}O_7N_2 = CO(O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* 6 Thle. Oxyphenylurethan (Hptw. Bd. II, S. 719) und 1 Thl. Natronlauge in 100 Thln. Wasser werden bis zum Eintritt saurer Reaction mit Phosgen behandelt (M., D.R.P. 85803; *Frdl.* **IV**, 1163; *C.* **1897** I, 468). — Blättchen. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser.

Carbonat des p-Oxyphenylcarbamidsäurepropylesters $C_{21}H_{24}O_7N_2$ = $CO(O.C_6H_4.NH.CO.O.C_3H_7)_2$. Blättchen. Schmelzp.: gegen 155° (M., D.R.P. 85803).

N-Carboxy-N-Aethylaminophenylätherkohlensäurediäthylester $C_{14}H_{19}O_5N$ = $C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.N(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 60—62° (HINSBERG, *A.* **305**, 288).

p-Ureïdophenyl-Aethyl-Carbonat $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *B.* Aminophenylätherkohlensäureäthylester (S. 403) wird mit der berechneten Menge Kaliumcyanat in Wasser gelöst und eingedampft (RANSOM, *Am.* **23**, 49). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 147—150°.

p-Phenylureïdophenylätherkohlensäureanilid $C_{20}H_{17}O_3N_3$ = $C_6H_5.NH.CO.O.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Neben a-Phenyl-b-p-Oxyphenylharnstoff (S. 405) beim Schütteln von p-Aminophenol mit Phenylisocyanat in kalt gehaltener, alkalischer Lösung (E. FISCHER, *B.* **33**, 1701 Anm.). — Krystalle aus etwa 100 Thln. siedendem Eisessig. Sintert bei 220°. Schmilzt bei 240° (corr.) unter Zersetzung.

Derivate der Thiokohlensäure.

p-Aethoxyphenylsenföl C_9H_9ONS = $C_2H_5O.C_6H_4.N:CS$. *B.* Aus p-Phenetidin (S. 397) und Thiophosgen (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 588). — Blättchen. Schmelzp.: 62,5°.

* **Oxyphenylthioharnstoff** $C_7H_8ON_2S$ = $OH.C_6H_4.NH.CS.NH_2$ (*S. 720*). Schmelzp.: 219—220° (DIXON, *Soc.* **67**, 559).

* **Anisidinthioharnstoff, ab-Bismethoxyphenylthioharnstoff** $C_{15}H_{16}O_2N_2S$ = $(CH_3.O.C_6H_4.NH)_2CS$ (*S. 720*). *B.* Durch 4-tägige Einwirkung von CS_2 auf in Aether gelöstes p-Anisidin (S. 397) bei höchstens + 10° (RIEDEL, D.R.P. 68706; *Frdl.* **III**, 914). — Schmelzp.: 191°. Wird von alkoholischem Ammoniak bei Gegenwart von HgO oder $Pb(OH)_2$ in Bis-p-methoxyphenylguanidin (s. u.) umgewandelt.

ab-Bisäthoxyphenylthioharnstoff $C_{17}H_{20}O_2N_2S$ = $(C_2H_5.O.C_6H_4.NH)_2CS$. *B.* Durch 4-tägige Einwirkung von CS_2 auf in Aether gelöstes p-Phenetidin (S. 397) bei gewöhnlicher Temperatur (R., D.R.P. 66550; *Frdl.* **III**, 913). — Schmelzp.: 168°.

a-Aethoxyphenyl-b-Acetylthioharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2S$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CS.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus p-Aethoxyphenylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 720, Z. 27 v. o.) und Acetanhydrid bei gelindem Erwärmen (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3660). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 137°. Liefert bei stärkerem Erhitzen die Isoverbindung (s. u.).

a-Aethoxyphenyl-b-Acetylisothioharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2S$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.N:C(SH).NH.CO.CH_3$ oder $C_2H_5.O.C_6H_4.N:C(SH).N:C(OH).CH_3$. *B.* Aus Aethoxyphenyl-Acetylthioharnstoff (s. o.) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (H., *B.* **32**, 3660). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 196°.

a-b-Bisäthoxyphenyl-a-Acetylisothioharnstoff $C_{19}H_{22}O_3N_2S$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.N:C(SH).N(C_2H_3O).C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Bisäthoxyphenylthioharnstoff (s. o.) und Acetanhydrid (H., *B.* **32**, 3657). — Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 98°.

a-Oxyphenyl-b-Carboxäthylthioharnstoff $C_{10}H_{12}O_3N_2S$ = $HO.C_6H_4.NH.CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Rhodanameisensäureester $CSN.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt aus $Cl.O_2.C_2H_5$ und $Pb(CNS)_2$) und p-Aminophenol (DORAN, *Soc.* **69**, 329). — Schiefe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 198,5—199°. Schwer löslich in Aether und CS_2, fast unlöslich in kaltem Benzol.

Guanidine, welche sich vom p-Aminophenol ableiten.

a-Aethoxyphenyl-b,c-diphenylguanidin $C_{21}H_{21}ON_3$ = $CN_3H_2(C_6H_4.O.C_2H_5)(C_6H_5)_2$. Das Chlorhydrat schmilzt bei 170° (Chem. Fabr. Heyden, D.R.P. 104361; *C.* **1899** II, 951).

a,b-Bismethoxyphenylguanidin $C_{15}H_{17}O_2N_3$ = $CN_3H_3(C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und HgO oder $Pb(OH)_2$ auf in Alkohol suspendirten Anisidinthioharnstoff (s. o.) (RIEDEL, D.R.P. 68706; *Frdl.* **III**, 914). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 153,5°. Löslich in ca. 2000 Thln. kaltem Wasser oder in 6 Thln. Alkohol. Schmeckt bitter. — $C_{15}H_{17}O_2N_3.HCl$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 192°. — $(C_{15}H_{17}O_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 217—218°. — $C_{15}H_{17}O_2N_3.HAuCl_4$. Braune Nädelchen. Schmelzp.: 137—138°. — $(C_{15}H_{17}O_2N_3)_2H_2SO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 209—210°.

a,b-Bisäthoxyphenylguanidin $C_{17}H_{21}O_2N_3$ = $CN_3H_3(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und HgO bezw. $Pb(OH)_2$ auf in Alkohol suspendirten Bisäthoxyphenylthioharnstoff (s. o.) bei 60° (R., D.R.P. 66550; *Frdl.* **III**, 913). — Schmelzp.: 122,5°. Löslich in ca. 1000 Thln. heissem Wasser oder 2 Thln. Alkohol. Schmeckt bitter. — $C_{17}H_{21}O_2N_3.HCl$. Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 175°. — $(C_{17}H_{21}O_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 209—210°. — $C_{17}H_{21}O_2N_3.HAuCl_4$. Braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 144—144,5°. — $(C_{17}H_{21}O_2N_3)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 208°.

Acetylderivat $C_{19}H_{23}O_3N_3$ = $CN_3H_2(CO.CH_3)(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. (unscharf): 165°. Zersetzt sich leicht an der Luft (R., D.R.P. 66550; *Frdl.* **III**, 914).

a,b,c-Trismethoxyphenylguanidin $C_{22}H_{23}O_3N_3 = (CH_3.O.C_6H_4.NH)_2C:N.C_6H_4.O.CH_3$. Das Chlorhydrat schmilzt bei 201° (Chem. Fabr. Heyden, D.R.P. 104361; *C.* **1899** II, 951).

a,b-Bismethoxyphenyl-c-Aethoxyphenylguanidin $C_{23}H_{25}O_3N_3 = CN_3H_2(C_6H_4.O.CH_3)_2(C_6H_4.O.C_2H_5)$. Das Chlorhydrat schmilzt bei 176° (H., D.R.P. 104361; *C.* **1899** II, 951).

a-Methoxyphenyl-b,c-Bisäthoxyphenylguanidin $C_{24}H_{27}O_3N_3 = CN_3H_2(C_6H_4.O.CH_3)(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Das Chlorhydrat schmilzt bei 182° (H., D.R.P. 104361; *C.* **1899** II, 951).

a,b,c-Trisäthoxyphenylguanidin $C_{25}H_{29}O_3N_3 = (C_2H_5.O.C_6H_4.NH)_2C:N.C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 55°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol (H., D.R.P. 104361; *C.* **1899** II, 951). Das Chlorhydrat bildet Krystallnadeln vom Schmelzp.: 197°.

Derivate der Glykolsäure.

***p-Aminophenylätherglykolsäure, p-Aminophenoxyessigsäure** $C_8H_9O_3N = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.NH_2$ (*S. 721*). *B.* Durch mehrstündiges Kochen ihrer Acetverbindung (s. u.) mit der 5-fachen Menge 20%iger Salzsäure (Howard, *B.* **30**, 547). Durch Reduction der Nitrosäure (S. 379) mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung (Ausbeute 90% der Nitroverbindung) (Kym, *J. pr.* [2] **55**, 118). — Prismen mit $1H_2O$ aus heissem Wasser. Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz oberhalb 300°. Schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether, fast unlöslich in Alkohol. — $NH_4.C_8H_8O_3N$. Nadeln. Schmelzp.: 201—202°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_9O_3N.HCl$. Nadeln aus Alkohol durch Aether.

Aethylester $C_{10}H_{13}O_3N = C_2H_5.O_2C.CH_2.O.C_6H_4.NH_2$. Prismen aus Petroläther. Schmelzp.: 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Wasser und Benzol, ziemlich leicht in Petroläther (H., *B.* **30**, 2107).

Anilid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.CH_2.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (S. 379) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Acetonlösung (Kym, *J. pr.* [2] **55**, 116). — Nadeln aus Benzol durch Petroläther. Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetaminophenoxyessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Reduction von p-Nitrophenoxyessigsäure mit Zinn + Eisessig (Howard, *B.* **30**, 546). Aus p-Acetylaminophenol (S. 401) und Chloressigsäure (H.). — Nadeln mit $1H_2O$ aus heissem Wasser. Schmelzp. der wasserfreien Substanz: 174° (H.); 175—176° (K., *J. pr.* [2] **55**, 122). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Methylester $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3.O_2C.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus p-Nitrophenoxyessigsäuremethylester (S. 397) durch Reduction mit Zinn in Eisessiglösung unter Kochen am Rückflusskühler (Fuchs, D.R.P. 96492; *C.* **1898** I, 1252). — Schmelzpunkt: 129—130°.

Aethylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_{10}H_{10}NO_4(C_2H_5)$. Schmelzp.: 103—104° (F.).

Propylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_{10}H_{10}O_4N(C_3H_7)$. Schmelzp.: 66—68° (F.).

Amid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = NH_2.CO.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Estern der p-Acetaminophenoxyessigsäure (s. o.) durch Schütteln mit conc., wässerigem Ammoniak oder aus dem p-Nitrophenoxyessigsäureamid (S. 397) durch Behandlung mit Zinn in Eisessiglösung (F., D.R.P. 96492; *C.* **1898** I, 1252). Durch Einwirkung von Chloracetamid auf Salze des Acetylaminophenols (S. 401) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 102315; *C.* **1899** I, 1262). — Nadelförmige Krystalle von etwas bitterlichem Geschmack. Beginnt bei 202° zu sintern und schmilzt bei 208° zu einer wasserhellen, klaren Flüssigkeit. Leicht löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Aether und Benzol. Addirt 1 Mol.-Gew. Chloral.

Verbindung mit Chloral $C_{12}H_{13}O_4N_2Cl_3 = CCl_3.CH(OH).NH.CO.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Mischen von p-Acetaminophenoxyacetamid mit Chloral in molekularen Mengen (F., D.R.P. 96493; *C.* **1898** I, 1252). — Weisses Pulver, das schwach nach Chloral riecht. Schmelzp.: 196—197°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; wird beim Kochen mit beiden Lösungsmitteln in seine Componenten gespalten.

Anilid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Aminophenoxyessigsäureanilid (s. o.) und Essigsäureanhydrid (Kym, *J. pr.* [2] **55**, 117). — Blättchen. Schmelzp.: 204—205°. Unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heissem Eisessig.

p-Ureïdophenoxyessigsäure $C_9H_{10}O_4N_2 + 2H_2O = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.NH_2 + 2H_2O$. *B.* Aus dem Chlorhydrat der p-Aminophenoxyessigsäure (s. o.) und Kaliumcyanat (Howard, *B.* **30**, 547). — Prismen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. Schmeckt schwach sauer.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5.O_2C.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *B.* Durch Esterificirung der Säure (H., *B.* **30**, 548). — Nadeln. Schmelzp.: 148°. Schmeckt nicht süss.

Methoxacetphenetidid, Methylätherglykolsäurephenetidid („Kryofin") $C_{11}H_{15}O_3N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus Phenetidin (S. 397) und Methylätherglykolsäure bei 120—130° (Bischler, vgl. *C.* **1897** I, 1216). — Nadeln. Schmelzp.: 98—99°. Löslich in 600 Thln. kaltem und 52 Thln. heissem Wasser. Physiologische Wirkung: Eichhorst, *C.* **1897** I, 1216.

Phenoxacet-p-aminophenol $C_{14}H_{13}O_3N = HO.C_6H_4.NH.CO.CH_2.O.C_6H_5$. Verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 158—159° (Lederer, D.R.P. 82105; *Frdl.* **IV**, 1161).

Phenoxacet-p-anisidid $C_{15}H_{15}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.O.C_6H_5$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 135—136° (L., D.R.P. 82105; *Frdl.* **IV**, 1161).

Phenoxacet-p-phenetidid $C_{16}H_{17}O_3N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyessigsäure (S. 362) und p-Phenetidin (S. 397) bei 120—140° (L., D.R.P. 82105; *Frdl.* **IV**, 1161). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 130—131°.

p-Nitrophenoxacet-p-phenetidid $C_{16}H_{16}O_5N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.O.C_6H_4.NO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Schwer löslich in Alkohol (L., D.R.P. 83538; *Frdl.* **IV**, 1162).

p-Acetaminophenoxacet-p-phenetidid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Acetaminophenoxyessigsäure (S. 407) mit p-Phenetidin (S. 397) auf 160° (Howard, *B.* **30**, 2107). — Mikroskopische Krystalle aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 198°. Fast unlöslich in Wasser.

Thiodiglykolsäure-Di-p-phenetidid $C_{20}H_{24}O_4N_2S = (C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2)_2S$. *B.* Analog dem entsprechenden Anilid (S. 204) (Grothe, *Ar.* **238**, 603). — Nadeln. Schmelzp.: 221°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Sulfondiessigsäure-Di-p-phenetidid $C_{20}H_{24}O_6N_2S = (C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2)_2SO_2$. Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 239°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig (G., *Ar.* **238**, 607).

Derivate der α-Oxypropionsäure.

p-Aminophenoxypropionsäure $C_9H_{11}O_3N = CO_2H.CH(CH_3).O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus dem rohen Nitrirungsproduct der α-Phenoxypropionsäure (S. 363) durch Reduction mit Eisen und Eisessig, Eindampfen der mit Soda alkalisch gemachten Lösung, Abscheidung des 2-Keto-3-Methylphenmorpholins (S. 392) und Versetzen der Mutterlauge mit Salzsäure und Natriumacetat (Bischoff, *B.* **33**, 930). — Krystallnadeln aus Wasser. Schmelzp.: 219°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Lactyl-p-Aminophenol $C_9H_{11}O_3N = HO.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus p-Aminophenol und Milchsäure bei 170—180° (Täuber, D.R.P. 90412; *Frdl.* **IV**, 1168; Goldenberg, Geromont & Co., D.R.P. 90595; *Frdl.* **IV**, 1159). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

Lactyl-p-Anisidin $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch 5—10-stdg. Erhitzen von p-Anisidin (S. 397) mit Milchsäureäthylester auf 180° (Goldenberg, Geromont & Co., D.R.P. 70250; *Frdl.* **III**, 911). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzpunkt: 106,5°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Benzol, und Aether.

Lactyl-p-Phenetidin („Lactophenin") $C_{11}H_{15}O_3N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von milchsaurem p-Phenetidin (S. 397) auf 180° oder durch Erhitzen von p-Phenetidin mit Lactid (Spl. Bd. I, S. 222) oder Milchsäureestern (G., G. & Co., D.R.P. 70250; *Frdl.* **III**, 911). Durch Erhitzen von Lactamid (Hptw. Bd. I, S. 1342) und p-Phenetidin auf 150° (G., G. & Co., D.R.P. 81539; *Frdl.* **IV**, 1157). Durch Kochen von α-Brompropion-p-phenetidid (S. 403) mit Natriumacetatlösung (G., G. & Co., D.R.P. 85212; *Frdl.* **IV**, 1158). Durch 4—5-stdg. Erhitzen von Lactylaminophenol (s. o.) mit Bromäthyl in alkoholisch-alkalischer Lösung auf 100° (G., G. & Co., D.R.P. 90595; *Frdl.* **IV**, 1159). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 117,5—118°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Alkohol und warmem Wasser, schwer in Aether und Ligroïn.

Lactyl-ω-Chlorphenetidin $C_{11}H_{14}O_3NCl = CH_2Cl.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).CH_3$. *B.* Aus Lactyl-p-Aminophenol (s. o.) und Aethylenchlorid in alkoholischer Kalilauge (Täuber, D.R.P. 90412; *Frdl.* **IV**, 1168). — Blättchen. Schmelzp.: 112—113°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Lactyl-ω-Bromphenetidin $C_{11}H_{14}O_3NBr = CH_2Br.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 114—115° (T., D.R.P. 90412; *Frdl.* **IV**, 1168).

α-Phenoxypropionylphenetidin $C_{17}H_{19}O_3N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH(O.C_6H_5).CH_3$. *B.* Aus der Säure (S. 363) und p-Phenetidin (S. 397) bei 160° (Bischoff, *B.* **33**, 926). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 119°.

Lactylaminophenoxacetamid $C_{11}H_{14}O_4N_2 = NH_2.CO.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Chloracetamid (Spl. Bd. I, S. 701) auf Salze des Lactyl-p-Aminophenols (S. 408) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 102892; *C.* **1899** II, 462). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 175—177°. Löslich bei 25° in 83,5 Thln. Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Derivat der Thiolävulinsäure. **γ-Diäthylsulfonvaleriansäure-p-Phenetidid** $C_{17}H_{27}O_6NS_2 = CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure [Spl. Bd. I, S. 459) und p-Phenetidin (S. 397) in Toluol (Posner, *B.* **32**, 2810). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 136°. Fast unlöslich in Wasser.

Derivate der Säuren mit vier Sauerstoffatomen.

p-Oxyphenyloxamidsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_4N = HO.C_6H_4.NH.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von molekularen Mengen p-Aminophenol und Oxalester (Spl. Bd. I, S. 279) auf 160°, neben Bis-p-oxyphenyloxamid (s. u.) (Piutti, Piccoli, *B.* **31**, 331). — Prismen oder Nadeln. Monoklin (Scacchi). Schmelzp.: 184—185°. Löslich in Alkohol, heissem Wasser und Essigsäure. Beim Erhitzen mit conc. Ammoniak entsteht p-Oxyphenyloxamid (s. u.).

p-Methoxyphenyloxamidsäure $C_9H_9O_4N = CH_3.O.C_6H_4.NH.C_2O_2.OH$. *B.* Entsteht neben dem Amid $C_2O_2(NH.C_6H_4.O.CH_3)_2$ beim Erhitzen von 2 Thln. Oxalsäure mit 1 Thl. p-Anisidin (S. 397) bis auf 190°; kochender Alkohol entzieht dem Rückstand nur die Oxamidsäure (Castellaneta, *G.* **25** II, 534). — Prismen. Schmelzp.: 166—167°.

Aethylester $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Oxalester und p-Anisidin bei 160° (C.; Piutti, Piccoli, *B.* **31**, 333; Wirths, *Ar.* **234**, 620). — Nadeln aus Wasser bezw. glänzende trikline (Scacchi) Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 108° bis 109° (P., P.); 115° (W.). Löslich in siedendem Wasser, Essigsäure und Alkohol.

p-Aethoxyphenyloxamidsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_2O_2.OH$. Schuppen. Schmelzp.: 180—181° unter Zersetzung (C., *G.* **25** [2] 536).

Aethylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin (S. 397) und Oxalester bei 160° (Piutti, Piccoli, *B.* **31**, 334; Wirths, *Ar.* **234**, 620). — Lamellen aus Wasser. Monoklin (Scacchi). Schmelzp.: 108—110° (P., P.); 110—111° (C.).

p-Oxyphenyloxamid $C_8H_8O_3N_2 = HO.C_6H_4.NH.CO.CO.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von conc. Ammoniak auf p-Oxyphenyloxamidsäureäthylester (s. o.) (P., P., *B.* **31**, 332). — Nadeln, die bei etwa 266° unter Zersetzung sublimiren.

p-Methoxyphenyloxamid $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.CO.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von conc. Ammoniak auf p-Methoxyphenyloxamidsäureäthylester (s. o.) (P., P., *B.* **31**, 334). — Flocken aus Alkohol. Schmelzp.: 241°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol.

p-Aethoxyphenyloxamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CO.NH_2$. Flocken. Schmelzp.: 241,5°. Löslich in siedendem Alkohol (P., P., *B.* **31**, 335).

Bis-p-oxyphenyloxamid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = HO.C_6H_4.NH.CO.CO.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure oder Diäthyloxalat mit p-Aminophenol (Castellaneta, *G.* **25** [2] 532; P., P., *B.* **31**, 332; Wirths, *Ar.* **234**, 620); daneben entsteht p-Oxyphenyloxamid. — Kleine Krystalle. Sublimirt ohne zu schmelzen oberhalb 280°. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Essigsäure.

Dimethyläther, Oxaldianisidid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = (CH_3.O.C_6H_4.NH)_2C_2O_2$. Schuppen aus Essigsäure. Schmelzp.: 254° (C.); 260° (W., *Ar.* **234**, 620).

Diäthyläther $C_{18}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5.O.C_6H_4.NH)_2C_2O_2$. *B.* Durch Erhitzen von Oxalsäure mit p-Phenetidin (S. 397) (C.; Riedel, D.R.P. 79099; *Frdl.* **IV**, 1173). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 263°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_{14}H_{10}N_2O_2(O.C_2H_3O)_2$. Schuppen. Sublimirt gegen 260° (C.).

p-Methoxyphenylmalonamidsäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CO_2H$. *B.* Siehe unten den Ester (Castellaneta, *G.* **25** [2] 539). — Schüppchen. Schmelzp.: 173° unter Zersetzung.

Aethylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_{10}H_{10}NO_4.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Bis-p-oxyphenylmalonamid-Dimethyläther beim Erhitzen von 2 Thln. Malonsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 280) mit 1 Thl. p-Anisidin (S. 397) auf 190° (C.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 73°.

p-Aethoxyphenylmalonamidsäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CO_2H$. Schuppen. Schmelzp.: 143° unter Zersetzung (C., *G.* **25** [2] 541).

Aethylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_{11}H_{12}O_4N.C_2H_5$. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 109° (C.).

Bis-p-Oxyphenylmalonamid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = (HO.C_6H_4.NH.CO)_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Thln. Malonsäureester (Spl. Bd. I, S. 280) mit 1 Thl. p-Aminophenol bis 185° (C., *G.* **25** [2] 537). — Schuppen. Schmelzp.: 235° unter Zersetzung.

Dimethyläther, Malondianisidid $C_{17}H_{18}O_4N_2 = (CH_3.O.C_6H_4.NH.CO)_2CH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 232—233° (C.). Unlöslich in Aether.

Diäthyläther $C_{19}H_{22}O_4N_2 = (C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO)_2CH_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 233—234° (C.); 226° (BISCHOFF, *B.* **31**, 3257). Unlöslich in Aether.

Diacetat $C_{19}H_{18}O_6N_2 = (CH_3.CO.O.C_6H_4.NH.CO)_2CH_2$. Krystallpulver. Schmelzp.: gegen 210° (C.). Unlöslich in Aether.

p-Oxyphenylsuccinamidsäure $C_{10}H_{11}O_4N = OH.C_6H_4.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von p-Oxyphenylsuccinimid (s. u.) mit Kalilauge (PIUTTI, *B.* **29**, 84). — Braune Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 171—172°.

p-Methoxyphenylsuccinamidsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$. Schmelzp.: 156—157° (P.).

p-Aethoxyphenylsuccinamidsäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$. Perlmutterglänzende Blättchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 160—161° (P.). — Na. $C_{12}H_{14}O_4N$ (Lösliches Pyrantin). Sehr leicht löslich in Wasser.

p-Oxyphenylsuccinimid $C_{10}H_9O_3N = HO.C_6H_4.N{<}\begin{matrix}CO.CH_2\\ \vdots\\ CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Mol.-Gew. p-Aminophenol mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 282) (P., *B.* **29**, 84; TÄUBER, D.R.P. 88919; *Frdl.* IV, 1168). — Prismen aus Essigsäure. Schmelzpunkt: 275—276° (P., T.); 270° (WIRTHS, *C.* **1897** I, 48). Unlöslich in Wasser und Aether.

Methyläther, p-Methoxyphenylsuccinimid $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.N{<}\begin{matrix}CO.CH_2\\ \vdots\\ CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit salzsaurem p-Anisidin (S. 397) auf 180—190° oder mit Acet-p-anisidid (S. 401) auf 245° (P., *B.* **29**, 84; Höchster Farbw., D.R.P. 73804; *Frdl.* III, 913). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 162—163° (P., W.); 164—165° (BENEVENTO, *G.* **28** II, 203). Fast unlöslich in Aether. — Jodjodkaliumverbindung $C_{22}H_{22}O_6N_2J_3K = (C_{11}H_{11}O_3N)_2J_2.KJ$. *B.* Durch Erwärmen von in Eisessig gelöstem p-Methoxyphenylsuccinimid mit Jodjodkaliumlösung (P., Höchster Farbw., D.R.P. 74017; *Frdl.* III, 876). Monokline (SCACCHI, *G.* **25** [2] 522) schwarze Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp.: 150° (P.); 158° (W.).

Aethyläther, Pyrantin $C_{12}H_{13}O_3N = C_2H_5.O.C_6H_4.N{<}\begin{matrix}CO.CH_2\\ \vdots\\ CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit salzsaurem p-Phenetidin (S. 397) auf 180—190° oder mit Phenacetin (S. 401) auf 245° (P., *B.* **29**, 84; D.R.P. 73804; *Frdl.* III, 912). — Prismatische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 155° (P.); 158° (W.). Leicht löslich in heissem Alkohol und Essigsäure; löslich bei 17° in 1317 Thln. Wasser, bei 100° in 83,6 Thln. Wasser, unlöslich in Aether. Reactionen: P., *B.* **29**, 85. — Jodjodkaliumverbindung $C_{24}H_{26}O_6N_2J_3K = (C_{12}H_{13}O_3N)_2J_2.KJ$ (P., *G.* **25** [2] 520; D.R.P. 74017; *Frdl.* III, 876). Glänzende, schwarze, trimetrische (SCACCHI) Krystalle aus Eisessig. Im durchfallenden Lichte rubinroth. Schmelzp.: 175° (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Wird von Wasser zerlegt. Ist ein empfindliches Alkaloïdreagens. Bildet mit Chinin und Brucin Niederschläge von jodhaltigen Alkaloïdverbindungen, indem p-Aethoxyphenylsuccinimid abgespalten wird (SIMONCELLI, *G.* **28** II, 171; SCARPITI, *G.* **28** II, 177).

Propionat des p-Oxyphenylsuccinimids $C_{13}H_{13}O_4N = CH_3.CH_2.CO.O.C_6H_4.N{<}\begin{matrix}CO.CH_2\\ \vdots\\ CO.CH_2\end{matrix}$. Nadeln. Schmelzp.: 178° (WIRTHS, *C.* **1897** I, 48).

Succindiphenetidid $C_{20}H_{24}O_4N_2 = (C_2H_5.O.C_6H_4.NH)_2.C_4H_4O_2$. Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 258°. Unlöslich in Wasser (WIRTHS, *C.* **1897** I, 48).

Dibromsuccindiphenetidid $C_{20}H_{22}O_4N_2Br_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CHBr.CHBr.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Fumarsäurediphenetidid (s. u.) und Brom in Eisessiglösung (CAMPANARO, *G.* **28** II, 196). — Schmelzp.: 199°.

Fumarsäurediphenetidid $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH:CH.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Aepfelsäure (Spl. Bd. I, S. 345) und Phenetidin (S. 397) bei 180° oder durch Erhitzen von Aethoxyphenylmalamidsäure (s. u.) (CAMPANARO, *G.* **28** II, 195). — Gelbliche Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 214°.

Derivate der Aepfelsäure.

p-Aethoxyphenylmalamidsäure $C_{12}H_{15}O_5N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.C_2H_3(OH).CO_2H$. *B.* Aus saurem äpfelsaurem Phenetidin (S. 398) durch Erhitzen auf 110—180° (CAMPANARO, *G.* **28** II, 193). — Hellgelbe Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 160°. Bildet mit Essigsäureanhydrid ein Acetylproduct vom Schmelzp.: 140°. — $Ba(C_{12}H_{14}O_5N)_2$. — $Ag.C_{12}H_{14}O_5N$.

Aethylester $C_{14}H_{19}O_5N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.C_2H_3(OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und Alkohol durch HCl (C., *G.* **28** II, 195). — Schmelzp.: 235°.

Derivate der Weinsäure.

Tartryl-Bis-p-aminophenol $C_{16}H_{16}O_6N_2$ = $[HO.C_6H_4.NH.CO.CH(OH)]_2$. *B.* Aus Weinsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 396) und p-Aminophenol bei 160° (WIRTHS, *C.* **1897** I, 49). — Nadeln. Schmelzp.: 282° unter Zersetzung.

Dimethyläther $C_{18}H_{20}O_6N_2$ = $[CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.CH(OH)]_2$. Glänzende Blättchen aus heissem Eisessig. Schmelzp.: 259° (W.).

Diäthyläther $C_{20}H_{24}O_6N_2$ = $[C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH(OH)]_2$. Blättchen. Schmelzpunkt: 271° (W.).

Derivate der Citronensäure.

Citronensäuremono-p-phenetidid $C_{14}H_{17}O_7N$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.C_3H_5O(CO_2H)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 42 g Citronensäure (Spl. Bd. I, S. 428) mit 27,5 g p-Phenetidin (S. 397) auf 100—200° (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 87 428; *Frdl.* **IV**, 1170). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 72°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Geht durch Erhitzen auf 100° in eine Verbindung $C_{14}H_{15}O_6N$ vom Schmelzp. 129° über.

Citronensäurediphenetidid $C_{22}H_{26}O_7N_2$ = $(C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO)_2C_3H_5O.CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 42 g Citronensäure mit 55 g p-Phenetidin auf 100—200° (v. H., D.R.P. 87 428; *Frdl.* **IV**, 1170). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Das Natriumsalz ist in Wasser löslich, in verdünnter Natronlauge sehr wenig löslich.

Derivate von Sulfonsäuren.

Methansulfonsäure-p-Aminophenylester $CH_3.SO_2.O.C_6H_4.NH_2$ *und Acetylderivat desselben s. Hptw. Bd. II, S. 716, Z. 30 v. u. und S. 719, Z. 27 v. u.*

Benzolsulfonaminophenol $C_{12}H_{11}O_3NS$ = $HO.C_6H_4.NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus p-Aminophenol und $C_6H_5SO_2Cl$ (S. 69) in alkalischer Lösung (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543). — Schmelzp.: 125—126°. Löslich in Alkalien.

Benzolsulfonsäureester des Benzolsulfonaminophenols $C_{18}H_{15}O_5NS_2$ = $C_6H_5.SO_2.O.C_6H_4.NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus p-Aminophenol und $C_6H_5SO_2Cl$ in alkalischer Lösung (G., *C.* **1900** I, 543). — Schmelzp.: 150—152°.

Benzolsulfonderivate des Phenetidins *s. Hptw. Bd. II, S. 721, Z. 1—12 v. o.*

p-Toluolsulfonaminophenol $C_{13}H_{13}O_3NS$ = $HO.C_6H_4.NH.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei längerem Kochen von 2 Mol.-Gew. p-Aminophenol mit 1 Mol.-Gew. p-Toluolsulfonchlorid (S. 76) und Alkohol (TRÖGER, ULLMANN, *J. pr.* [2] **51**, 438). — Nadeln. Schmelzp.: 143°. Bei der Oxydation mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung entsteht p-Sulfamidbenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1300).

*Oxyanilinosäuren (*S. 721—722*).

* **p-Oxyphenylglycin** $C_8H_9O_3N$ = $HO.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 721*). Bräunt sich bei 200°. Beginnt bei 220° zu schmelzen und ist bei 245—247° vollständig geschmolzen, wobei es sich in CO_2 und Methylaminophenol (S. 398) zersetzt (PAUL, *Z. Ang.* **1897**, 174).

* **Aethoxyphenylglycin-p-Phenetidid** $C_{18}H_{22}O_3N_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$ (*S. 721, Z. 23 v. u.*). *B.* Aus p-Phenetidin (S. 397) und Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) (TÄUBER, D.R.P. 79 868; *Frdl.* **IV**, 1176). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Wasser und Petroläther. Wird von Phosgen bei 140—150° in Holocaïn (S. 403) übergeführt.

Aethoxyphenylglycylurethan $C_{13}H_{18}O_4N_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin (S. 397) und Chloracetylurethan (Spl. Bd. I, S. 714) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 341). — Nadeln. Schmelzp.: gegen 100° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser.

Aethoxyphenylglycylharnstoff $C_{11}H_{15}O_3N_3$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von p-Phenetidin (S. 397) auf Chloracetylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 732) (F., B., *Ar.* **237**, 334). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 177°.

a-p-Aethoxyphenylglycyl-b-Methylharnstoff $C_{12}H_{17}O_3N_3$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus p-Phenetidin und Methylchloracetylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 732) (F., B., *Ar.* **237**, 335). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 170°.

a-p-Aethoxyphenylglycyl-b-Phenylharnstoff $C_{17}H_{19}O_3N_3$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin und Chloracetylphenylharnstoff (S. 188) (F., B., *Ar.* **237**, 336). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 154°.

a-p-Aethoxyphenylglycyl-b-Aethoxyphenylharnstoff $C_{19}H_{23}O_4N_3$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 162°. Sehr wenig löslich in Alkohol (F., B., *Ar.* **237**, 336).

α-p-Aethoxyphenylhydantoïn $C_{11}H_{12}O_3N_2$ = $\begin{array}{c}C_2H_5.O.C_6H_4.N.CH_2.CO\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; CO \; - \; NH\end{array}$. *B.* Analog

der entsprechenden Phenylverbindung (S. 189) (F., B., *Ar.* **237**, 339). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 234°. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

p-Oxyphenyl-α-Aminopropionsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3N = OH.C_6H_4.NH.CH(CH_3)CO.O.C_2H_5$. *B.* Aus p-Aminophenol und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) (Bischoff, *B.* **30**, 2929). — Kryställchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 86°. Sehr leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig.

Oxyphenyl-α-Aminobuttersäureäthylester $C_{12}H_{17}O_3N = OH.C_6H_4.NH.CH(C_2H_5).CO.O.C_2H_5$. *B.* Aus p-Aminophenol und α-Brombuttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 483) (B., *B.* **30**, 2929). — Nädelchen aus Alkohol und Ligroïn. Schmelzp.: 59,5°.

p-Oxyphenylaminoisobuttersäureäthylester $C_{12}H_{17}O_3N = OH.C_6H_4.NH.C(CH_3)_2.CO.O.C_2H_5$ oder $OH.C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3).CO.O.C_2H_5$. *B.* Aus p-Aminophenol und α-Bromisobuttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 484) (B., *B.* **30**, 2930). — Gelbliche Prismen aus Alkohol und Ligroïn. Schmelzp.: 91—91,5°. Kp_{279}: 258°.

p-Aethoxyphenyl-β-Aminocrotonsäureäthylester $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3.C(NH.C_6H_4.O.C_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Mischen von Acetessigester (Spl. Bd. I, S. 237) mit p-Phenetidin (S. 397) (Riedel, D.R.P. 76 798; *Frdl.* **IV**, 1199). — Blättrige Krystallmasse. Schmelzp.: 52,5—53°. Sehr leicht löslich in Aether, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

*Derivate von Aldehyden, Ketonen (*S. 722*) und Zuckerarten.

Methylen-p-Aminophenol $C_7H_7ON = HO.C_6H_4.N:CH_2$? *B.* Aus p-Aminophenol und Formaldehyd in verdünnter, alkalischer Lösung bei 5—10° (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 68 707; *Frdl.* **III**, 996). — Weisse Flocken, die sich an der Luft dunkler färben und dann in $NaHSO_3$ unlöslich werden. Unlöslich in Aether Benzol und Wasser; leicht löslich in kaustischen Alkalien zu Alkalisalzen, welche in Wasser mit grünlichgelber Farbe löslich sind und durch CO_2 zerlegt werden. — Verbindung mit Natriumbisulfit $C_7H_7ON.NaHSO_3$. *B.* Durch Auflösen von Methylen-p-Aminophenol in 40%iger $NaHSO_3$-Lösung oder durch Erwärmen von p-Aminophenol mit Formaldehyd-Natriumbisulfit + etwas Natriumsulfit (G. ch. Ind., D.R.P. 68 707, 70 541; *Frdl.* **III**, 996, 997). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol.

Methylen-Di-p-Phenetidin $C_{17}H_{22}O_2N_2 = (C_2H_5.O.C_6H_4.NH)_2CH_2$. *B.* Aus Phenetidin (S. 397) und Formaldehyd (Bischoff, *B.* **31**, 3245). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 80°. Liefert mit Säurechloriden die Acylderivate des p-Phenetidins.

Base $C_{18}H_{22}O_2N_2$. *B.* Aus p-Phenetidin und Formaldehyd in stark salzsaurer Lösung (Goldschmidt, *Ch. Z.* **21**, 395). — Glänzende Blättchen aus Weingeist. Schmelzp.: 140°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. — $C_{18}H_{22}O_2N_2.HCl$. Schmelzp.: 193°. — $C_{18}H_{22}O_2N_2$ 2HCl. Schmelzp.: 122°. — Das salicylsaure Salz wirkt wie Cocaïn local anästhesirend.

***Isopropylenaminophenol** $C_9H_{11}ON = HO.C_6H_4.N:C(CH_3)_2$ (*S. 722*). {*B.* . . . . . (Hägele, ...}; Michaelis, Luxembourg, *B.* **27**, 3006). — Schmelzp.: 172—174°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in p-Aminophenol und Aceton zersetzt.

Glykophenetidid $C_{14}H_{21}O_6N = C_2H_5.O.C_6H_4.N:CH.[CH(OH)]_4.CH_2.OH$? *B.* Durch Erhitzen von Glykose (Spl. Bd. I, S. 569) mit p-Phenetidin (S. 397) in alkoholischer Lösung (Claus & Rée, D.R.P. 97 736; *C.* **1898** II, 695). — Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser und in kochendem Alkohol, sehr wenig in Aether, ziemlich in kaltem Alkohol. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe, welche mit der Zeit grünschwarz wird.

Galactophenetidid. *B.* Durch Erhitzen von Galactose (Spl. Bd. I, S. 567) mit p-Phenetidin (S. 397) in alkoholischer Lösung (Cl. & R., D.R.P. 97 736; *C.* **1898** II, 695). — Säulen. Schmelzp.: 165°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Cyanderivate des p-Aminophenols.

p-Aethoxyphenylcyanamid $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CN$ *s. Hptw. Bd. II, S. 720.*

Bis-p-äthoxyphenylcarbodiimid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_2H_5.O.C_6H_4.N:)_2C$. *B.* Durch Erhitzen von Bisäthoxyphenylthioharnstoff (S. 406) mit Bleioxyd in Benzol (Chem. Fabr. Heyden, D.R.P. 104 361; *C.* **1899** II, 951). — Chlorhydrat: weisse Krystalle. Schmelzpunkt: 200° unter Zersetzung.

Cyan-p-Anisidin $C_{16}H_{18}O_2N_4 = CH_3.O.C_6H_4.NH.C(:NH).C(:NH).NH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus p-Anisidin (S. 397) in Alkohol durch Cyangas (Spl. Bd. I, S. 816); Trennung vom daneben entstehenden Guanidinderivat (s. u.) durch verdünnte Schwefelsäure (Meves, *J. pr.* [2] 61, 463). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 207—209°. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, sonst leicht löslich. Die Salze sind gegen Wasser beständig. — $C_{16}H_{18}O_2N_4.HCl$. Nadeln aus Wasser durch conc. Salzsäure.

Cyan-Tri-p-methoxyphenylguanidin $C_{24}H_{23}O_3N_5$. *B.* Aus p-Anisidin und Cyangas; Trennung von Cyananisidin (s. o.) durch das schwer lösliche, rothe Sulfat (M., *J. pr.* [2] **61**, 463). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 154° unter Zersetzung. Leicht löslich

in Aether und Pyridin, schwer in kaltem Alkohol, in Eisessig unter Rothfärbung löslich. Starke Base, die rothe schwer lösliche Salze giebt.

Cyan-p-Phenetidin $C_{18}H_{22}O_2N_4 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C(:NH).C(:NH).NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 208—210° (M., *J. pr.* [2] **61**, 466). Durch salpetrige Säure entsteht Bis-p-oxyphenyloxamid-Diäthyläther (S. 409).

Cyan-Tri-p-äthoxyphenylguanidin $C_{27}H_{29}O_3N_5$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 139° bis 141° (M., *J. pr.* [2] **61**, 466). — $C_{27}H_{29}O_3N_5.HCl$. Rothe Fällung aus Aether durch Salzsäure. — Acetat $C_{27}H_{29}O_3N_5.C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 195—200°.

* **Diaminophenol** $C_6H_8ON_2 = HO.C_6H_3(NH_2)_2$ (*S. 722—724*). a) ***2,4-Diaminophenol*** (*S. 722*). {*B.* Bei der Elektrolyse von m-Dinitrobenzol oder von m-Nitranilin in conc. Schwefelsäure ..... GATTERMANN, ...} D.R.P. 75260, 78829; *Frdl.* **III**, 54; **IV**, 55. — Die freie Base wird aus dem Hydrochlorid durch eine gesättigte Sodalösung in Blättchen gefällt. Schmelzp.: 78—80° unter Zersetzung (SEYEWETZ, LUMIÈRE, *B.* **26** Ref., 493). Färbt sich an der Luft rasch braunschwarz. Die Lösung der Base in Wasser färbt sich mit Natronlauge intensiv blau. Verwendung zum Färben von Haaren und Federn: ERDMANN, D.R.P. 80814; *Frdl.* **IV**, 1069. Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff (VIDAL, D.R.P. 98437; *C.* **1898 II**, 912).

2-Dimethylamino-4-Aminophenol $C_8H_{12}ON_2 = HO.C_6H_4(NH_2).N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Elektrolyse der Lösung von 20 g m-Nitrodimethylanilin (S. 151) in 190 ccm H_2SO_4 (G., *B.* **27**, 1932; D.R.P. 78829; *Frdl.* **IV**, 55). — Das Hydrochlorid giebt mit $FeCl_3$ eine intensiv violettrothe Färbung. — $C_8H_{12}ON_2.2HCl$. Nadeln aus Alkohol.

2-Amino-4-Dinitranilinophenol, 2,4-Dinitro-4'-Oxy-3'-Aminodiphenylamin $C_{12}H_{10}O_5N_4 = (HO)C_6H_3(NH_2).NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) und 2,4-Diaminophenol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (KALLE & Co., D.R.P. 107971; *C.* **1900 I**, 1055). — Giebt mit Schwefel und Schwefelnatrium bei 150—160° einen schwarzen Schwefelfarbstoff.

2,4-Bisacetaminophenol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = HO.C_6H_3(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von kalter, verdünnter Natronlauge auf s-Triacetyl-2,4-Aminophenol (s. u.) (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2399). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 220—222°. Löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser. Wird von $Na_2Cr_2O_7$ + verdünnter Schwefelsäure zu Acetaminochinon (Spl. zu Bd. III, S. 339) oxydirt.

Diacetyl-2,4-Diaminophenetol $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5.O.C_6H_5N_2(CO.CH_3)_2$. Körnige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 193° (TRAUB, PERTSCH, D.R.P. 77272; *Frdl.* **IV**, 1180).

2-Dimethylamino-4-Acetaminophenylacetat $C_{12}H_{16}O_3N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_3(NH.C_2H_3.O).N(CH_3)_2$. Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 175° (GATTERMANN, *B.* **27**, 1932).

2,4-Bisacetaminophenylacetat, s-Triacetyl-2,4-Aminophenol $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_3(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von salzsaurem 2,4-Diaminophenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2399). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 180—182°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und siedendem Wasser. Wird von verdünnter, kalter Natronlauge zu Bisacetaminophenol verseift.

2,4-Diaminophenoxyessigsäureanhydrid $C_8H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} H.C:CH.C.O-CH_2 \\ NH_2.C:CH.C.NH.CO \end{array}$. *B.* Bei der Reduction von 2-Nitro-4-Aminophenoxyessigsäure (S. 420) mit Sn + HCl (HOWARD, *B.* **30**, 2106). — Prismen. Schmelzp.: 225°. Giebt mit Säuren beständige Salze, von denen das Chlorhydrat schwer löslich ist. Die Lösungen in ätzenden Alkalien färben sich an der Luft bald dunkel.

Tribenzolsulfonylderivat des Diaminophenols $C_{24}H_{20}O_7N_2S_3 = HO.C_6H_3(NH.SO_2.C_6H_5).N(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid (S. 69) auf Diaminophenol in alkalischer Lösung (GEORGESCO, *C.* **1900 I**, 543). — Schmelzp.: 142—147°.

Tetrabenzolsulfonylderivat $C_{30}H_{24}O_9N_2S_4 = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_3(NH.SO_2.C_6H_5).N(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Diaminophenol in alkalischer Lösung (G., *C.* **1900 I**, 543). — Schmelzp.: 191°.

b) ***2,5-Diaminophenol, Oxy-p-Phenylendiamin*** (*S. 722*). *B.* Bei der Reduction von 5-Nitro-2-Aminophenol (S. 420) mit $SnCl_2$ + HCl (KEHRMANN, BETSCH, *B.* **30**, 2098). — $C_6H_8ON_2.2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in conc. Salzsäure. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft schnell violett.

2-p-Oxyanilino-5-Aminophenol, 4-Amino-2,4'-Dioxydiphenylamin $C_{12}H_{12}O_2N_2 = HO.C_6H_3(NH_2).NH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus p-Oxy-p'-Aminodiphenylamin-o'-Sulfonsäure, welche aus 4-Chlor-1-Nitrobenzolsulfonsäure(3) (S. 75) durch Umsetzung mit p-Aminophenol (S. 397) und darauffolgende Reduction entsteht, durch Schmelzen mit Alkali (Höchster

Farbw., D.R.P. 111891; *C.* **1900** II, 650). — Giebt mit Schwefel und Schwefelalkali je nach der Temperatur einen blauen oder einen schwarzen Farbstoff.

5-p-Phenetidino-2-Aminophenetol, 4-Amino-3,4'-Diäthoxydiphenylamin $C_{16}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(NH_2).NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von o,p-Azophenoldiäthyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1407) mit salzsaurem $SnCl_2$ in Gegenwart von Alkohol (JACOBSON, *A.* **287**, 216). — Blätter aus Ligroïn. Schmelzp.: 84,5°.

Thiocarbonylderivat $C_{33}H_{38}O_4N_4S = [C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_6H_3(O.C_2H_5).NH]_2CS$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 154,5—155° (J.). Sehr wenig löslich in Aether.

2,5-Bisacetaminophenol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = HO.C_6H_3(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Auflösen des Triacetylproducts (s. u.) in verdünnter, kalter Natronlauge (KEHRMANN, BETSCH, *B.* **30**, 2099). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 265°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in heissem Wasser. Bräunt sich leicht an der Luft. Wird von $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessiglösung zu 2,5-Diacetaminochinon (Spl. zu Bd. III, S. 340) oxydirt.

2,5-Bisacetaminophenylacetat, s-Triacetyl-2,5-Diaminophenol $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_3(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Diaminophenol mit Essigsäureanhydrid und 2 Mol.-Gew. Natriumacetat (K., B., *B.* **30**, 2098). — Blättchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 234°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Wasser, löst sich langsam in verdünnter, kalter Natronlauge unter Uebergang in Bisacetaminophenol (s. o.).

d) ***3,4-Diaminophenol*** (*S. 722—723*). *B.* Durch Reduction von 3-Nitro-4-Aminophenol (S. 420) mit $SnCl_2$ + HCl (KEHRMANN, GAUHE, *B.* **31**, 2403). — Oxydirt sich sehr leicht. — *$C_6H_8ON_2.2HCl$. Dicke Tafeln.

S. 723, Z. 6 v. o. statt: „$C_8H_{10}N_2O$" lies: „$C_8H_{12}N_2O$".

4-Amino-3-Anilinoanisol, 2-Amino-5-Methoxydiphenylamin $C_{13}H_{14}ON_2 = CH_3.O.C_6H_3(NH_2).NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Anilin, Anisidin und 4-Amino-4'-Methoxydiphenylamin bei der Reduction von p-Oxyazobenzol-Methyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1408) mit $SnCl_2$ + HCl + Alkohol (JACOBSON, JÄNICKE, J. MEYER, *B.* **29**, 2681). — Rosetten aus Ligroïn. Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in heissem Ligroïn und Alkohol. Die salzsaure Lösung wird durch $NaNO_2$ roth bis rothviolett, durch $FeCl_3$ dunkelviolett bis dunkelblau gefärbt. Spaltet beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 155° Anilin ab.

Methenylderivat $C_{14}H_{12}ON_2 = CH_3.O.C_6H_3\langle{}^{N}_{N.C_6H_5}\rangle CH$. *B.* Aus 4-Amino-3-Anilinoanisol und Ameisensäure (J., J., M., *B.* **29**, 2683). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 77°.

Thiocarbonylderivat $C_{14}H_{12}ON_2S = CH_3.O.C_6H_3\langle{}^{N}_{N.C_6H_5}\rangle C.SH$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 4-Amino-3-Anilinoanisol mit 4 g CS_2 und 4 g Alkohol (J., J., M., *B.* **29**, 2682). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in heissem Benzol.

S. 723, Z. 25 v. o. statt: „$C_{14}H_{14}N_2O$" lies: „$C_{15}H_{14}N_2O$".

4-Amino-3-m-Toluidinophenetol $C_{15}H_{18}ON_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(NH_2).NH.C_6H_4.CH_3$ ($CH_3:NH.C_7H_7 = 1:3$). *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Behandeln von m-Toluolazo-p-Phenoläthyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1413) mit $SnCl_2$ + HCl + Alkohol (JACOBSON, *A.* **287**, 171). — Das salzsaure Salz wird durch $FeCl_3$ intensiv roth gefärbt.

Methenylderivat $C_{16}H_{16}ON_2 = C_2H_5.O.C_6H_3\langle{}^{N}_{N.C_6H_4.CH_3}\rangle CH$. *B.* Beim Kochen mit Ameisensäure (J.). — $C_{16}H_{16}ON_2.HNO_3$. Schwer löslich.

3,4-Bisacetaminophenol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = HO.C_6H_3(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Auflösen des 3,4-Bisacetaminophenylacetats (s. u.) in kalter, verdünnter Natronlauge (KEHRMANN, GAUHE, *B.* **31**, 2404). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 205—207°. Liefert bei der Oxydation mit schwefelsaurer Chromsäurelösung Acetaminochinon (Spl. zu Bd. III, S. 339).

3,4-Bisacetaminophenylacetat $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_3(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem 3,4-Diaminophenol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (K., G., *B.* **31**, 2404). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 184—185°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol, kaum in Petroleumäther. Wird von kalter, verdünnter Natronlauge zu 3,4-Bisacetaminophenol (s. o.) gelöst.

Identisch mit der Verbindung im Hptw. Bd. II, S. 723, Z. 16 v. u.?

e) ***3,5-Diaminophenol*** (*S. 723—724*). **Methyläther** $C_7H_{10}ON_2 = CH_3.O.C_6H_3(NH_2)_2$. — Chlorhydrat $C_7H_{10}ON_2.2HCl$. *B.* Durch Reduction von 3,5-Dinitrophenol-Methyläther (Hptw. Bd. II, S. 686) mit Sn + HCl unter 50° (HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 435). — Zersetzt sich bei 220° und wird beim Kochen mit Wasser in Phloroglucinmethyläther (Spl. zu Bd. II, S. 1019) gespalten.

Aethyläther $C_8H_{12}ON_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(NH_2)_2$. — $C_8H_{12}ON_2.2HCl$. *B.* Durch Reduction von 3,5-Dinitrophenol-Aethyläther (S. 380) mit Zinn und HCl (H., A., *M.* **21**, 444).

* **Triaminophenol** $C_6H_9ON_3 = HO.C_6H_2(NH_2)_3$ (*S. 724—726*). a) * ***2,4,6-Triaminophenol*** (*S. 724—726*). Giebt bei Einwirkung von siedendem Wasser sehr geringe Mengen eines stickstofffreien Körpers vom Schmelzp.: 164° (Tetraoxybenzol?) (KOHNER, *M.* **20**, 927). Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Wasser entsteht Trioxyaminophenol (Spl. zu Bd. II, S. 1023). — $C_6H_9ON_3.H_2SO_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid und Na_2SO_3 (LUMIÈRE, SEYEWITZ, *B.* **26** Ref., 493). Schwer lösliche Blättchen. Schmelzp.: 120—121°.

* **Triacetylderivat** $C_{12}H_{15}O_4N_3 = HO.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_3$ (*S. 725*). *B.* Entsteht neben dem Tetraacetyl- und Hexaacetyl-Derivat bei 8-stdg. Erhitzen auf 145° von 50 g salzsaurem 2,4,6-Triaminophenol mit 500 g Essigsäureanhydrid (OETTINGER, *M.* **16**, 263; vgl. BAMBERGER, *B.* **16**, 2401). Man verdampft das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vacuum und übergiesst den Rückstand mit wenig Wasser. Nach einiger Zeit scheidet sich das Hexaacetylderivat aus. Man engt die abfiltrirte Lösung im Vacuum ein und krystallisirt die ausgeschiedenen Acetylderivate fractionirt aus Wasser um, wobei sich zuerst hauptsächlich das Triacetylderivat ausscheidet. — Beim Auflösen des Tetraacetyl- oder Hexaacetyl-Derivates in verdünnter Kalilauge (OE.). — Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 279°. Sehr wenig löslich in heissem Aether, Benzol und Chloroform.

Tetraacetylderivat $C_{14}H_{17}O_5N_2 = C_2H_3O_2.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_3$. *B.* Siehe das Triacetylderivat (OE.). — Mikroskopische Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 255° unter Zersetzung. Leichter löslich in Wasser und Alkohol als das Triacetylderivat. Geht beim Auflösen in verdünnter Kalilauge in das Triacetylderivat über.

Hexaacetylderivat $C_{18}H_{21}O_7N_3 = C_2H_3O_2.C_6H_2(NH.C_2H_3O)[N(C_2H_3O)_2]_2$. *B.* Siehe das Triacetylderivat (OE.). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Benzol. Löst sich langsam in verdünnter Kalilauge, dabei in das Triacetylderivat übergehend.

* **Aminodiiminophenol, 2,6-Diaminochinonimid(4)** $C_6H_7ON_3$ =
$CO<^{C(NH_2):CH}_{C(NH_2):CH}>C:NH$ (*S. 725*). *B.* Das Chlorhydrat entsteht bei der Oxydation von 1,2,3,5-Tetraaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1243) mit $FeCl_3$ (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* **30**, 542).

* **Aminoiminooxyphenol, 2,6-Diaminochinon** $C_6H_6O_2N_2 = CO<^{C(NH_2):CH}_{C(NH_2):CH}>CO$ (*S. 725*). *B.* Bei der Oxydation von 1,3,5-Tetraaminobenzolchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 1243) mit $FeCl_3$ in der Wärme (N., H., *B.* **30**, 542). — *Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 340*.

c) ***2,3,4- oder 2,3,6-Triaminophenol.*** *B.* Durch vorsichtige Reduction von Dichinoyltrioxim (Spl. zu Bd. II, S. 923) mit $SnCl_2$ + HCl (NIETZKI, BLUMENTHAL, *B.* **30**, 183). — Giebt mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung. — $C_6H_9ON_3.H_2SO_4$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure. Aus dieser Lösung durch Alkohol + verdünnter Schwefelsäure fällbar. — **Pikrat** $C_6H_9ON_3.C_6H_3O_7N_3$.

Triacetylverbindung $C_{12}H_{15}O_4N_3$. Schmelzp.: 230°. Schwer löslich in heissem Alkohol und Wasser (N., B.).

Tetracetylverbindung $C_{14}H_{17}O_5N_3$. Schmelzp.: 211°. Ziemlich löslich in Alkohol (N., B.).

d) ***2,4,5-Triaminophenol.*** **Aethenylderivat des 2,4,5-Triaminophenoxyessigsäureanhydrids** $C_{10}H_9O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3.C:N.C:CH.C & O.CH_2 \\ NH & C:CH.C.NH.CO \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduction des Dinitroacetaminophenoxyessigsäure (S. 421) mit Sn + HCl (HOWARD, *B.* **30**, 2103). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 243°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, sehr wenig in Aether, löslich in Aetzalkalien. Salpetrige Säure ist ohne Einwirkung. — Das Nitrat löst sich bei 15° erst in 750 Thln. Wasser.

* **Chloraminophenol** $C_6H_6ONCl = HO.C_6H_3Cl.NH_2$ (*S. 726—727*). a) * ***4-Chlor-2-Aminophenol*** (*S. 726*).

Die im Hptw. an dieser Stelle als Methyläther (Chloranisidin) aufgeführte Verbindung sowie ihr Acetylderivat und Thioharnstoff sind Derivate des 5-Chlor-2-Aminophenols. Vgl. unten sub d.

Methyläther $C_7H_8ONCl = CH_3.O.C_6H_3Cl.NH_2$. *B.* Durch Reduction von 4-Chlor-2-Nitrophenol-Methyläther (S. 383) (REVERDIN, ECKHARD, *B.* **32**, 2623). — Nadeln. Schmelzpunkt: 82°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Cl entsteht 2,4-Dichlorphenyl-Methyläther (S. 370). — **Pikrat.** Nadeln. Schmelzp.: 194° (unter Zersetzung).

Aethyläther $C_8H_{10}ONCl = C_2H_5.O.C_6H_3Cl.NH_2$. *B.* Durch Reduction des entsprechenden Nitroderivats (Hptw. Bd. II, S. 693) mit $SnCl_2$ (R., Düring, *B.* **32**, 153). Durch Chloriren von o-Phenacetin (S. 388) und Spaltung der Acetylverbindung (R., D.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 42°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln. Das Acetylderivat schmilzt bei 110°. — Chlorhydrat. Löslich in Wasser und Alkohol, durch Salzsäure fällbar. Giebt mit $FeCl_3$ einen blaugrünen, mit Bichromat einen gelbgrünen Niederschlag. — Pikrat. Feine, gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132,5°.

4-Chlor-2-Dinitranilinophenol, 2',4'-Dinitro-2-Oxy-5-Chlordiphenylamin $C_{12}H_8O_5N_3Cl = HO.C_6H_3Cl.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-2-Aminophenol und Chlordinitrobenzol (S. 50) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 113 515; *C.* **1900** II, 796). — Rothe Nadeln. Leicht löslich in heissem Alkohol, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelalkalien entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff.

4-Chlor-2-Acetaminophenolmethyläther $C_9H_{10}O_2NCl = CH_3.O.C_6H_3Cl.NH.C_2H_3O$. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 104° (Reverdin, Eckhard, *B.* **32**, 2623).

c) ****2-Chlor-4-Aminophenol*** (*S. 727*). **Methyläther** $C_7H_8ONCl = CH_3.O.C_6H_3Cl.NH_2$. *B.* Durch Reduction von 2-Chlor-4-Nitrophenol-Methyläther (S. 383) mit $SnCl_2$ + HCl (R., E., *B.* **32**, 2623). — Nädelchen aus Benzin. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — Pikrat. Nadeln. Schmelzp.: 186° (unter Zersetzung).

Aethyläther $C_8H_{10}ONCl = C_2H_5.O.C_6H_3Cl.NH_2$. *B.* Durch Reduction von 2-Chlor-4-Nitrophenol-Aethyläther (S. 383) (R., Düring, *B.* **32**, 155). Durch Spaltung der beim Chloriren von Phenacetin (S. 401) mit gesättigter Chlornatronlauge und Salzsäure in Eisessig gebildeten Acetylverbindung. — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 66°. Mit Wasserdampf flüchtig. Bichromat und Salzsäure giebt einen rothvioletten Niederschlag. — Chlorhydrat. Nadelbüschel. Durch Wasser nicht dissociirt. — Pikrat. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 167—170°. Ziemlich löslich in Alkohol.

2-Chlor-4-Acetaminophenolmethyläther $C_9H_{10}O_2NCl = CH_3.O.C_6H_3Cl.NH.C_2H_3O$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 94° (R., E., *B.* **32**, 2623).

2-Chlor-4-Acetaminophenoläthyläther $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_2H_5.O.C_6H_3Cl.NH.C_2H_3O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132° (R., D., *B.* **32**, 156).

2-Chlor-4-Acetaminophenylacetat $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_3.CO.O.C_6H_3Cl.NH.C_2H_3O$. Farblose Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 124° (Kehrmann, Grab, *A.* **303**, 8).

d) ***5-Chlor-2-Aminophenol.*** ***Methyläther, Chloranisidin** $C_7H_8ONCl = CH_3.O.C_6H_3Cl.NH_2$ (*S. 726, Z. 22—14 v. u.; vgl. oben die Anmerkung zu a*). *B.* Neben o-Anisidin, bei der Reduction von o-Nitroanisol (S. 376) mit Sn + HCl (R., E., *B.* **32**, 2625). Durch Einwirkung von $CuCl_2$ + Salzsäure auf diazotirtes 5-Amino-2-Acetaminoanisol [erhalten durch Reduction von 5-Nitro-2-Acetaminophenol-Methyläther (S. 420)] (R., E.). Durch Reduction von 5-Chlor-2-Nitrophenolmethyläther (Hptw. Bd. II, S. 693) (R., E.). — Durch Eliminirung der Amidgruppe entsteht m-Chloranisol (S. 369).

5-Chlor-2-Formylaminoanisol $C_8H_8O_2NCl = CH_3.O.C_6H_3Cl.NH.COH$. *B.* Bleibt ungelöst zurück, wenn man das bei der Reduction von o-Nitroanisol (S. 376) mit Sn + HCl erhaltene Basengemisch mit Ameisensäure kocht und das Product mit verdünntem Alkohol von 40° extrahirt (Diepolder, *B.* **32**, 3515). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 177—178°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Aether und heissem Wasser.

5-Chlor-2-Acetaminoanisol $C_9H_{10}O_2NCl = CH_3.O.C_6H_3Cl.NH.C_2H_3O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 726, Z. 13—12 v. u.*

Thioharnstoff des 5-Chlor-2-Aminoanisols $C_{15}H_{14}O_2N_2Cl_2S = (CH_3.O.C_6H_3Cl.NH)_2CS$ *s. Chloranisidinthioharnstoff, Hptw. Bd. II, S. 726, Z. 11—9 v. u.*

2-Methyl-5-Chlorphenmorpholin $C_9H_{10}ONCl = \begin{matrix} Cl.C:CH.C.O-CH_2 \\ CH:CH.C.NH.CH.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduction von o-Nitrophenacetol (S. 376) mit Sn + rauchender Salzsäure in alkoholischer Lösung, neben 2-Methylphenmorpholin (S. 387) (Störmer, Franke, *B.* **31**, 756, 758; vgl. St., Brockerhof, *B.* **30**, 1640). Durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösung von 5-Chlor-2-Nitrophenacetol (S. 383) mit Sn + HCl (St., Fr.). — Schwerflüchtig mit Wasserdampf. — $C_9H_{10}ONCl.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 105—106°. Färbt sich allmählich schwarz. Wird von Wasser zerlegt.

Nitrosamin $C_9H_9O_2N_2Cl = C_9H_9NOCl(NO)$. Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 96,5° (St., Fr., *B.*, **31**, 757).

Carbanilsäurederivat $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_5.NH.CO.NC_9H_9OCl$. *B.* Aus 2-Methyl-5-Chlorphenmorpholin und Phenylisocyanat (S. 183) (St., Fr., *B.* **31**, 757). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser.

e) ***4-Chlor-3-Aminophenol.*** **Aethyläther** $C_8H_{10}ONCl = C_2H_5.O.C_6H_3Cl.NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3-Nitrophenol-Aethyläther (S. 383) durch Sn + HCl (Reverdin, Düring,

B. **32**, 157). — Oel. Erstarrt bei —12° nicht. Mit Wasserdampf flüchtig. Das Acetylderivat schmilzt bei 106°. — Pikrat. Feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 111°.

f) ***6-Chlor-3-Aminophenol.*** Methyläther $C_7H_8ONCl = CH_3.O.C_6H_3Cl.NH_2$. *B.* Durch Reduction des entsprechenden Chlornitrophenol-Methyläthers (S. 383) mit $SnCl_2$ + HCl (R., Eckhard, *B.* **32**, 2626). — Nädelchen aus Benzol + Benzin. Schmelzp.: 77°. Flüchtig mit Wasserdampf.

6-Chlor-3-Acetaminoanisol $C_9H_{10}O_2NCl + CH_3.O.C_6H_3Cl.NH.C_2H_3O$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 122° (R., E., *B.* **32**, 2626).

Derivate von Chloraminophenolen mit unbekannter Stellung des Chlors. **Carbonylchloraminophenol** s. *Hptw. Bd. II, S. 707.*

2-Aethyl-x-Chlorphenmorpholon $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_3Cl\langle{}^{NH.CO}_{O-CH.C_2H_5}$. *B.* Aus o-Nitrophen-α-oxybuttersäureester (S. 377) durch Zinkstaub und Salzsäure (Bischoff, *B.* **33**, 1594). — Nadeln. Schmelzp.: 144—146°.

***Dichloraminophenol** $C_6H_5ONCl_2 = HO.C_6H_2Cl_2.NH_2$ (*S. 727*). Verbindungen mit unbekannter Stellung der Chloratome. **Dichlor-p-Aminophenetol** $C_8H_9ONCl_2 = C_2H_5.O.C_6H_2Cl_2.NH_2$. *B.* Aus Dichlorphenacetin (Schmelzp.: 162°) (s. u.) durch Spaltung mit conc. Salzsäure (Reverdin, Düring, *B.* **32**, 154). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 63,5—64,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln. Giebt mit Bichromat und Salzsäure einen erst dunkelgrünen, dann blauen bis rothvioletten Niederschlag, mit $FeCl_3$ rothen Niederschlag. — Chlorhydrat. Schwer löslich in Wasser und dadurch dissociirt. — Pikrat. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 149—150°.

Acetylderivat, Dichlor-p-Phenacetin $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = C_2H_5.O.C_6H_2Cl_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Phenacetin (S. 401) durch $NaClO_3$ und conc. Salzsäure in Eisessig (R., D., *B.* **32**, 154). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 162°. In Wasser fast unlöslich.

Carbonyldichloraminophenol s. *Hptw. Bd. II, S. 707—708.*

Trichloraminophenol** $C_6H_4ONCl_3 = HO.C_6HCl_3.NH_2$ (*S. 727—728*). b) ****2,3,5(?)-Trichlor-4-Aminophenol (*S. 727—728*). **Trichlor-4-p-Chloranilino-Phenol, Tetrachlor-p-Oxydiphenylamin** $C_{12}H_7ONCl_4 = HO.C_6HCl_3.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Reduction des Tetrachlor-Chinonphenylimids (Spl. zu Bd. III, S. 335) (Jacobson, *C.* **1898** II, 36).

Carbonylderivate von Trichlor- und Tetrachlor-Aminophenolen s. *Hptw. Bd. II, S. 708.*

Bromaminophenol** $C_6H_6ONBr = HO.C_6H_3Br.NH_2$ (*S. 728—729*). a) ****4-Brom-2-Aminophenol (*S. 728*). ***Aethyläther** $C_8H_{10}ONBr = C_2H_5.O.C_6H_3Br.NH_2$ (*S. 728*). *B.* Durch Bromiren von o-Phenacetin (S. 388) und Spalten mit Salzsäure (Reverdin, Düring, *B.* **32**, 159). Aus 4-Brom-2-Nitrophenol-Aethyläther (S. 384) durch Reduction (R., D.). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 53°. Mit Wasserdampf flüchtig. Reducirt alkoholische $AgNO_3$-Lösung nicht. — Pikrat. Nadeln. Schmelzp.: 135—137°.

Acetylderivat des Aethyläthers, 4-Brom-2-Acetaminophenetol $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_2H_5.O.C_6H_3Br.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus o-Phenacetin (S. 388) durch Bromnatronlauge in Eisessig-Salzsäure (neben niedriger schmelzenden Producten) (R., D., *B.* **32**, 159). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 133°. Ziemlich löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

c) ****2-Brom-4-Aminophenol*** (*S. 728—729*). *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von m-Bromnitrobenzol (S. 51) in H_2SO_4 (Gattermann, *B.* **27**, 1931). Bei der Einwirkung von HJ auf 2-Bromphenacetin (S. 418) (Hodurek, *B.* **30**, 480). — Schmelzp.: 155°. — $C_6H_6ONBr.HJ$. Gelbliche, in Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren leicht lösliche Blättchen.

***Methyläther, 2-Brom-4-Aminoanisol** $C_7H_8ONBr = CH_3.O.C_6H_3Br.NH_2$ (*S. 728*). *B.* Aus dem entsprechenden Nitroderivat (S. 384) (Reverdin, Düring, *B.* **32**, 162 Anm.). Durch Erwärmen von Methoxybromphenylsuccinimid (S. 418) mit alkoholischer Salzsäure unter 40 cm Quecksilberdruck (Benevento, *G.* **28** II, 205). — Gelbbraune, lichtempfindliche Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 60—61° (B.); 64° (R., D.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Das Acetylderivat schmilzt bei 111°. — $C_7H_8ONBr.HCl$. Schmelzp.: 254—255°. — $(C_7H_8ONBr)_2H_2SO_4$. Zersetzt sich gegen 243°. — Oxalat $(C_7H_8ONBr)_2H_2C_2O_4$. Schmelzp.: 159—160°. — Succinat $(C_7H_8ONBr)_2C_4H_6O_4$. Schmelzpunkt: 61°.

***Aethyläther** $C_8H_{10}ONBr = C_2H_5.O.C_6H_3Br.NH_2$ (*S. 728*). *B.* Durch Reduction von 2-Brom-4-Nitrophenol-Aethyläther (S. 384) (Piutti, *B.* **30**, 1173; R., D., *B.* **32**, 158). Durch Einwirkung conc. Salzsäure auf 2-Bromphenacetin (S. 418) bei 100° (H., *B.* **30**, 478). Beim Kochen von Aethoxybromphenylsuccinimid (S. 418) mit conc. Salzsäure (P., *B.* **30**,

1172). — Rhombische Tafeln (SCACCHI). Schmelzp.: 47,2—47,5° (P.); 46° (H.). Kp_{25}: ca. 200° (P.). Kp_{20}: 189° (H.). Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Sehr unbeständig. Reducirt Pt- und Ag-Lösungen schon in der Kälte. Giebt durch Entamidiren o-Bromphenetol (S. 372). — *$C_8H_{10}ONBr.HCl$. Nadeln aus Wasser + Salzsäure. Schmelzp.: 256—257° unter Zersetzung. Giftig. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und conc. Salzsäure, durch Wasser *nicht* zersetzlich. Giebt Indophenolreaction. — $HgCl_2$-Doppelsalz $C_8H_{10}ONBr.HCl + HgCl_2$. Schwer löslich in Wasser. Färbt sich bald gelblich. — Pikrat. Nädelchen. Schmelzpunkt: 178—179°.

*Acetylderivat des 2-Brom-4-Aminophenols $C_8H_8O_2NBr = HO.C_6H_3Br.NH.C_2H_3O$ (*S. 729*). Schmelzp.: 155° (HODUREK, *B.* **30**, 480).

Acetylderivat des Aethyläthers, 2-Bromphenacetin $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_2H_5.O.C_6H_3Br.NH.C_2H_3O$. *B.* Zu einer Lösung von 100 g Phenacetin (S. 401) in 1000 ccm Eisessig werden 250 ccm conc. Salzsäure und dann langsam eine durch Eintragen von Brom in heisse Natronlauge erhaltene Bromlauge zugesetzt, bis bleibende Bromreaction sich zeigt (HOFMANN, SCHOETENSACK, *B.* **30**, 477; vgl. auch VAUBEL, *J. pr.* [2] **55**, 217). — Schmelzpunkt: 114° (R., D., *B.* **32**, 161). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether. Giebt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Brom-Aminophenoläthyläther, mit rauchender Jodwasserstoffsäure Brom-Aminophenol (S. 417).

Diacetylderivat des Aethyläthers $C_{12}H_{14}O_3NBr = C_2H_5.O.C_6H_3Br.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus 2-Bromphenacetin und Essigsäureanhydrid bei 170° (HODUREK, *B.* **30**, 480). — Schmelzp.: 90°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Längeres Kochen mit Natronlauge spaltet eine Acetylgruppe wieder ab.

Aethoxybromphenylsuccinamidsäure $C_{12}H_{14}O_4NBr = (C_2H_5.O)^1C_6H_3Br^2.(NH.CO.C_2H_4.CO_2H)^4$. *B.* Beim Lösen des Aethoxybromphenylsuccinimids (s. u.) in wässerig-alkoholischer Kalilauge (PIUTTI, *B.* **30**, 1174). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 149—150°. — $Ag.C_{12}H_{13}O_4NBr$. Krystallinischer Niederschlag.

Methoxybromphenylsuccinimid $C_{11}H_{10}O_3NBr = (CH_3O)^1C_6H_3Br^2\left(N<\begin{smallmatrix}CO.CH_2\\ \vdots\\ CO.CH_2\end{smallmatrix}\right)^4$. *B.* Aus p-Methoxyphenylsuccinimid (S. 410) und Brom in Eisessiglösung (BENEVENTO, *G.* **28 II**, 204). — Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform. Wird durch HCl in 2-Brom-4-Aminoanisol (S. 417) und Bernsteinsäure zerlegt.

Aethoxybromphenylsuccinimid (Bromopyrantin) $C_{12}H_{12}O_3NBr = C_2H_5.O.C_6H_3Br.N<\begin{smallmatrix}CO.CH_2\\ \vdots\\ CO.CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Schmelzen von 2-Brom-4-Aminophenol-Aethyläther mit Bernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 284) (P., *B.* **30**, 1173). — *Darst.* Man giebt zur Lösung von 10 g Pyrantin (S. 410) in der gleichen Menge Eisessig 2,5 ccm Brom und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HBr-Entwickelung (ca. 3/4 Stunden) (P., *B.* **30**, 1171). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, sehr wenig in Wasser und Aether. Geht beim Lösen in wässerig-alkoholischer Kalilauge in Aethoxybromphenylsuccinamidsäure (s. o.) über.

Derivate von Bromaminophenolen mit unbekannter Stellung des Broms.
o-Methoxybromphenylurethan $CH_3.O.C_6H_3Br.NH.CO_2.C_2H_5$ *s. S. 389.*

Carbonylderivat eines Bromaminophenols *s. Hptw. Bd. II, S. 708.*

*Dibromaminophenol $C_6H_5ONBr_2 = HO.C_6H_2Br_2.NH_2$ (*S. 729*). a) * ***4,6-Dibrom-2-Aminophenol*** (*S. 729*). *B.* Aus 4,6-Dibrom-2-Nitrophenol (S. 384) durch Reduction mittels salzsaurem Zinnchlorür in Eisessiglösung (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 373). — Schmelzp.: 99°. — $(C_6H_5ONBr_2)_2H_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser).

Carbonylderivat $C_7H_3O_2NBr_2 = \begin{smallmatrix}CH:CBr.C-O\\ \vdots \qquad \ddot{} \\ CBr:CH.C.NH\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Beim Auflösen von 20 g Salicylsäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1499) in einer abgekühlten Lösung von 70 g Brom in 500 ccm 10%iger Kalilauge (neben einem höher schmelzenden Isomeren vom Schmelzpunkt: 270°) (VAN DAM, *R.* **18**, 408; MAC COY, *Am.* **21**, 116). Man giebt zur Lösung von 10 g 3,5-Dibromsalicylamid (Hptw. Bd. II, S. 1506) und 4 g KOH in 180 ccm Wasser von 0° eine eiskalte Lösung von Hypobromit (1 Mol.-Gew. Brom + 2,5 Mol.-Gew. KOH) (M. C.). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 250° (M. C.); 255° (v. D.). Löslich in Alkali, leicht löslich in Aceton und warmem Alkohol. Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam das Carbonylaminophenol (S. 389), beim Schmelzen mit KOH 4,6-Dibrom-2-Aminophenol.

d) * ***2,6-Dibrom-4-Aminophenol*** (*S. 729*). *B.* Bei der Einwirkung einer stark abgekühlten Lösung von 2 Mol.-Gew. $Ba(OBr)_2$ auf 1 Mol.-Gew. p-Oxybenzamid (Hptw. Bd. II, S. 1529) (v. D., *R.* **18**, 418). — Schmelzp.: 191° (v. D.); 191,5—192,5° (MÖHLAU, UHLMANN, *A.* **289**, 95).

Oxyphenylderivat $OH.C_6H_2Br_2.NH.C_6H_4.OH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 717, Z. 9 v. u.*

e) ***Dibrom-o-Aminophenol*** mit unbekannter Stellung des Broms. *B.* Beim Kochen seines Carbonylderivates (Hptw. Bd. II, S. 708, Z. 21—16 v. u.) mit 5%iger Kalilauge (v. D., *R.* **18**, 415). — Schmelzp.: 140°.

Carbonylderivat $C_7H_3O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2{<}^{O}_{NH}{>}CO$ *s. Hptw. Bd. II, S. 708, Z. 21 bis 16 v. u. und Spl. Bd. II, S. 390.*

* Tribromaminophenol $C_6H_4ONBr_3 = HO.C_6HBr_3.NH_2$ (*S. 729—730*). b) * ***2,4,6-Tribrom-3-Aminophenol*** (*S. 729—730*). *B.* Beim Auflösen von m-Oxybenzoësäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1518) in stark alkalischer KOBr-Lösung (VAN DAM, *R.* **18**, 417). — Schmelzp.: 117°.

Triacetylderivat $C_{12}H_{10}O_4NBr_3 = CH_3.CO.O.C_6HBr_3.N(C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 136° (v. D., *R.* **18**, 417).

* Jodaminophenol $C_6H_6ONJ = HO.C_6H_3J.NH_2$ (*S. 730*). b) ***5-Jod-2-Aminophenol.*** Acetylderivat des Methyläthers, 5-Jod-2-Acetaminoanisol $C_9H_{10}O_2NJ = CH_3.O.C_6H_3J.NH.C_2H_3O$. *B.* Man reducirt 5-Nitro-o-Acetanisid (S. 420) und tauscht im entstehenden Amin NH_2 gegen Jod durch die Diazoreaction aus (MELDOLA, *P. Ch. S.* Nr. **199**). — Tafeln. Schmelzp.: 175—176°.

c) ***2-Jod-4-Aminophenol.*** Methyläther, Jodanisidin $C_7H_8ONJ = CH_3.O.C_6H_3J.NH_2$. *B.* Bei der Reduction von 2-Jod-4-Nitrophenol-Methyläther (S. 385) mit $SnCl_2 + HCl$ (REVERDIN, *B.* **29**, 998). — Nadeln aus kochendem Wasser. Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 74—75°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ vorübergehend violett gefärbt. Mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht p-Anisidin (S. 397). — Das Thioharnstoffderivat schmilzt bei 194—195°. — $(C_7H_8ONJ.HCl)_2PtCl_4$. — Pikrat. Krystallisirt in rhombischen (PEARCE, *Z. Kr.* **30**, 82) Prismen. Zersetzt sich bei 207°.

Aethyläther $C_8H_{10}ONJ = C_2H_5.O.C_6H_3J.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduction von 2-Jod-4-Nitrophenol-Aethyläther (S. 385) (REVERDIN, *B.* **29**, 2596). — Das Thioharnstoffderivat schmilzt bei 163°. — Pikrat. Zersetzt sich bei 180°.

Acetylderivat des Methyläthers $C_9H_{10}O_2NJ = CH_3O.C_6H_3J.NH.C_2H_3O$. Blättchen. Schmelzp.: 152—153° (R.).

Acetylderivat des Aethyläthers $C_{10}H_{12}O_2NJ = C_2H_5O.C_6H_3J.NH.C_2H_3O$. Täfelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 146° (R.). Unlöslich in Ligroïn.

* Nitrosoaminophenol $C_6H_6O_2N_2 = HO.C_6H_3(NO).NH_2$ (*S. 730*). c) * ***6-Nitroso-3-Aminophenol*** (*S. 730*). Verwendung für blaue, basische Oxazinfarbstoffe durch Condensation mit m- oder p-Diaminen: LEONHARDT & Co., D.R.P. 86966; *Frdl.* **IV**, 475; für blauviolette, basische Farbstoffe durch Condensation mit den Chlorhydraten von α-Naphtylamin oder dessen Alkylderivaten: L. & Co., D.R.P. 84668; *Frdl.* **IV**, 477.

* 6-Nitroso-3-Dimethylaminophenol $C_8H_{10}O_2N_2 = HO.C_6H_3(NO).N(CH_3)_2$ (*S. 730*). *B.* {. . . (MÖHLAU, *B.* **25**, 1059}; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 45268; *Frdl.* **II**, 174). — Condensirt sich mit aromatischen Aminen zu Oxazinfarbstoffen (Nilblau und ähnliche Farbstoffe) (B. A. u. Sf., D.R.P. 45268). Ueber blaue Oxazinfarbstoffe aus Nitroso-Dimethylaminophenol (bezw. Azofarbstoffen des Dimethyl-m-Aminophenols) und aromatischen m-Diaminen vgl.: LEONHARDT & Co., D.R.P. 74690, 75018; *Frdl.* **III**, 387, 389; vgl. auch GRIMAUX, *Bl.* [3] **25**, 219.

6-Nitroso-3-Dimethylaminophenoläthyläther $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(NO).N(CH_3)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 714, Z. 28 v. o.*

* Nitroaminophenol $C_6H_6O_3N_2 = HO.C_6H_3(NO_2).NH_2$ (*S. 730—732*). a) ***3-Nitro-2-Aminophenol.*** *Die im Hptw. an dieser Stelle aufgeführte Verbindung von Friedländer und Zeitlin ist als 3-Nitro-4-Aminophenol (s. S. 420—421) erkannt worden. Demnach sind die Angaben auf S. 730, Z. 5—2 v. u. und S. 731, Z. 3—4 v. o. hier zu streichen.* Vgl. KEHRMANN, GAUHE, *B.* **30**, 2137; **31**, 2403.

b) * ***4-Nitro-2-Aminophenol*** (*S. 731*). *B.* Neben 2-Nitro-4-Aminophenol, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf m-Nitrodiazobenzolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1141) (K., IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1066). — *Darst.*: {STUCKENBERG, *A.* **205**, 72}; AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 995. — Schmeckt intensiv süss (K., GAUHE, *B.* **30**, 2132).

* Methyläther, Nitroanisidin $C_7H_8O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_3(NO_2).NH_2$ (*S. 731*). *B.* Durch Verseifen seiner Acetylverbindung (S 420) (Fabr. de Thann et Mulhouse, D.R.P.

98637; *C.* **1898** II, 951). — Orangefarbige Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 118° (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1330); 117—118° (Fabr. de Th. et M.).

* **Aethyläther** $C_8H_{10}O_3N_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(NO_2).NH_2$ (*S. 731*). *B.* Aus o-Phenacetin (S. 388) durch Nitriren bei 0° in Eisessig-Schwefelsäure wird das Acetylderivat gewonnen, das durch Salzsäure gespalten wird (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 164).

Acetylderivat des Methyläthers $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3.O.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Durch Nitrirung von Acetanisid (S. 388) (neben 5-Nitro-2-Acetaminoanisol) (Fabr. de Th. et M., D.R.P. 98637; *C.* **1898** II, 950). — Nadeln Schmelzp.: 174—175° (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1330); 131—132° (Fabr. de Th. et M.).

Acetylderivat des Aethyläthers $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Aus o-Phenacetin (S. 388) durch Nitriren bei 0° (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 164). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 196°.

d) * ***5-Nitro-2-Aminophenol*** (*S. 731*). *B.* Durch Zerlegen des entsprechenden Diacetates (s. u.) durch Alkali (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1325).

Methyläther $C_7H_8O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Durch Verseifen des rohen Nitro-o-Acetanisids (s. u.) und Trennen des 5-Nitro- von dem 4-Nitro-o-Anisidin (s. o.) mit Hülfe der verschiedenen Beständigkeit der schwefelsauren Salze (die 5-Verbindung ist unbeständiger) (F. de Th. et M., D.R.P. 98637; *C.* **1898** II, 951). — Schmelzp.: 139—140°.

Aethyläther $C_8H_{10}O_3N_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Aus der Acetverbindung (s. u.) durch Verseifung (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 164). — Tiefgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 90°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

***Acetylderivat des Methyläthers, Nitro-o-Acetanisid** $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3.O.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3.O$ (*S. 731*). *B.* Beim Nitriren von Acet-o-Anisid (S. 388) mit Salpetersäure von 41° Bé. neben 4-Nitro-2-Acetaminoanisol (F. de Th. et M., D.R.P. 98637; *C.* **1898** II, 950). — Schmelzp.: 153—154° (F. de Th. et M.; MELDOLA, *P. Ch. S.* Nr. 199).

Acetylderivat des Aethyläthers $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Aus o-Phenacetin (S. 388) durch HNO_3 (41° Bé.) bei 25—40° (neben anderen Producten) (R., D., *B.* **32**, 164). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 165°. Löslich in Alkohol.

O,N-Diacetylderivat, 5-Nitro-2-Acetaminophenylacetat $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen der Lösung vom O,N-Diacetylderivat des o-Aminophenols (S. 389) in conc. Salpetersäure (M., W., W., *Soc.* **69**, 1325). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 187°.

Carbonylderivat $C_6H_3(NO_2){<}{O \atop NH}{>}CO$, *s. Hptw. Bd. II, S. 708.*

f) * ***4-Nitro-3-Aminophenol*** (*S. 732*). **4-Nitro-3-Phenylaminophenol** $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2).OH$ *und den zugehörigen Aethyläther s. Hptw. Bd. II, S. 714.*

g) * ***2-Nitro-4-Aminophenol*** (*S. 732*). *B.* Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf m-Nitrodiazobenzolimid, neben 4-Nitro-2-Aminophenol (S. 419) (KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1066). — Durch Oxydation mit CrO_3 entsteht Nitrooxyanilino-Nitrochinon (Spl. zu Bd. III, S. 339).

Methyläther $C_7H_8O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Durch Nitriren von p-Anisidin (S. 397) (oder seiner Acetylverbindung) in schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 101778; *C.* **1899** I, 1175). — Rothe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: gegen 50°.

Aethyläther $C_8H_{10}O_3N_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Durch Nitriren von p-Phenetidin (S. 397) (oder seiner Acetylverbindung) in schwefelsaurer Lösung (H. F., D.R.P. 101778; *C.* **1899** I, 1175). — Gelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 170°.

Die im Hptw. S. 732, Z. 21—24 v. o. aufgeführte Verbindung von Autenrieth und Hinsberg (B. **24** *Ref., 961) ist der Aethyläther des 3-Nitro-4-Aminophenols und daher sub h zu übertragen (vgl. unten).*

Die im Hptw. S. 732, Z. 27—30 v. o. aufgeführte Verbindung von Autenrieth und Hinsberg ist 3-Nitro-4-Acetaminophenoläthyläther und daher ebenfalls sub h zu übertragen.

2-Nitro-4-Dinitranilinophenol, 2′,4′,3-Trinitro-4-Oxydiphenylamin $C_{12}H_8O_7N_4 = HO.C_6H_3(NO_2).NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) und 2-Nitro-4-Aminophenol in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (KALLE & Co., D.R.P. 107971; *C.* **1900** I, 1055). — Wird durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium auf 150—160° in einen schwarzen Schwefelfarbstoff übergeführt.

2-Nitro-4-Aminophenoxyessigsäure $C_8H_8O_5N_2 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Bei Einwirkung der berechneten Menge KNO_3 auf in conc. Schwefelsäure gelöste p-Aminophenoxyessigsäure (S. 407) unter Eiskühlung (HOWARD, *B.* **30**, 2106). — Bräunlichgelbe Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 196°. Giebt mit Sn + HCl reducirt 2,4-Diaminophenoxyessigsäureanhydrid (S. 413).

h) * ***3-Nitro-4-Aminophenol*** (*S. 732*). *B.* Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf o-Nitrodiazobenzolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1141) (KEHRMANN, GAUHE, *B.* **30**, 2137; **31**, 2403; vgl. FRIEDLÄNDER, ZEITLIN, *B.* **27**, 195). — Schmelzp.: 135—136° (unter Zersetzung).

Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Ligroïn. Wird von $SnCl_2$ + HCl zu 3,4-Diaminophenol (S. 414) reducirt.

*Methyläther $C_7H_8O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_3(NO_2).NH_2$ (*S. 732*). *B.* Aus Nitrohydrochinon-Dimethyläther (Hptw. Bd. II, S. 945) durch Erhitzen mit 33%igem wässerigem Ammoniak auf 130—140° (SCHEIDEL, D.R.P. 36014; *Frdl.* I, 221). Durch Nitriren und Verseifen von Methacetin (S. 401) (HINSBERG, *A.* 292, 249). — Schmelzp.: 129° (H.). Flüchtig mit Wasserdampf.

*Aethyläther $C_8H_{10}O_3N_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(NO_2).NH_2$ (*S. 732, Z. 21—24 v. o.*). *B.* Aus Nitrohydrochinon-Diäthyläther (Hptw. Bd. II, S. 946) durch Erhitzen mit NH_3 auf 130—140° (SCH., D.R.P. 36014; *Frdl.* I, 221). — Schmelzp.: 109°. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: Höchster Farbw., D.R.P. 64510; *Frdl.* III, 789; D.R.P. 99338; *C.* 1899 I, 397.

Orthophosphorsäure-Nitro-p-phenetidid $C_{24}H_{27}O_{10}N_6P = OP[NH.C_6H_3(NO_2).O.C_2H_5]_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phosphorsäure-p-Phenetidid (S. 400) mit 15—20%iger Salpetersäure (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* 33, 2110). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: ca. 126° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether.

3-Nitro-4-Acetaminophenol $C_8H_8O_4N_2 = OH.C_6H_3(NO_2).NH.CO.CH_3$. Gelbrothe Nadeln (aus Wasser) (FRIEDLÄNDER, ZEITLIN).

Acetylderivat des Methyläthers des 3-Nitro-4-Aminophenols $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3.O.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Erhitzen bis zum Sieden von Acet-p-Anisidid (S. 401) mit Salpetersäure von 11% (REVERDIN, *B.* 29, 2595). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117°.

Acetylderivat des Aethyläthers $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 732, Z. 27—30 v. o.*

Derivat eines Nitro-2-Aminophenols mit unbekannter Stellung der Nitrogruppe: Nitro-1,2-Dimethylphenmorpholin, s. S. 388.

*Dinitroaminophenol $C_6H_5O_5N_3 = HO.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$ (*S. 732—735*). a) ****3(?), 5(?)-Dinitro-2-Aminophenol*** (*S. 732*). Methyläther $C_7H_7O_5N_3 = CH_3.O.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *B.* Aus Dinitroacetanisid (s. u.) und alkoholischer Kalilauge beim Kochen (MELDOLA, WECHSLER, *Soc.* 77, 1172). — Orangefarbene Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 186—188°. Liefert beim Diazotiren mit $NaNO_2$ in Eisessig Mononitrodiazoanisolhydrat (Spl. zu Bd. IV, S. 1547).

*Acetylderivat des Methyläthers, Dinitroacetanisid $C_9H_9O_6N_3 = CH_3.O.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$ (*S. 732*). *B.* Aus rohem Mononitro-o-Acetanisid (S. 420) mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (M., W., *Soc.* 77, 1172). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 162—163°.

b) ****4,6-Dinitro-2-Aminophenol, Pikraminsäure*** (*S. 732—734*). Verbindet sich nicht mit Phosphorsäure: RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* 25, 262. Verwendung für Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 112819, 113241; *C.* 1900 II, 463, 512; Höchster Farbw., D.R.P. 111327, 112280; *C.* 1900 II, 547, 698; KALLE & Co., D.R.P. 110711; *C.* 1900 II, 509.

S. 732, Z. 12 v. u. statt: „448" lies: „492".

4,6-Dinitro-2-Dinitranilinophenol, 2-Oxy-3,5,2',4'-Tetranitrodiphenylamin $C_{12}H_7O_9N_5 = HO.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Chlordinitrobenzol (S. 50) durch Condensation mit Pikraminsäure (CASSELLA & Co., D.R.P. 111789; *C.* 1900 II, 610). — Schmelzp.: 211°. Lösung in Alkali gelbroth; in Eisessig leicht löslich. Liefert mit Schwefel + Schwefelalkali einen braunen Farbstoff.

4,6-Dinitro-2-Acetaminophenol $C_8H_7O_6N_3 = HO.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Durch Nitriren von Diacetyl-o-Aminophenol (S. 389) (MELDOLA, WECHSLER, *P. Ch. S.* Nr. 227). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 201°. Beim Kochen mit NaOH entsteht Pikraminsäure.

S. 733, Z. 12—5 v. u. In den Formeln lies: „O_7" statt: „O_3".

f) ***2,5-Dinitro-4-Aminophenol.*** Dinitroacetaminophenoxyessigsäure $C_{10}H_9O_8N_3 = HO_2C.CH_2.O.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Nitriren von p-Acetaminophenoxyessigsäure (S. 407) mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung (HOWARD, *B.* 30, 2105). — Gelbliche Krystalle aus heissem Wasser. Schmelzp.: 205°. Liefert bei der Reduction mit Sn + HCl das Aethenylderivat des 2,4,5-Triaminophenoxyessigsäureanhydrids (S. 415).

S. 736, Z. 23 v. u. statt: „$CH_3.O.C_6H_2Cl(NH_2).NH.C_2H_3O$" lies: „$CH_3.O.C_6H_2Cl(NO_2).NH.C_2H_3O$".

Bromnitroaminophenol $C_6H_5O_3N_2Br = HO.C_6H_2Br(NO_2).NH_2$. a) ***6-Brom-4-Nitro-2-Aminophenol.*** *B.* Beim Kochen von 2-Brom-4,6-Dinitrophenol (S. 384) mit $(NH_4)_2S$ (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* 69, 1326). — Nadeln. Schmelzp.: 162—163°.

Methyläther $C_7H_7O_3N_2Br = CH_3.O.C_6H_2Br(NO_2).NH_2$. Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 120—121° (M., W., W.).

Acetylderivat $C_8H_7O_4N_2Br = OH.C_6H_2Br(NO_2).NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Bromnitroaminophenol, gelöst in Eisessig und Essigsäureanhydrid (M., W., W.). — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 204°, rasch erhitzt, unter Zersetzung.

Aethenylderivat $C_8H_5O_3N_2Br = C_6H_2Br(NO_2){<}^{O}_{N}{>}C.CH_3$. *B.* Beim Kochen des Acetylderivats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (M., W., W.). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 146—147°.

b) ***4-Brom-6-Nitro-2-Aminophenol.*** *B.* Aus 4-Brom-2,6-Dinitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 698) durch Erhitzen mit Ammoniumsulfid (M., STREATFIELD, *Soc.* **73**, 687). — Braune Schuppen. Schmelzp.: 141—142°.

Acetylderivat $C_8H_7O_4N_2Br = HO.C_6H_2Br(NO_2).NH.C_2H_3O$. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt: 161—162° (M., ST., *Soc.* **73**, 687).

Glyoxalderivat des p-Hydroxylaminophenols, p,p'-Dioxy-Glyoximdi-N-phenyläther $C_{14}H_{12}O_4N_2 = HO.C_6H_4.N.CH.CH.N.C_6H_4.OH$ (mit O-Brücken an N). *B.* Bei der Einwirkung von Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) oder von CH_3J + KOH auf Nitrosophenol (S. 375) (neben Chinonoximmethyläther) (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **31**, 298). — Rothe Nädelchen aus Phenol + Alkohol oder Aether. Färbt sich bei 210° dunkel. Zersetzt sich bei 250°. Schwer löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien mit rother Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich Glyoxal (Spl. Bd. I, S. 485), neben Spuren von Ameisensäure und Formaldehyd. Warme, conc. Salpetersäure liefert 2,4-Dinitrophenol (S. 380). Bei der Oxydation mit CrO_3 tritt Chinongeruch auf. Bei der Reduction mit Sn + HCl bildet sich p-Aminophenol (S. 397), bei der Spaltung mit Phenylhydrazin Glyoxalosazon (Hptw. Bd. IV, S. 755).

2. *Kresol, Methylphenol $C_7H_8O = HO.C_6H_4.CH_3$ (*S. 736—756*).

m- und p-Kresol können in Form ihrer Sulfonsäuren getrennt werden: die Sulfonsäure des m-Kresols spaltet bei der Behandlung mit Wasserdampf die Sulfogruppe schon bei 125—130°, diejenige des p-Kresols erst bei 140—160° ab (RASCHIG, D.R.P. 114975; *C.* **1900** II, 1141). Trennung der drei Kresole mittels der Baryumsalze vgl.: RIEHM, D.R.P. 53307; *Frdl.* **II**, 9.

Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali oder mit Alkalipolysulfiden oder Gemengen von Schwefel und Alkalien auf höhere Temperaturen entstehen braune, schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (BAYER & Co., D.R.P. 102897; *C.* **1899** II, 352).

Ueber Verfahren, welche bezwecken, die Kresole durch Mischen mit Seifen oder dergl. in wasserlösliche, für Desinfectionszwecke geeignete Präparate überzuführen, vgl. u. A.: DAMMANN, D.R.P. 52129; *Frdl.* **II**, 538; HOLMERS, D.R.P. 76133, 80260; *Frdl.* **IV**, 1119, 1120; RASCHIG, D.R.P. 87275; *Frdl.* **IV**, 1121; ENGLER, DIECKHOFF, *Ar.* **230**, 561; **232**, 351.

Quantitative Bestimmung von o-, m- und p-Kresol durch Maassanalyse: KEPPLER, *Fr.* **33**, 473.

1) ***o-Kresol*** (*S. 737—743*). *B.* Bei der Destillation von Bebeerin (Hptw. Bd. III, S. 797) mit Zinkstaub (SCHOLTZ, *Ar.* **236**, 536). — Kp: 191° (i. D.). D^{15}_{15}: 1,0511. D^{25}_{25}: 1,0477. Magnetisches Drehungsvermögen: 13,38 bei 16° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1239). Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 614. Bei der Destillation über PbO entsteht Methylxanthon (?) (JEITELES, *M.* **17**, 58). o-Kresolkalium liefert, mit CO_2 unter Druck erhitzt, bei Temperaturen unter 160° 2-Oxy-m-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, Sd. 1545), bei 160—210° ein Gemisch dieser Säure mit α-Oxyuvitinsäure (Hptw. Bd. II, S. 1948), bei ca. 200° letztere Säure allein (v. HEYDEN Nachflg., D.R.P. 65316; *Frdl.* **III**, 829). — Quantitative Bestimmung mit Brom s.: CLAUSER, *C.* **1900** I, 118. — $C_7H_7O.Na$. *Darst.* Durch Natriumalkoholat im Vacuum bei 120°. Farblose, sehr hygroskopische Masse (BISCHOFF, *B.* **33**, 1249). — Baryumsalz. Löslich in 1,5 Thln. Wasser von 100° (RIEHM, D.R.P. 53307; *Frdl.* **II**, 10).

S. 737, Z. 21 v. o. statt: „Chlorid" lies: „Chlorat".

*Methyläther $C_8H_{10}O = CH_3.O.C_6H_4.CH_3$ (*S. 737*). *B.* Aus o-Diazotoluolsulfat (Hptw. Bd. IV, S. 1530) durch Einwirkung von Methylalkohol (BROMWELL, *Am.* **19**, 567). — D^{15}_{15}: 0,9851. D^{25}_{25}: 0,9781. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,19 bei 14,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1240). Giebt mit Permanganat Methyläthersalicylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1493).

o-Kresoxyacetaldehydhydrat $C_9H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen von o-Kresoxyacetal (s. u.) mit sehr verdünnter Schwefelsäure (STÖRMER, SCHMIDT, *B.* **30**, 1705). — Nadeln. Schmelzp.: 74°. Riecht durchdringend.

o-Kresoxyacetal $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Kresol, Chloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) und Natriumäthylat (St., Sch., *B.* **30**, 1705; St., *A.* **312**, 277). — Oel. Kp: 262°. D^{22}: 0,9928. Riecht schwach aromatisch. Condensirt sich bei Einwirkung von $ZnCl_2$ in Eisessiglösung zu o-Methylcumaron (Spl. zu Bd. III, S. 730).

o-Kresoxyacetaldehydoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH:N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser (St., Sch., *B.* **30**, 1705).

o-Kresoxyacetaldehydsemicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 151° (St., Sch., *B.* **30**, 1705).

o-Kresacetol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$. Kp: 240—241° (St., *A.* **312**, 289). — Semicarbazon. Nadeln. Schmelzp.: 178°.

α-o-Kresoxypropionaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH(CH_3).CHO$. Kp_{13}: 105° bis 107° (St., *A.* **312**, 286). — Acetal. Kp_{15}: 139—140°. — Oxim. Schmelzp.: 113° bis 114°.

o-Kresyläther des activen Amylalkohols ($[\alpha]_D$: —4,4°) $C_{12}H_{18}O = C_5H_{11}.O.C_6H_4.CH_3$. Kp: 210—215°. D^{20}: 0,9839. $[\alpha]_D^{20}$: 3,86° (Welt, *A. ch.* [7] **6**, 139).

Aethyliden-Di-o-kresyläther $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3.CH(O.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. o-Kresol, 2 Mol.-Gew. KOH in wässeriger Lösung und 1 Mol.-Gew. 1,1-Dichloräthan (Spl. Bd. I, S. 33) + Alkohol im Rohr auf 120° (Fosse, Ettlinger, *C. r.* **130**, 1194; *Bl.* [3] **23**, 517). — Schmelzp.: 12°. Kp_{27}: 180—185°. Kp_{16}: 173—175°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Riecht schwach kreosotartig.

o-Kresylglykosid $C_{13}H_{18}O_6 = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Acetochlorhydrose (Spl. Bd. I, S. 574) und o-Kresolkalium in Alkohol (Ryan, *Soc.* **75**, 1056). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 163—165°. Schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. Von intensiv bitterem Geschmack.

Chlorameisensäure-o-Kresylester $C_8H_7O_2Cl = CH_3.C_6H_4.O.CO.Cl$. Kp_{25}: 114°. Kp_{35}: 119° (unzersetzt). Zersetzt sich bei der Destillation unter niederem Druck in Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) und Dikresylcarbonat (s. u.) (Barral, Morel, *Bl.* [3] **21**, 727).

Diäthylglykocoll-o-Kresylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3.C_6H_4.O.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2$. Oel (Einhorn, D.R.P. 105346; *C.* **1900** I, 270). — Bromhydrat. Dünne Prismen. Schmelzpunkt: 164°.

***Aethylkohlensäure-o-Kresylester, Aethyl-o-Kresylcarbonat** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CO.O.C_2H_5$ (*S. 738*). Kp_{30}: 132°. D^0: 1,1271. $n_D^{15,7}$: 1,49399 (Morel, *Bl.* [3] **21**, 821).

Dikresylcarbonat $C_{15}H_{14}O_3 = CO(O.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Bei Behandlung von o-Kresol mit Ameisensäure und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in Pyridinlösung (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 115). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 60°. Leicht löslich in Eisessig. Verhalten gegen Natronkalk: Cazeneuve, *C. r.* **127**, 1021).

Piperazin-N-Dicarbonsäuredikresylester $C_{20}H_{22}O_4N_2 = CH_3.C_6H_4.O.CO.N(C_4H_8)N.CO.O.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Nitrobenzol, leicht in Chloroform und Benzol (Cazeneuve, Moreau, *C. r.* **126**, 1803).

Kresoxyessigsäure-o-Kresylester, Kresylglykolsäure-Kresylester $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Kresylglykolsäure (Hptw. Bd. II, S. 738), o-Kresol und $POCl_3$ (Bayer & Co., D.R.P. 85490; *Frdl.* **IV**, 1114). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 50—51°.

Kresoxyessigsäure-p-Phenetidid (vgl. S. 397) $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol (Lederer, D.R.P. 82105; *Frdl.* **IV**, 1161).

α-Kresoxypropionsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch 1½ Mol.-Gew. Kali (Bischoff, *B.* **33**, 1251). — Würfelähnliche Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 93° (B.; Störmer, *A.* **312**, 286). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_{10}H_{11}O_3(C_2H_5)$. *B.* Aus α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) und trocknem Natriumkresolat bei 160° (B., *B.* **33**, 1249). — D^{19}_{19}: 1,043. Kp_{760}: 245—246°. Kp_{10}: 140°.

α-Kresoxybuttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 49—52° (B., *B.* **33**, 1252).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_{11}H_{13}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp: 254—255° (B., *B.* **33**, 1251).

α-Kresoxyisobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 75—76° (B., *B.* **33**, 1253).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_{11}H_{13}O_3(C_2H_5)$. Oel. D^{19}: 1,032. Kp_{760}: 245—248°. Kp_{39}: 147° (B., *B.* **33**, 1252).

α-Kresoxyisovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 86—87° (B., *B.* **33**, 1254).

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp: 258—261° (B., *B.* **33**, 1253).

Kresoxyfumarsäure $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C.C(O.C_6H_4.CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Acetylendicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 347) oder Chlorfumarsäureester (Spl. Bd. I, S. 322) und o-Kresolnatrium. Man verseift mit alkoholischer Kalilauge (Ruhemann, Beddow, *Soc.* **77**, 1124). — Gelbe Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 222° (unter Zersetzung).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = C_{11}H_8O_5(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{14}: 184—185°. D^{26}_{26}: 1,1137 (R., B.).

Benzolsulfonsäure-o-Kresylester $C_{13}H_{12}O_3S = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von $C_6H_5.SO_2Cl$ (S. 69) auf o-Kresol in alkalischer Lösung (Georgesco, *C.* **1900** I, 543). — Schmelzp.: 39—40°.

Chlorkresol** C_7H_7OCl (*S. 738*). a) ****5-Chlorkresol(2) $(HO)^2.C_6H_3Cl^5(CH_3)^1$ (*S. 738*). *B.* Aus o-Kresol und SO_2Cl_2 (Peratoner, Condorelli, *G.* **28** I, 211). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 48—49°. Kp: 220—225°.

Methyläther $C_8H_9OCl = CH_3.O.C_6H_3Cl.CH_3$. *B.* Aus 5-Chlorkresol(2), Jodmethyl und KOH (P., C., *G.* **28** I, 211). Aus o-Kresolmethyläther (S. 422) durch SO_2Cl_2 (P., Ortoleva, *G.* **28** I, 227). — $Kp_{758,4}$: 212,6—214,6°.

b) ***1¹-Chlorkresol(2)*** $(HO)^2C_6H_4.(CH_2Cl)^1$. **Methyläther, o-Methoxybenzylchlorid** $C_8H_9OCl = CH_3.O.C_6H_4.CH_2Cl$. *B.* Durch Einleiten von HCl-Gas in o-Methoxybenzylalkohol (Hptw. Bd. II, S. 1109) (Pschorr, Wolfes, Buckow, *B.* **33**, 165). — Sechsseitige Platten. Schmelzp.: 29—30°. Kp_{11}: 110—112° (Faden i. D.). Zersetzt sich beim Aufbewahren. Der Dampf riecht stechend und greift die Schleimhäute stark an.

Dichlorkresol** $C_7H_6OCl_2$ (*S. 738*). b) ****β-Derivat, 3,5-Dichlorkresol(2) $(HO)^2C_6H_2Cl_2{}^{3,5}.(CH_3)^1$ (*S. 738, Z. 13—7 v. u.*). *B.* Durch Einwirkung von 70 g Sulfurylchlorid auf 30 g o-Kresol (Martini, *G.* **29** II, 60).

Methyläther $C_8H_8OCl_2 = CH_3.O.C_6H_2Cl_2.CH_3$. *B.* Durch Methylirung des 3,5-Dichlor-o-Kresols (M., *G.* **29** II, 61). — Prismen von aromatischem Geruch. Schmelzp.: 29° bis 30°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther. Beim Erhitzen mit HNO_3 bildet sich 3,5-Dichlormethyläthersalicylsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1504).

Dibromkresol** $C_7H_6OBr_2$ (*S. 739*). b) ***1¹,5-Dibromkresol(2), 2-Oxy-5-Brombenzylbromid $(HO)^2C_6H_3Br^5.(CH_2Br)^1$. Zur Constitution vgl.: Auwers, *B.* **34**, 4256. *B.* Aus Saligenin (Hptw. Bd. II, S. 1108) (4,5 g in 20 ccm Aether) und Brom (2 ccm in 8 ccm Chloroform) (A., Büttner, *A.* **302**, 142). — Nadeln. Schmelzp: 98°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser Ligroïn, unlöslich in Alkali. Scheidet aus KJ-Lösung kein Jod aus. Wird durch Zink und starke Salzsäure zu 5-Bromkresol(2) (Hptw. Bd. II, S. 738) reducirt und durch Kochen mit Aceton und Wasser in Monobromsaligenin (Spl. zu Bd. II, S. 1109) übergeführt. Durch Anilin entsteht 1¹-Anilino-5-Bromkresol(2) (S. 428), durch Natriumacetat das Acetat des Bromsaligenins (Spl. zu Bd. II, S. 1109).

Acetat $C_9H_8O_2Br_2 = C_2H_3O.O.C_6H_3Br.CH_2Br$. *B.* Aus 1¹,5-Dibromkresol(2) (4 g) durch gelindes Sieden (2 Stunden) mit Essigsäureanhydrid (8 ccm) (A., B., *A.* **302**, 145). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 63—64°.

1¹,3,5-Tribromkresol(2), 2-Oxy-3,5-Dibrombenzylbromid $C_7H_5OBr_3 = (HO)^2C_6H_2Br_2{}^{3,5}(CH_2Br)^1$. Zur Constitution vgl.: Auwers, *B.* **34**, 4256. *B.* Am besten durch Behandeln einer Lösung von Saligenin (Hptw. Bd. II, S. 1108) (4,5 g) in Aether-Chloroform mit Brom (4 ccm) und Verreiben des gelben Products mit kaltem Wasser (A., B., *A.* **302**, 136, 146). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 116—118°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in kaltem Eisessig und Ligroïn, löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in wässerigem Alkali. Wird zu 3,5-Dibrom-o-Kresol (Hptw. Bd. II, S. 739) reducirt, durch Kochen mit Aceton und Wasser in Dibromsaligenin (Spl. zu Bd. II, S. 1109), durch Kochen mit Methylalkohol in dessen Methyläther verwandelt, von wässerigem Schwefelalkali nicht angegriffen.

Acetat des 1¹,3,5-Tribromkresols(2), 2-Acetoxy-3,5-Dibrombenzylbromid $C_9H_7O_2Br_3 = (CH_3.CO.O)^2C_6H_2Br_2{}^{3,5}(CH_2Br)^1$. *B.* Aus 1¹,3,5-Tribromkresol(2) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., B., *A.* **302**, 150). — Nadeln aus starkem Alkohol. Schmelzp.: 120—121°. Reichlich löslich in warmem Alkohol und warmem Ligroïn, in den übrigen organischen Mitteln schon in der Kälte. Wird in essigsaurer Lösung mit HBr bei Zimmertemperatur allmählich, bei 70° rasch in Tribromkresol zurückverwandelt. Giebt mit Silberacetat in Benzollösung die Diacetylverbindung des Dibromsaligenins (Spl. zu

Bd. II, S. 1109) mit Piperidin unter Abspaltung des Acetyls das Dibrom-o-Kresylpiperidin (Spl. zu Bd. IV, S. 20). Wird von Anilin in das N-Acetylderivat des 1[1]-Anilino-3,5-Dibromkresols(2) (S. 428) übergeführt (A., *B.* **33**, 1923).

3,4,5,6-Tetrabromkresol(2) $C_7H_4OBr_4 = HO.C_6Br_4.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Brom mit 1% Aluminium auf o-Kresol (BODROUX, *C. r.* **126**, 1283). Aus 2,5,6-Tribrom-1,3-Xylenol(4) (S. 444) durch Einwirkung von feuchtem Brom (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **32**, 3595). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 206—207° (A., A.); 207—208° (B.). — Schwer löslich in kaltem Eisessig, mässig in Ligroïn, leicht in Alkohol.

1[1],3,4,5,6-Pentabromkresol(2), 2-Oxytetrabrombenzylbromid $C_7H_3OBr_5 = HO.C_6Br_4.CH_2Br$. *B.* Durch mehrstündige Digestion mit wässeriger Bromwasserstoffsäure befeuchteten 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenbromids (S. 444) mit Brom bei Wasserbadwärme (AUWERS, ANSELMINO, *B.* **32**, 3595). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 158—159°. Leicht löslich in Benzol, mässig in Eisessig, schwer in Ligroïn. Wird von wässerigem Alkali nicht aufgenommen, dagegen durch Alkohol in alkalilösliche Verbindungen umgewandelt. Geht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Tetrabrom-o-Kresol (s. o.) über.

Acetat des 3,5-Dibrom-1[1]-Jodkresols(2) $C_9H_7O_2Br_2J = CH_3.CO.O.C_6H_2Br_2.CH_2J$. *B.* Man kocht das Acetat des 1[1],3,5-Tribromkresols(2) (S. 425) in alkoholischer Lösung mit Jodkalium (STEPHANI, *B.* **34**, 4286). — Gelblichweisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 116—117°. Schwer löslich in Petroleumäther.

***5-Nitrosokresol(2), Toluchinon-m-Oxim** $C_7H_7O_2N = HO.C_6H_3(NO).CH_3 = CO<^{C(CH_3):CH}_{CH\quad\quad CH}>C:N.OH$ (*S. 739*). *Darst.* Man trägt allmählich bei 5—10° eine Mischung von 10 g o-Kresol und 8 g KNO_2, gelöst in 900 ccm Wasser, in eine Lösung von 6 g Schwefelsäure in 100 ccm Wasser ein. Das Product wird durch Lösen in conc. Sodalösung und Filtriren in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gereinigt (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 766). — Addirt 2 At.-Gew. Chlor in Chloroformlösung (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 575). — $Na.C_7H_6O_2N$. *Darst.* Zu 1 Mol.-Gew. Natriumalkoholat, in möglichst wenig Alkohol gelöst, wird 1 Mol.-Gew. o-Kresol gefügt und die Lösung mit der berechneten Menge Amylnitrit im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet (M., *Am.* **22**, 405). Purpurrothe Krystalle aus verdünntem Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Zersetzt sich an der Luft. — $Ag.C_7H_6O_2N$ (über H_2SO_4 getrocknet). Flockiger, gelatinöser Niederschlag, bei 50° körnig werdend. Zersetzt sich bei 100°. Trocken entzündet es sich bei ca. 60° (B., M.).

Toluchinonoximmethyläther $C_8H_9O_2N = CO<^{C(CH_3):CH}_{CH\!=\!=\!CH}>C:N.O.CH_3$. *B.* Aus dem Ag-Salz des Toluchinon-m-Oxims und Methyljodid in Ligroïn (B., M., *Am.* **20**, 768). Aus Toluchinon und salzsaurem Methoxylamin (B., M.). — Das Reactionsproduct schmilzt in beiden Fällen von 55—70°. Analysirt wurde Krystallfraction vom Schmelzp.: 73—74°. Helle, lichtgelbe Prismen (aus Ligroïn). Leicht löslich.

Acetyltoluchinonoxim $C_9H_9O_3N = C_7H_6NO_2.CO.CH_3$. *B.* Aus dem Ag-Salz des Toluchinon-m-Oxims und Acetylchlorid in Ligroïn oder Aether (B., M., *Am.* **20**, 769). Aus Toluchinon-m-Oxim und Essigsäureanhydrid (B., M.). — Das Rohproduct ist zerlegbar in zwei Fractionen vom Schmelzp.: 112—113° (dichte, irreguläre Prismen) und vom Schmelzp.: 85—87° (sphärische Krystalle). Leicht löslich in Alkohol und Aether, viel weniger in Ligroïn, sehr wenig in Wasser.

Toluchinonoximdichlorid $C_7H_7O_2NCl_2 = CO<^{C(CH_3):CH}_{CHCl.CHCl}>C:N.OH$. *B.* Aus Toluchinon-m-Oxim und Chlor in Chloroformlösung (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 575). — Farblose, prismatische Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 153—154°. Löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Alkohol, schwer löslich in CS_2. Wird durch siedenden, verdünnten Alkohol in Monochlornitrosokresol (Spl. zu Bd. III, S. 357) und HCl zerlegt.

3- oder 4-Chlor-5-Nitrosokresol(2), Chlortoluchinonoxim *s. Spl. zu Bd. III, S. 357.* **3-Jod-5-Nitrosokresol(2)** *s. 3-Jodtoluchinon-5-Oxim, Hptw. Bd. III, S. 358.*

***Nitrokresol** $C_7H_7O_3N = HO.C_6H_3(NO_2).CH_3$ (*S. 739—740*). c) ***5-Nitrokresol(2)** (*S. 739—740*). *B.* Aus Nitromalonaldehyd (Spl. Bd. I, S. 486) und Methyläthylketon in alkalischer Lösung (HILL, *Am.* **24**, 4).

***3,5-Dinitrokresol** $C_7H_6O_5N_2 = (HO)^2C_6H_2(NO_2)_2^{3,5}(CH_3)^1$ (*S. 740*). *B.* Beim Eintragen von Amethylcamphophenolsulfon oder Amethylcamphophenolsulfonsäure (Hptw. Bd. III, S. 499) in eiskalte, rauchende Salpetersäure (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **17**, 201). Aus

5-Nitrosokresol(2) (S. 425) und N_2O_4 (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **28 I**, 307). — Schmelzp.: 86° bis 87° (C.). — Salze: C., *Bl.* [3] **17**, 204. $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in reinem Wasser. — *Kaliumsalz. Orangegelbe Blättchen (C.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr feine, goldgelbe Nadeln. — *Baryumsalz. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in orangefarbenen Nadeln.

Acetat $C_9H_8O_6N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. Schmelzp.: 95° (C.). Sehr leicht löslich in Benzol.

***5-Brom-3-Nitrokresol(2)** $C_7H_6O_3NBr = (HO)^2C_6H_2(NO_2)^3Br^5(CH_3)^1$ (*S. 740—741*). *B.* Aus 5-Brom- und aus 3,5-Dibrom-o-Kresol (Hptw. Bd. II, S. 738, 739) durch salpetrige Säure in Eisessig (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 563). Aus 3,5-Dibrom-o-Kresol — bei längerer Einwirkung auch aus p-Brom-β-Kresotinsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1546) — und Aethylnitrit in conc., alkoholischer Lösung (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 376). — Flüchtig mit Wasserdampf.

Dibromnitrokresol** $C_7H_5O_3NBr_2 = HO.C_6HBr_2(NO_2).CH_3$ (*S. 741*). b) ***4,5- oder 5,6-Dibrom-3-Nitrokresol(2). *B.* Aus Tribrom-o-Kresol durch salpetrige Säure in Eisessig (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 563). — Schmelzp.: 141°.

c) ***3,5-Dibrom-1¹-Nitrokresol(2), Dibrom-o-oxyphenylisonitromethan*** $C_6H_2Br_2(OH).CH:NO_2H$. *B.* Man verseift das Acetylderivat (s. u.) durch Erwärmen mit methylalkoholischem Natriummethylat und fällt mit Salzsäure (STEPHANI, *B.* **34**, 4286). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 92—93°. Schwer löslich in Eisessig, Ligroïn und Petroleumäther, sonst leicht löslich. Färbt sich mit $FeCl_3$ braunviolett. Kann mit Alkohol einige Zeit ohne Veränderung gekocht werden. Alkalien spalten sofort salpetrige Säure ab.

Acetylderivat $C_9H_7O_4NBr_2 = C_6H_2Br_2(O.C_2H_3O).CH:NO_2H$. *B.* Man schüttelt das Acetat des 3,5-Dibrom-1¹-Jodkresols(2) (S. 425) in ätherischer Lösung mit $AgNO_2$ (unter Ausschluss von Licht) (ST., *B.* **34**, 4286). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 132—133°. Schwer löslich in Ligroïn.

4,5,6-Tribrom-3-Nitrokresol(2) $C_7H_4O_3NBr_3 = HO.C_6Br_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus Tetrabrom-o-Kresol (S. 425) durch salpetrige Säure in Eisessig (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 564). — Schmelzp.: 156°.

Aminokresol** C_7H_9ON (*S. 741—743*). b) ****4-Aminokresol(2) $HO.C_6H_3(NH_2).CH_3$ (*S. 741*). *B.* Beim Erhitzen mit Schwefel auf 260° entsteht ein brauner Baumwollfarbstoff (VIDAL, D.R.P. 107236; *C.* **1900 I**, 880). Verwendung der Aether für Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 84772; *Frdl.* **IV**, 790).

c) ****5-Aminokresol(2)*** $HO.C_6H_3(NH_2).CH_3$ (*S. 741*). {*B.* Bei der Elektrolyse von m-Nitrotoluol in Vitriolöl . . . (GATTERMANN . . .}; D.R.P. 75260; *Frdl.* **III**, 54). — Verwendung als Azocomponente: BAYER & Co., D.R.P. 79165; *Frdl.* **IV**, 750. Verwendung der Aether für Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 84772; *Frdl.* **IV**, 790. Verwendung der Condensationsproducte mit 2,4-Dinitro-1-Chlorbenzol oder mit Nitrochlorbenzolsulfosäure für Schwefelfarbstoffe: CASSELLA & Co., D.R.P. 104283; *C.* **1899 II**, 921; Höchster Farbw., D.R.P. 113516; *C.* **1900 II**, 796.

e) ****1¹-Aminokresol(2), o-Oxybenzylamin, Salicylamin*** $HO.C_6H_4.CH_2.NH_2$ (*S. 741—743*). *B.* Durch Reduction von o-Cyanphenol (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3038).

***o-Oxybenzylanilin** $C_{13}H_{13}ON = HO.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$ (*S. 742*). *B.* Aus Anhydroformaldehydanilin (S. 233) und Phenol (Höchster Farbw., D.R.P. 109498; *C.* **1900 II**, 457). — Schmelzp.: 112,5—113° (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 105). Löslich in Säuren und in Alkalien. Wird aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt.

***Nitrosamin** $C_{13}H_{12}O_2N_2 = HO.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_5$ (*S. 742*). *B.* Aus o-Oxybenzylanilin in schwefelsaurer Lösung und $NaNO_2$ (B., M., *A.* **313**, 105). — Hellgelbe oder fast farblose Prismen (aus verdünntem Holzgeist). Schmelzp.: 131,5°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und Holzgeist, sehr wenig in kaltem Ligroïn. Geht durch Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung bei 30—40° in das asymm. o-Oxybenzylphenylhydrazin $C_6H_4(OH)CH_2.N(C_6H_5).NH_2$ über. Verdünnte Natronlauge spaltet es sehr langsam bei Zimmertemperatur, schnell beim Erwärmen in Isodiazobenzolnatrium (Hptw. Bd. IV, S. 1518) und Oxybenzylalkohol.

o-Oxybenzyl-o-Nitranilin $C_{13}H_{12}O_3N_2 = HO.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von o-Oxybenzylalkohol mit überschüssigem o-Nitranilin unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol auf 140—150° (PAAL, HÄRTEL, *B.* **32**, 2059). — Dunkelrothe Tafeln oder flache Nadeln. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, etwas weniger in Alkohol. Aus der rothgelben Lösung in verdünnter Natronlauge fällt conc. Alkali das Natriumsalz in rothen, krystallinischen Flocken. Bleibt bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid fast unverändert.

o-Oxybenzyl-m-Nitranilin $C_{13}H_{12}O_3N_2 = HO.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus o-Oxybenzylalkohol und m-Nitranilin bei 140—150° (P., H., *B.* **32**, 2060). — Orange-

farbene Nadeln, bezw. goldglänzende, flache Nadeln und Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 115°.

o-Oxybenzyl-p-Nitranilin $C_{13}H_{12}O_3N_2 = HO.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 10—15 Minuten langes Erhitzen von o-Oxybenzylalkohol mit p-Nitranilin auf 150—160° (P., H., *B.* **32**, 2061). — Goldglänzende Tafeln und Flittern aus verdünntem Alkohol. Nadeln aus anderen Solventien. Schmelzp.: 138°, leicht löslich ausser in Ligroïn. Wird beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

* o-Oxybenzyl-p-Toluidin $C_{14}H_{15}ON = HO.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 742*). *B.* Aus Anhydroformaldehyd-p-Toluidin und Phenol (Höchster Farbw., D.R.P. 109498; *C.* **1900** II, 457). — Schmelzp.: 119,5° (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 116).

Nitrosamin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_4.CH_3$. Fast farblose Nädelchen (aus verdünntem Eisessig). Schmelzp.: 74,5—75° (B., M., *A.* **313**, 116).

S. 742, Z. 18 v. u. statt: „A. **247**" *lies: „A.* **241**".

o-Acetoxybenzyl-o-Nitranilin $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von o-Oxybenzyl-o-Nitranilin (S. 426) mit Essigsäureanhydrid (P., H., *B.* **32**, 2059). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroïn.

o-Oxybenzylacetanilid $C_{15}H_{15}O_2N = HO.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).C_6H_5$. *B.* Neben Acetoxybenzylacetanilid (s. u.) bei längerem Kochen von o-Oxybenzylanilin (S. 426) mit Essigsäureanhydrid (P., H., *B.* **32**, 2062). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 132°.

o-Oxybenzyl-m-Nitracetanilid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = HO.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch kurzes Aufkochen von o-Oxybenzyl-m-Nitranilin (S. 426) mit Essigsäureanhydrid (P., H., *B.* **32**, 2060). — Farblose Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 126°.

o-Acetoxybenzylacetanilid $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3.CO.O.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).C_6H_5$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn (P., H., *B.* **32**, 2062).

o-Acetoxybenzyl-m-Nitracetanilid $C_{17}H_{16}O_5N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch $^1/_4$-stdg. Kochen von o-Oxybenzyl-m-Nitranilin oder -m-Nitracetanilid (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (P., H., *B.* **32**, 2060). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 99°.

o-Acetoxybenzyl-p-Nitracetanilid $C_{17}H_{16}O_5N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch längeres Kochen von o-Oxybenzyl-p-Nitranilin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (P., H., *B.* **32**, 2061). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 79°.

Diaminokresol $C_7H_{10}ON_2 = CH_3.C_6H_2(OH)(NH_2)_2$. a) ***3,5-Diaminokresol(2).*** *B.* Aus 3,5-Dinitrokresol(2) (S. 425) mit Sn + HCl (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **17**, 206). — $C_7H_{10}ON_2.HCl$. Nadeln.

b) ***4,5-Diaminokresol(2).*** 4-Anilino-5-Aminokresoläthyläther $C_{15}H_{18}ON_2 = (CH_3)^1(C_2H_5.O)^2C_6H_2(NH.C_6H_5)^4(NH_2)^5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Benzolazo-o-Kresol-Aethyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1419) in gelinde erwärmte $SnCl_2$-Lösung (40 g $SnCl_2$, 100 ccm HCl von 38%) (JACOBSON, *A.* **287**, 147). — Fischschuppenartige Masse aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol. Wird von $FeCl_3$ zu Anilinotoluchinon (Hptw. Bd. III, S. 359) oxydirt.

Methenylderivat $C_{16}H_{16}ON_2 = C_2H_5.O.C_6H_2(CH_3)<{N(C_6H_5) \atop N}>CH$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen des Aethyläthers $C_{15}H_{18}ON_2$ (s. o.) (1 Thl.) mit 10 Thln. wasserfreier Ameisensäure (J.). — Schmelzp.: 102°. — $C_{16}H_{16}ON_2.HCl$. Nädelchen.

Thiocarbonylderivat $C_{16}H_{16}ON_2S = C_2H_5.O.C_7H_5<{N(C_6H_5) \atop N}>C.SH$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 0,2 g Aethyläther $C_{15}H_{18}ON_2$ (s. o.) mit 5 ccm CS_2 und 5 ccm Alkohol (J.). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 238—240°.

4-o-Toluidino-5-Aminokresoläthyläther $C_{16}H_{20}ON_2 = (CH_3)^1(C_2H_5.O)^2C_6H_2(NH.C_7H_7)^4(NH_2)^5$. *B.* Aus o-Toluolazo-o-Kresol-Aethyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1422) analog dem 4-Anilino-5-Aminokresolderivat (s. o.) (J., *A.* **287**, 190). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 78°.

Thiocarbonylderivat $C_{17}H_{18}ON_2S = C_2H_5.O.C_7H_5<{N(C_7H_7) \atop N}>C.SH$. Warzen aus Alkohol. Schmelzp.: 253° (J.).

4-m-Toluidino-5-Aminokresoläthyläther $C_{16}H_{20}ON_2 = (CH_3)^1(C_2H_5.O)^2.C_6H_2(NH.C_7H_7)^4(NH_2)^5$. *B.* Aus m-Toluolazo-o-Kresol-Aethyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1422) analog dem Anilinoderivat (s. o.) (J., *A.* **287**, 196). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 91—91,5°.

4-p-Toluidino-5-Aminokresoläthyläther $C_{16}H_{20}ON_2 = (CH_3)^1(C_2H_5.O)^2.C_6H_2(NH.C_7H_7)^4(NH_2)^5$. Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 76° (J., *A.* **287**, 201).

Thiocarbonylderivat $C_{17}H_{18}ON_2S = C_2H_5.O.C_7H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_7H_7)}{N}>C.SH$. Nadeln. Schmelzpunkt: 205—206° (J.). Unlöslich in Ligroïn.

*Bromaminokresol C_7H_8ONBr (*S. 743*). c) ***1^1-Amino-5-Bromkresol(2)*** $NH_2.CH_2.C_6H_3Br.OH$. 1^1-Anilino-5-Bromkresol(2) $C_{13}H_{12}ONBr = C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_3Br.OH$. *B.* Aus 1^1,5-Dibromkresol(2) (S. 424) (1 Mol.-Gew.) und Anilin (2 Mol.-Gew.) in Benzol (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 144). — Krystalle. Schmelzp.: 114—115°. Leicht löslich in Aether, ziemlich schwer in Benzol, Alkohol und Essigester, schwer in Ligroïn.

1^1-Anilino-3,5-Dibromkresol(2) $C_{13}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_2Br_2.OH$. *B.* Aus 1^1,3,5-Tribromkresol(2) (S. 424) (1 Mol.-Gew.) mittels Anilins (2 Mol.-Gew.) in Benzol (A., B., *A.* **302**, 149). — Nadeln. Schmelzp.: 98—99°. Meistens leicht löslich, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und heissem Ligroïn.

N-Acetylderivat $C_{15}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_5.N(C_2H_3O).CH_2.C_6H_2Br_2.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf 2-Acetoxy-3,5-Dibrombenzylbromid (S. 424) (A., *B.* **33**, 1923). Durch Einwirkung von Acetanhydrid auf 1^1-Anilino-3,5-Dibromkresol(2) (s. o.) (A.). — Schmelzp.: 152°.

5-Nitro-3-Aminokresol(2) $C_7H_8O_3N_2 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2).OH$. *B.* Aus 3,5-Dinitrokresol (S. 425) mit wässerigem Schwefelammonium (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **17**, 206). — Rothbraune Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 165° unter Zersetzung.

b) ***m-Kresol*** (*S. 743—747*). *B.* Durch Erhitzen von Naphtalin-1,3,6- oder 1,3,8-Trisulfonsäure (vgl. S. 102) bezw. analogen Oxy- oder Amino-Naphtalin-Sulfonsäuren oder -Disulfonsäuren oder Trioxynaphtalinen mit Aetzalkalien (KALLE & Co., D.R.P. 81484; *Frdl.* **IV**, 93; 112176; *C.* **1900** II, 700). Beim Kochen des Dibromids von 1-Methylcyclohexenon(3) (Hptw. Bd. III, S. 111) mit Eisessig (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 98). — Kp: 202° (i. D.). D^{15}_{15}: 1,039. D^{25}_{25}: 1,0333. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,77 bei 17,9° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1239). Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *C.* **1900** I, 451. Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 616. — Bestimmung in Kresolgemischen: RASCHIG, *Z. Ang.* **1900**, 759; DITZ, *Z. Ang.* **1900**, 1050; **1901**, 160; RUSSIG, FORTMANN, *Z. Ang.* **1901**, 157.

Verbindung mit Alloxan $C_{11}H_{10}O_5N_2 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO}{NH.CO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{O.C_6H_4.CH_3}$. Nadeln aus Wasser. Färbt sich bei 230° und zersetzt sich bei 270° unter Gasentwickelung (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 107720; *C.* **1900** I, 1113).

*Methyläther $C_8H_{10}O = CH_3.O.C_6H_4.CH_3$ (*S. 743*). Kp: 176,6° (i. D.). D^4_4: 0,9852. D^{15}_{15}: 0,9766. D^{25}_{25}: 0,9697. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,65 bei 14,4° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1240).

m-Kresoxyacetaldehyd $C_9H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CHO$. Das Thiosemicarbazon schmilzt bei 107° (STÖRMER, A. **312**, 277).

Hydrat $C_9H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von m-Kresoxyacetal (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (HESSE, *B.* **30**, 1441; ST., SCHMIDT, *B.* **30**, 1705). — Nadeln. Schmelzp.: 56° (H.), 57° (ST., SCH.). Riecht durchdringend.

m-Kresoxyacetal $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von m-Kresol, Chloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) und in der zehnfachen Menge absolutem Alkohol gelöstem Natrium auf 180—200° (H., **30**, 1441; ST., SCH., *B.* **30**, 1705; ST., *A.* **312**, 277). — Flüssig. Kp: 262—263° (H.), 267—268° (ST., SCH.). D^{14}: 0,9728. Riecht aromatisch. Wird von $ZnCl_2$, in Eisessiglösung in m-Methylcumaron (Spl. zu Bd. III, S. 730) übergeführt.

m-Kresoxyacetaldoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH:N.OH$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 82° (H., *B.* **30**, 1441); 87° (ST., SCH., *B.* **30**, 1705).

m-Kresacetol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$. Kp: 248° (ST., *A.* **312**, 289). Das Semicarbazon schmilzt bei 147°.

α-m-Kresoxypropionaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH(CH_3).CHO$. Kp_{18}: 119° bis 120° (ST., *A.* **312**, 286). — Acetal. Kp: 271°. — Oxim. Schmelzp.: 103°. — Semicarbazon. Schmelzp.: 161°.

m-Kresyläther des activen Amylalkohols ($[\alpha]_D$: —4,4°) $C_{12}H_{18}O = C_5H_{11}.O.C_6H_4.CH_3$. Kp: 230—240°. D^{22}: 0,9422. $[\alpha]_D$: 3,93 bei 22° (WELT, *A. ch.* [7] **6**, 140).

Tri-m-kresol-O-Phosphin $C_{21}H_{21}O_3P = (CH_3.C_6H_4.O)_3P$. *B.* Aus m-Kresol und PCl_3 (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1052). — Flüssig. Kp_7: 235—238°. Kp_{10}: 240—243°. Verbindet sich mit CH_3J bei 100° zu einem krystallinischen, sehr hygroskopischen Phosphoniumjodid.

Diäthylglykocoll-m-Kresylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3.C_6H_4.O.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2$. Oel (EINHORN, D.R.P. 105346; *C.* **1900** I, 270). — **Chlorhydrat** (Schmelzp.: 173°) und **Bromhydrat** (Schmelzp.: 203°) bilden Blättchen.

*Aethyl-m-Kresylcarbonat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CO.O.C_2H_5$ (*S. 744, Z. 26 v. o.*). Kp_{30}: 135—138°. D^0: 1,1351. $n_D^{15,7}$: 1,49522 (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 821).

Dikresylcarbonat $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3.C_6H_4.O)_2CO$. *B.* Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) auf in Wasser gelöstes m-Kresolnatrium (v. HEYDEN Nachflg., D.R.P. 81375; *Frdl.* **IV**, 1118). — Schmelzp.: 111°.

Piperazin-N-Dicarbonsäuredikresylester $C_{20}H_{22}O_4N_2 = CH_3.C_6H_4.O.CO.N(C_2H_4)_2N.CO.O.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 138—139°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Nitrobenzol, sehr leicht in Chloroform (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **126**, 1803).

*m-Kresoxyessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 744*). *B.* Aus m-Kresolnatrium und Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) (BAYER & Co., D.R.P. 85490; *Frdl.* **IV**, 1114). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 102—103°.

m-Kresoxacet-p-Phenetidid $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in heissem Alkohol (LEDERER, D.R.P. 82105; *Frdl.* **IV**, 1161).

m-Kresoxyacetonitril $C_9H_9ON = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CN$. *B.* Aus m-Kresoxyacetaldoxim (s. o.) und Essigsäureanhydrid (STÖRMER, SCHMIDT, *B.* **30**, 1705). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 254°.

α-m-Kresoxypropionsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1254). — Blättchen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 106—108° (B.); 105° (St., *A.* **312**, 286). In den gewöhnlichen Mitteln leicht löslich. Giebt mit heisser Salpetersäure violette Färbung.

Aethylester $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus α-Brompropionsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 173) und trocknem Natrium-m-Kresolat bei 160° (B., *B.* **33**, 1254). — Oel. Kp_{743}: 252°.

α-m-Kresoxybuttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 72—74° (B., *B.* **33**, 1255). Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Wasser. Giebt in der Wärme mit Salpetersäure eine violette, mit Schwefelsäure eine orange Färbung.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{745}: 262—263° (B., *B.* **33**, 1255).

α-m-Kresoxyisobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Quadratische Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 66,5—67,5° (B., *B.* **33**, 1256). Färbt sich mit heisser Salpetersäure violett, mit Schwefelsäure gelb.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{745}: 253° (B.).

α-m-Kresoxyisovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 61—63,5° (B., *B.* **33**, 1257). Leicht löslich in organischen Mitteln. Färbt sich mit Salpetersäure violett, mit Schwefelsäure orangegelb.

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{745}: 265—266° (B., *B.* **33**, 1256).

m-Kresoxyfumarsäure $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C.C(O.C_6H_4.CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Chlorfumarsäureester (Spl. Bd. I, S. 322) und m-Kresolnatrium; man verseift durch alkoholische Kalilauge (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 1124). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 240° (unter Zersetzung).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = C_{11}H_8O_5(C_2H_5)_2$. Kp_{14}: 192°. $D^{26}{}_{26}$: 1,1115 (R., B.).

m-Kresoxymaleïnsäure $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C.C(O.C_6H_4.CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Man destillirt m-Kresoxyfumarsäure (s. o.) im Vacuum und krystallisirt das Destillat aus Wasser (R., B., *Soc.* **77**, 1125). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: gegen 208°.

Methylphosphinsäure-m-Kresylester $C_{15}H_{17}O_3P = CH_3.PO(O.C_6H_4.CH_3)_2$. Flüssig. Kp_7: 200—205° (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1052).

6-Chlorkresol(3) $C_7H_7OCl = OH.C_6H_3Cl.CH_3$. *B.* Aus m-Kresol und SO_2Cl_2 (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 213). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 52—53°. $Kp_{757,7}$: 235,9°.

Dasselbe (?) Chlorkresol entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine stark gekühlte Lösung von m-Kresol in Eisessig (KALLE & Co., D.R.P. 90847, 93694; *Frdl.* **IV**, 94, 95). Die Benzoylverbindung entsteht durch Chlorirung von Benzoësäure-m-Kresylester (Hptw. Bd. II, S. 1147) in Benzol (K. & Co.). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 66°. Kp: 235°. Leicht löslich. Geruchlos.

Methyläther $C_8H_9OCl = CH_3O.C_6H_3Cl.CH_3$ (aus dem durch SO_2Cl_2 erhaltenen Präparat). Kp_{759}: 215,5—217,5° (P., C., *G.* **28** I, 213).

1[1],1[1]-Dibromkresolacetat, m-Acetoxybenzalbromid $C_9H_8O_2Br_2$ = $CHBr_2.C_6H_4.O.CO.CH_3$. *B.* Aus dem Acetat des m-Oxybenzaldehyds (Hptw. Bd. III, S. 79) und PBr_5 in Chloroform (Richter, *B.* **34**, 4294). — Oel. Leicht löslich in Eisessig, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Spaltet beim Stehen an der Luft HBr ab und geht hierbei, wie auch bei der Verseifung, in m-Oxybenzaldehyd über. Brom in Chloroform ezreugt Tribrom-m-Oxybenzaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 79).

2,4,6-Tribromkresol(3) $C_7H_5OBr_3$ = $HO.C_6HBr_3.CH_3$ (*S. 745*). *B.* Neben Dibrom-γ-Kresotinsäure, bei der Einwirkung von Brom auf Methyloxytrimesinsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2047) in kalter, wässeriger Lösung (Errera, *B.* **32**, 2791). — Schmelzp.: 84° (Auwers, R., *B.* **32**, 3382).

Tetrabromkresol $C_7H_4OBr_4$ (*S. 745*). b) ***2,4,5,6-Tetrabromkresol(3)*** $CH_3.C_6Br_4.OH$. *B.* Durch 6—7-stdg. Erhitzen des m-Homo-p-Oxybenzaldehyds (Hptw. Bd. III, S. 88) oder seines 4,6-Dibromderivates (Spl. zu Bd. III, S. 89) mit Brom auf 100° (A., Burrows, *B.* **32**, 3041). Durch Einwirkung von feuchtem Brom auf 1,2-Xylenol(4) (S. 440) (A., B.) oder auf Tribrom-a-o-Xylenol (S. 440) (A., Anselmino, *B.* **32**, 3594). Durch Eintragen von m-Kresol oder Thymol (S. 463) in $AlBr_3$-haltiges Brom (A., B.; Bodroux, *C. r.* **126**, 1283). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 194°. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) Tribromtoluchinon Hptw. Bd. III, S. 358), bezw. zunächst eine bei 88° schmelzende Nitroverbindung $C_7H_3O_3NBr_4$ (s. u.). Geht bei 6-stdg. Erhitzen mit Brom auf 120—130° in Tetrabrom-m-Oxybenzylbromid (s. u.) über (A., Broicher, *B.* **32**, 3481).

Verbindung $C_7H_3O_3NBr_4$ = CBr.CBr(NO_2).C.CH_3 / CBr.CO — CBr ? *B.* Durch Eintragen von Tetrabrom-m-Kresol in conc. Salpetersäure (D: 1,4) (A., B., *B.* **32**, 3043). — Gelbliche Krystalle, die sich an der Luft rasch tiefgelb färben. Schmelzp.: 88° unter Zersetzung. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren. Liefert beim Kochen in Xylol Tribromtoluchinon (Hptw. Bd. III, S. 358).

Acetylverbindung des Tetrabrom-m-Kresols $C_9H_6O_2Br_4$ = $CH_3.C_6Br_4.O.CO.CH_3$. Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 165—168°. Ziemlich löslich in Eisessig und Ligroïn, sonst leicht löslich (A., B., *B.* **32**, 3042).

c) ***1[1],2,4,6-Tetrabromkresol(3), Tribrom-m-Oxybenzylbromid*** $CH_2Br.C_6HBr_3.OH$. *B.* Man lässt zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Oxybenzylalkohol (Hptw. Bd. II, S. 1109) in wenig heissem Eisessig 3 Mol.-Gew. Brom, im vierfachen Volumen Eisessig gelöst, fliessen und erhitzt im Wasserbade, bis die Krystallausscheidung beendet ist (A., Richter, *B.* **32**, 3382). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Ligroïn und Petroleumäther, unzersetzt löslich in Alkalien. Liefert bei der Reduction mittels Zinkstaub und Eisessig 2,4,6-Tribromkresol(3) (s. o.).

Acetylverbindung $C_9H_6O_2Br_4$ = $CH_2Br.C_6HBr_3.O.CO.CH_3$. *B.* Aus Tribrom-m-Oxybenzylbromid mit Acetanhydrid (A., R., *B.* **32**, 3382). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 104°. Leicht löslich in Benzol, mässig in Alkohol, schwer in Ligroïn.

1[1],2,4,5,6-Pentabromkresol(3), Tetrabrom-m-Oxybenzylbromid $C_7H_3OBr_5$ = $CH_2Br.C_6Br_4.OH$. *B.* Aus Tribrom-m-Oxy-o-Xylylbromid (S. 440) bezw. 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromid (S. 441) durch Einwirkung überschüssigen feuchten Broms (A., Broicher, *B.* **32**, 3481; A., Anselmino, *B.* **32**, 3594). Aus 2,4,5,6-Tetrabromkresol(3) (s. o.) und Brom bei 120—130° (6 Stunden) (A., B., *B.* **32**, 3481). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 136—137°. Schwer löslich in Eisessig und Ligroïn.

1[1]-Chlor-2,4,6-Tribromkresol(3), Tribrom-m-Oxybenzylchlorid $C_7H_4OClBr_3$ = $CH_2Cl.C_6HBr_3.OH$. *B.* Beim Einleiten von trocknem HCl-Gas in eine conc., heisse, essigsaure Lösung von Tribrom-m-Oxybenzylalkohol (A., Richter, *B.* **32**, 3383). — Nädelchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 133°. Schwer löslich in Ligroïn und Petroleumäther. Löst sich ohne Zersetzung in wässerigen Alkalien.

Trijod-m-Kresol $C_7H_5OJ_3$ = $CH_3.C_6HJ_3.OH$. *B.* Man lässt auf eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Kresol in mindestens 3 Mol.-Gew. Natronlauge 6 Aequivalente Jod einwirken (Kalle & Co., D.R.P. 106504; *C.* **1900 I**, 741). Durch Einwirkung von Jodjodkalium auf die wässerige Lösung von m-kresotinsaurem Natrium (Bayer & Co., D.R.P. 72996; *Frdl.* **III**, 873). — Krystalle aus Benzol, Ligroïn oder Alkohol. Schmelzp.: 121,5°.

1[1]-Jod-2,4,6-Tribromkresol(3), Tribrom-m-Oxybenzyljodid $C_7H_4OBr_3J$ = $CH_2J.C_6HBr_3.OH$. *B.* Man schüttelt eine conc., alkoholische Lösung von Tribrom-m-Oxybenzylbromid (s. o.) mit einer conc., wässerigen Lösung der äquimolekularen Menge KJ (Auwers, Richter, *B.* **32**, 3384). Durch Einleiten von HJ in eine essigsaure Lösung von Tribrom-m-Oxybenzylalkohol (A., R.). — Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol). Schmelzpunkt: 146°. Leicht löslich in Benzol und Aether, mässig in Eisessig, schwer in Ligroïn.

Acetylderivat $C_9H_6O_2Br_3J$ = $CH_2J.C_6HBr_3.O.CO.CH_3$. *B.* Aus acetylirtem Tribrom-m-Oxybenzylbromid (s. o.) und Jodkalium in Alkohol (Stephani, *B.* **34**, 4287). —

Nadeln. Schmelzp. 119—120°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Eisessig, Alkohol, Ligroïn und Aether.

*6-Nitrosokresol(3), Toluchinon-o-Oxim $C_7H_7O_2N$ = $HO.C_6H_3(NO).CH_3$ = $\begin{matrix} CH_3.C:CH.CO \\ HO.N:C.CH:CH \end{matrix}$ (*S. 745, Z. 24 v. o.*). *Darst.*: s. BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 766. — Aus Aether fast farblose, aus Wasser schwachgrüne Nadeln. Zersetzt sich bei 155—156° (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3108). Schmelzp.: 155° (B., M.); 165° (KLAGES, *B.* **32**, 2568). K = 0,000035 bei 25°. Ist in wässeriger Lösung grüngelb und deutlich sauer. Addirt 2 At.-Gew. Chlor in Chloroformlösung (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 578). Die Salze sind zuerst grün und werden dann roth; ihre conc. Lösung ist roth, die verdünnte gelbgrün. Sie sind neutral (F., H.). — $Ag.C_7H_6O_2N$ (über H_2SO_4 getrocknet). Rothbraune Krystalle (B., M.).

S. 745, Z. 32 v. o. statt: „4-Nitro-m-Kresol" lies: „6-Nitrokresol(3)"

Methyläther $C_8H_9O_2N$ = $C_7H_6NO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Ag-Salz des Toluchinon-o-Oxims und CH_3J in Ligroïn (B., M., *Am.* **20**, 774). — Gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 69°.

*Acetat $C_9H_9O_3N$ = $C_7H_6NO_2.CO.CH_3$ (*S. 745*). *B.* Aus dem Ag-Salz des Toluchinon-o-Oxims und Acetylchlorid (B., M., *Am.* **20**, 775). — Gelbe, unregelmässige Prismen (aus Ligroïn).

Toluchinonoximdichlorid $C_7H_7O_2NCl_2$ = $\begin{matrix} CH_3.C:CH.CO \\ HO.N:C.CHCl.CHCl \end{matrix}$. *B.* Aus Nitroso-m-Kresol und Chlor in Chloroformlösung (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 578). — Farblose, prismatische Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 150—152°. Verliert HCl durch siedenden, verdünnten Alkohol.

Dibromid des Toluchinonoximmethyläthers $C_8H_9O_2NBr_2$ = $(C_7H_6NO_2.CH_3).Br_2$. *B.* Aus Toluchinon-o-Oxim-Methyläther und Brom in $CHCl_3$ (B., M., *Am.* **20**, 774). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 112°.

Chlornitroso-m-Kresol *s. Oxim des Chlor-Toluchinons, Spl. zu Bd. III, S. 357.*

*Nitrokresol $C_7H_7O_3N$ = $CH_3.C_6H_3(NO_2).OH$ (*S. 745*). a) ***4-Nitrokresol(3)*** (*S. 745, Z. 25 v. u.*). Methyläther $C_8H_9O_3N$ = $CH_3.C_6H_3(NO_2).O.CH_3$. *B.* Aus dem Ag-Salz und CH_3J bei 100° (REISSERT, *B.* **31**, 397). — Gelbliche Nädelchen aus Alkohol oder Ligroïn. Schmelzp.: 51—52°. Liefert mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat p-Nitro-m-Methoxyphenylbrenztraubensäure.

c) ***6-Nitrokresol(3)*** (*S. 745*). Methyläther $C_8H_9O_3N$ = $CH_3.C_6H_3(NO_2).O.CH_3$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 55° (R., SCHERK, *B.* **31**, 394). Leicht löslich. Bei der Einwirkung von Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht o-Nitro-m'-Methoxyphenylbrenztraubensäure.

4-Chlor-2,6-Dinitrokresol(3) $C_7H_5O_5N_2Cl$ = $CH_3.C_6HCl(NO_2)_2.OH$. *B.* Aus beiden stereoisomeren 4-Chlortoluchinonoximen durch verdünnte Salpetersäure (KEHRMANN, TICHVINSKY, *A.* **303**, 21). — Hellgelbe Blätter. Schmelzp.: 108°.

*Dibromnitrokresol $C_7H_5O_3NBr_2$ = $CH_3.C_6HBr_2(NO_2).OH$ (*S. 746*). b) ***2,4-Dibrom-6-Nitrokresol(3)*** (*S. 746*). *B.* Aus Tribrom-m-Kresol (S. 430) durch salpetrige Säure in Eisessig (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 564). — Schmelzp.: 128°.

2,4,6-Tribrom-1¹-Nitrokresol(3), Tribrom-m-Oxyphenylisonitromethan $C_7H_4O_3NBr_3$ = $C_6HBr_3(OH).CH:NO_2H$. *B.* Man verseift sein Acetylderivat (s. u.) mit methylalkoholischem Natriummethylat und fällt mit Salzsäure (STEPHANI, *B.* **34**, 4287). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 135—136°. Schwer löslich in Ligroïn und Petroleumäther, sonst leicht löslich. Färbt sich mit $FeCl_3$ roth. In Alkalien ohne Zersetzung löslich.

Acetylderivat $C_9H_6O_4NBr_3$ = $C_6HBr_3(O.C_2H_3O).CH:NO_2H$. *B.* Man schüttelt die Acetylverbindung des Tribrom-m-Oxybenzyljodids (S. 430) in ätherischer Lösung 4—5 Tage mit $AgNO_2$ (ST., *B.* **34**, 4287). — Gelbe, schwer krystallisirende Masse.

4-Brom-2,6-Dinitrokresol(3) $C_7H_5O_5N_2Br$ = $CH_3.C_6HBr(NO_2)_2.OH$. B. Aus beiden Formen des 4-Bromtoluchinonoxims durch kurzes Erwärmen mit mässig conc. Salpetersäure (KEHRMANM, RUST, *A.* **303**, 29). — Gelbe Oktaëder. Schmelzp.: 115—116°. Giebt durch Kochen mit Salpetersäure Trinitro-m-Kresol (Hptw. Bd. II, S. 746).

*Aminokresol C_7H_9ON (*S. 746—747*). c) ***1¹-Aminokresol(3)*** $NH_2.CH_2.C_6H_4.OH$.

1¹-Anilinokresol(3), m-Oxybenzylanilin $C_{13}H_{13}ON$ = $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.OH$. *B.* Aus m-Oxybenzylidenanilin durch Reduction mittels NaHg in alkoholischer Lösung (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 113). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Ligroïn und Wasser.

Nitrosamin $C_{13}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5.N(NO).CH_2.C_6H_4.OH$. Fast farblose, mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 87,5—88° (B., M., *A.* **313**, 114). Ziemlich leicht löslich

in Aether und Eisessig, schwer in kaltem Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Wird von Aetzlaugen nur sehr langsam unter Bildung geringer Mengen Anilin und salpetriger Säure, keineswegs aber von Isodiazosalz angegriffen.

*4,6-Diaminokresol(3) $C_7H_{10}ON_2 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.OH$ (*S. 747*). *B.* {Bei der Elektrolyse von 2,4-Dinitrotoluol.... GATTERMANN....}, D.R.P. 75260; *Frdl.* **III**, 54.

4-Chlor-6-Aminokresol $C_7H_8ONCl = CH_3.C_6H_2Cl(NH_2).OH$. *B.* Aus beiden stereoisomeren 4-Chlortoluchinonmonoximen durch Zinnchlorür und HCl (KEHRMANN, TICHVINSKY, *A.* 303, 20). Aus 6-Nitrokresol(3) (Hptw. Bd. II, S. 745) durch Chlorirung und Reduction (K., T.). — Farblos. Schmelzp.: 204—205°.

Diacetylderivat $C_{11}H_{12}O_3NCl = CH_3.C_6H_2Cl(NH.CO.CH_3).O.CO.CH_3$. Farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 162° (K., T., *A.* **303**, 20).

*4-Brom-6-Aminokresol(3) $C_7H_8ONBr = CH_3.C_6H_2Br(NH_2).OH$ (*S. 747*). *B.* Aus beiden Formen des 4-Bromtoluchinonoxims durch Zinnchlorür und HCl (K., RUST, *A.* **303**, 28). — Zersetzt sich bei 205—208°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{11}H_{12}O_3NBr = CH_3.C_6H_2Br(NH.C_2H_3O).O.C_2H_3O$. Prismen aus Toluol. Schmelzp.: 171—172° (K., R., *A.* **303**, 29).

2,4-Dibrom-6-Aminokresol(3) $C_7H_7ONBr_2 = CH_3.C_6HBr_2(NH_2).OH$. *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (S. 431) (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 564). — Schmelzp.: 116°.

3) ***p-Kresol*** (*S. 747—755*). *Darst.* Zur Trennung von m-Kresol sulfurirt man das Gemisch; in der überschüssigen Schwefelsäure bleibt die m-Kresolsulfonsäure gelöst, die auskrystallisirte p-Kresolsulfonsäure zerlegt man mit überhitztem Wasserdampf (RASCHIG, D.R.P. 112545; *C.* **1900** II, 463). — Kp: 202° (i. D.). D^{15}_{15}: 1,039. D^{25}_{25}: 1,0336. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,86 bei 17° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1239). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106. Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 616). Bei der Einwirkung von $PSCl_3$ auf alkalische p-Kresollösung entsteht Di-p-Kresylthiophosphorchlorid (S. 434) (AUTENRIETH, HILDEBRANDT, *B.* **31**, 1107). — Baryumsalz. Löslich in 3¼ Thln. Wasser von 100° (RIEHM, D.R.P. 53307; *Frdl.* **II**, 10).

S. 747, Z. 26 v. u. statt: „139" lies: „122".

Verbindung mit Alloxan $C_{11}H_{10}O_5N_2 = C_7H_8O + C_4H_2O_4N_2$. Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 228—230° (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 107720; *C.* **1900** I, 1113).

Verbindung mit Succinimid $C_7H_8O + C_4H_5O_2N$. Krystalle (VAN BREUKELEVEEN, *R.* **19**, 34). Schmelzp.: 60—70°.

*Methyläther $C_8H_{10}O = CH_3.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 748*). *B.* Bei der Zersetzung des Anethols (Hptw. Bd. II, S. 850) durch Hitze (ORNDORFF, TERRASSE, MORTON, *Am.* **19**, 863). Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation des Anisoïns (Hptw. Bd. II, S. 851) (O., M., *Am.* **23**, 198). — Kp: 176,5° (i. D.). D^4_4: 0,9844. D^{15}_{15}: 0,9757. D^{25}_{25}: 0,9689. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,71 bei 14,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1240).

*Aethyläther $C_9H_{12}O = CH_3.C_6H_4.O.C_2H_5$ (*S. 748*). *B.* Beim Erwärmen von p-tolylsulfnitrosaminsaurem Kalium mit Aethylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (PAAL, DEYBECK, *B.* **30**, 883).

p-Kresoxyäthylharnstoff $CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.NH.CO.NH_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 750, Z. 14 v. o.*

p-Kresoxyacetaldehyd $C_9H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CHO$. *B.* Bei der Destillation des Hydrates (s. u.) unter vermindertem Druck (HESSE, *B.* **30**, 1440). — Oel. Kp_{27}: 126° (STÖRMER, SCHMIDT, *B.* **30**, 1704). Kp_{50}: 175° (H.). Riecht süsslich-aromatisch. Zieht an der Luft Wasser an und erstarrt bald wieder zum Hydrat.

p-Kresoxyacetaldehydhydrat $C_9H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH(OH)_2$. *B.* Beim 2-stdg. Kochen von p-Kresoxyacetal (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (H., *B.* **30**, 1440). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 65° (H.); 58° (ST., SCH., *B.* **30**, 1704). Leicht löslich. Riecht eigenthümlich. Fühlt sich fettig an.

p-Kresoxyacetal $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Kresol, Chloracetal und Natriumäthylat bei 180—200° (H., *B.* **30**, 1439; ST., *A.* **312**, 276). — Oel. Kp: 262—263° (H.). Kp_{760}: 270° (nicht ganz unzersetzt). Kp_{20}: 157—158°. D^{22}: 0,9959 (ST., SCH., *B.* **30**, 1704). Flüchtig mit Wasserdampf.

p-Kresoxyacetaldoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH:N.OH$. Feine Nadeln oder rhombische Tafeln aus Alkohol, Aether, Ligroïn und Petroleumäther (H. *B.* **30**, 1440). Schmelzp.: 99° (ST., SCH., *B.* **30**, 1704).

p-Kresoxyacetaldehydsemicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 177° (ST., SCH., *B.* **30**, 1704; ST., *A.* **312**, 278).

p-Kresacetol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$. Kp: 255° (St., *A.* **312**, 289). — Oxim. Schmelzp.: 62°. — Semicarbazon. Blättchen. Schmelzp.: 187°. — Phenylhydrazon. Schmelzp.: 90°.

α-p-Kresoxypropionaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CH(CH_3).CHO$. Kp_{13}: 109° bis 111° (St., *A.* **312**, 286). — Oxim. Schmelzp.: 90—91°. — Semicarbazon. Schmelzpunkt: 152°.

α-p-Kresoxypropionacetal $C_{14}H_{22}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(CH_3).CH(O.C_2H_5)_2$. Kp: 272° (St., *A.* **312**, 286).

ω-Aminobutyläther des p-Kresols, δ-p-Kresoxybutylamin $C_{11}H_{17}ON = CH_3.C_6H_4.O.(CH_2)_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von γ-p-Kresoxybutyronitril (S. 434) mit Natrium und Alkohol (Schlinck, *B.* **32**, 950). — Hellgelbes Oel von fäcalartigem Geruch, das an der Luft rasch unter Anziehung von Wasser und CO_2 zu krystallinischen Krusten erstarrt. Kp: 262—271°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. Liefert beim 10-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° quantitativ δ-Chlorbutylamin. — $(C_{11}H_{17}ON.HCl)_2PtCl_4$. Rhombische Prismen. — $C_{11}H_{18}ONCl.AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln oder Prismen aus Wasser oder Alkohol, die sich allmählich dunkelgrün färben. Schmelzp.: 73° nach vorhergehender Zersetzung. — Chromat $(C_{11}H_{18}ON)_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Blättchen oder rhombische Tafeln. Beginnt bei 80° zu schmelzen und ist bei 122° völlig zersetzt. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{17}ON.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus Wasser, die sich an der Luft allmählich orangeroth färben. Schmelzp.: 151—152°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

a-Phenyl-b-Kresoxybutylthioharnstoff $C_{18}H_{22}ON_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.(CH_2)_4.O.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus δ-p-Kresoxybutylamin und Phenylsenföl (Schl., *B.* **32**, 951). — Nadeln aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp.: 107,5—109°.

Allyläther des p-Kresols $C_{10}H_{12}O = CH_3.C_6H_4.O.C_3H_5$. Kp: 214,5° (i. D.). D^4_4: 0,9817. D^{15}_{15}: 0,9728. D^{25}_{25}: 0,9662. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,57 bei 15,7° (Perkin, *Soc.* **69**, 1247).

o-Nitrophenyläther des p-Kresols, 2-Nitro-4'-Methyl-Diphenyläther $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3.C_6H_4.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus o-Bromnitrobenzol und Kalium-p-Kresolat bei 125° bis 130° (Cook, Hillyer, *Am.* **24**, 526). — Monokline, schwefelgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 49°. Kp_{25}: 220°. Nicht flüchtig mit Dampf.

o-Aminophenyläther des p-Kresols, 2-Amino-4'-Methyl-Diphenyläther $C_{13}H_{13}ON = CH_3.C_6H_4.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (s. o.) durck Zink und HCl bei 40—50° (C., H., *Am.* **24**, 529). — HCl-Salz. Schmelzp.: 220°. — Chloroplatinat enthält $1^1/_2H_2O$.

Aethyliden-Di-p-kresyläther $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3.CH(O.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Vergleiche Aethyliden-Di-o-kresyläther (S. 423) (Fosse, Ettlinger, *C. r.* **130**, 1195; *Bl.* [3] **23**, 519). — Schmelzp.: +15—17°. Kp_{22}: 200—204°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Riecht schwach kreosotartig.

p-Kresylglykosid $C_{13}H_{18}O_6 = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH_3$. *B.* 36 g Acetochloroglykose, 11 g p-Kresol und 6 g KOH, in absolutem Alkohol gelöst, werden 1 Tag in Eis und 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen (Ryan, *Soc.* **75**, 1056). — Nadeln. Schmelzpunkt: 175—177°. Schwer löslich in Aether, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Wasser.

p-Kresylphosphit (Tri-p-kresol-O-Phosphin) $C_{21}H_{21}O_3P = (CH_3.C_6H_4.O)_3P$. *B.* Aus p-Kresol und PCl_3 (Michaelis, Kähne, *B.* **31**, 1051). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 250—255°. Reducirt alkoholische $HgCl_2$-Lösung schon in der Kälte. Vereinigt sich mit CH_3J bei 100° zu einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Phosphoniumverbindung.

Di-p-kresylphosphorsäureamid $C_{14}H_{16}O_3NP = (CH_3.C_6H_4.O)_2PO.NH_2$. *B.* Beim Schütteln des Chlorids der bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf alkalische p-Kresollösungen neben Tri-p-Kresylphosphat entstehenden Di-p-Kresylphosphorsäure mit conc. Ammoniak (Autenrieth, *B.* **30**, 2374). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 146°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in Wasser.

Dikresylphosphorsäureanilid, Anilin-N-Phosphinsäuredikresylester $C_{20}H_{20}O_3NP = (CH_3.C_6H_4.O)_2PO.NH.C_6H_5$. Hexagonale Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 133° (Michaelis, Schulze, *B.* **27**, 2573).

Diphenylamid $C_{26}H_{24}O_3NP = (CH_3.C_6H_4.O)_2PO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Analog dem Diphenylamin-N-Phosphinsäurediphenylester (S. 358) (Otto, *B.* **28**, 615). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 178°.

Toluid $C_{21}H_{22}O_3NP = (CH_3.C_6H_4.O)_2PO.NH.C_7H_7$. a) ***o-Derivat.*** Säulen. Schmelzp.: 161° (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2577).

b) ***p-Derivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 161° (M., S.).

Tri-p-kresylphosphat $C_{21}H_{21}O_4P = (CH_3.C_6H_4.O)_3PO$ (*S. 749*). *B.* Neben Di-p-Kresylphosphorsäure beim Schütteln von alkalischen p-Kresollösungen mit $POCl_3$ (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2374). — Nadeln aus Alkohol.

Thiophosphazo-o-Toluol-p-Kresyläther $C_{14}H_{14}ONSP = CH_3.C_6H_4.O.PS:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Analog dem entsprechenden Phenyläther (S. 359) (MICHAELIS, KÄRSTEN, *B.* **28**, 1243). — Krystallpulver. Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol.

Di-p-kresylthiophosphorsäurechlorid $C_{14}H_{14}O_2ClSP = (CH_3.C_6H_4.O)_2PSCl$. *B.* Durch Einwirkung von $PSCl_3$ auf alkalische p-Kresollösungen (AUTENRIETH, HILDEBRANDT, *B.* **31**, 1107). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 53°. Leicht löslich in Alkohol.

Di-p-kresylthiophosphorsäureamid $C_{14}H_{16}O_2NSP = (CH_3.C_6H_4.O)_2PS.NH_2$. *B.* Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 131° (A., H., *B.* **31**, 1107). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser.

Di-p-kresylthiophosphorsäureanilid $C_{20}H_{20}O_2NSP = (CH_3.C_6H_4.O)_2PS.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 106°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (A., H., *B.* **31**, 1108).

Arsenigsäure-Tri-p-kresylester $C_{21}H_{21}O_3As = As(O.C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Aus $AsCl_3$ und Natrium-p-Kresol in Xylol (FROMM, *B.* **28**, 621). — Oel. Kp_{20}: 290°. D^{13}: 1,2794.

* **p-Kresylacetat** $C_9H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_4.O.CO.CH_3$ (*S. 749*). *B.* Aus p-Kresol und Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 356). — Kp: 208—209°.

Diäthylglykocoll-p-Kresylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3.C_6H_4.O.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) und Chloracetyl-p-Kresol (Schmelzp.: 29—30°) (EINHORN, D.R.P. 105 346; *C.* **1900 I**, 270). — Dickes Oel. — **Pikrat.** Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 129°.

* **Aethyl-p-Kresylcarbonat** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CO.O.C_2H_5$ (*S. 750, Z. 8 v. o.*). Kp_{30}: 138—140°. D^0: 1,1389. $n_D^{15,7}$: 1,49647 (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 821).

Phenyl-p-Kresylcarbonat $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CO.O.C_6H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäure-Phenylester (S. 360) und Natrium-p-Kresolat (M., *Bl.* [3] **21**, 825). — Nadeln. Schmelzp.: 94°.

Piperazin-N-Dicarbonsäuredikresylester $C_{20}H_{22}O_4N_2 = CH_3.C_6H_4.O.CO.N(C_2H_4)_2N.CO.O.C_6H_4.CH_3$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 238°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in Chloroform, schwer in Nitrobenzol (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **126**, 1804).

p-Dikresylthiocarbonat $C_{15}H_{14}O_2S = C_7H_7O.CS.O.C_7H_7$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132° (ECKENROTH, KOCK, *B.* **27**, 3410). Sehr leicht löslich in Aether.

* **p-Kresoxyessigsäure** $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 750*). *B.* Beim Kochen der wässerigen p-Kresoxyacetaldehydhydrat-Lösung (S. 432) mit Silberoxyd (HESSE, *B.* **30**, 1440). Aus p-Kresolnatrium und Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) (BAYER & Co., D.R.P. 85 490; *Frdl.* **IV**, 1114).

p-Kresoxacet-p-Phenetidid (vgl. S. 397) $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 133—134°. Mässig löslich in warmem Alkohol (LEDERER, D.R.P. 82 105; *Frdl.* **IV**, 1161).

p-Kresoxyacetonitril $C_9H_9ON = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CN$. *B.* Beim Kochen von p-Kresoxyacetaldoxim (S. 432) mit Essigsäureanhydrid (STÖRMER, SCHMIDT, *B.* **30**, 1705). — Nadeln. Schmelzp.: 40°.

α-p-Kresoxypropionsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 97° (ST., *A.* **312**, 286); 100—101° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1258).

Aethylester $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus α-Brompropionsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 173) und trocknem Natrium-p-Kresolat bei 160° (B., *B.* **33**, 1257). — Oel. D^{19}_4: 1,043. Kp_{760}: 255—256°. Kp_{33}: 150—151°.

α-p-Kresoxybuttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Täfelchen oder Stäbchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 63—65° (B., *B.* **33**, 1258). Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{743}: 266,5° (B., *B.* **33**, 1258).

γ-p-Kresoxybuttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen des Nitrils (s. u.) mit conc. Salzsäure (SCHLINCK, *B.* **32**, 950). — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 87°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

γ-p-Kresoxybutyronitril $C_{11}H_{13}ON = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. *B.* Aus γ-Chlorbutyronitril (Spl. Bd. I, S. 805) und p-Kresol durch 1½-stdg. Kochen in Alkohol

bei Gegenwart von Natriumäthylat (SCH., *B.* **32**, 949). — Tafeln vom Schmelzp.: 17—18° von bittermandelölartigem Geruch. Kp: 296—298°.

α-p-Kresoxyisobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 71—72° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1259). Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol in der Kälte.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Oel. D^{19}: 1,032. Kp_{760}: 254—258°. Kp_{39}: 150° (B., *B.* **33**, 1259).

δ-p-Kresoxyvaleriansäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ *und das zugehörige Amid s. Hptw. Bd. II, S. 749, Z. 3—1 v. u. und S. 750, Z. 1—2 v. o.*

α-p-Kresoxyisovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Viereckige Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 81—82° (B., *B.* **33**, 1260).

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3.C_6H_4.O.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{760}: 265—271°. Kp_{55}: 145—148° (B., *B.* **33**, 1259).

*S. 750, Z. 21 v. u. statt: „B. 8“ lies: „B. **18**“.*

γ-p-Kresoxypropylmalonsäure $C_{13}H_{16}O_5 = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 750, Z. 3 v. o.*

p-Kresoxyfumarsäure-Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = C_2H_5.O_2C.C(O.C_6H_4.CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chlorfumarsäureester (Spl. Bd. I, S. 322) und p-Kresolnatrium (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 1125). — Kp_{12}: 191—192°. D^{26}_{26}: 1,1132.

S. 750, Z. 19 v. u. statt: „Triphenylcyanurat“ lies: „Tritolylcyanurat“.

Methylphosphinsäure-p-Kresylester $C_{15}H_{17}O_3P = CH_3.PO(O.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von verdünntem Alkali auf das Additionsproduct aus Tri-p-kresol-O-Phosphin (S. 433) und CH_3J (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1052). — Flüssig. Kp_{12}: 220—225°.

* **Chlorkresol(4)** C_7H_7OCl (*S. 750*). a) * ***3-Chlorkresol(4)*** $CH_3.C_6H_3Cl.OH$ (*S. 750*). *B.* Aus p-Kresol und SO_2Cl_2 (MAZZARA, LAMBERTI, *G.* **26** II, 399; PERATONER, VITALE, *G.* **28** I, 217). — Durch Salpetersäure entsteht Chlornitrotoluchinon (Spl. zu Bd. III, S. 358) (ZINCKE, *J. pr.* [2] **63**, 184).

* **Methyläther** $C_8H_9OCl = CH_3.C_6H_3Cl.O.CH_3$ (*S. 750*). *B.* Aus p-Kresolmethyläther (S. 432) und SO_2Cl_2 (P., ORTOLEVA, *G.* **28** I, 227). — $Kp_{760,8}$: 215—218°. Wird durch $KMnO_4$ zu 3-Chloranissäure oxydirt (P., V., *G.* **28** I, 217).

* **3,5-Dichlorkresol(4)** $C_7H_6OCl_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.OH$ (*S. 750—751*). Zur Constitution vgl.: BERTOZZI, *G.* **29** II, 36. *B.* Aus p-Kresol und 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 (MAZZARA, LAMBERTI, *G.* **26** II, 401).

Methyläther $C_8H_8OCl_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.O.CH_3$. *B.* 35 g Dichlor-p-Kresol werden mit 11,5 g KOH, gelöst in $CH_3.OH$, und 28,5 g CH_3J auf dem Wasserbade etwa 5 Stunden lang erwärmt (B., *G.* **29** II, 37). — Kp: 234°. Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) 3,5-Dichloranissäure (Spl. zu Bd. II, S. 1536).

Ueber **höher chlorirte Kresole** vgl.: ZINCKE, *B.* **28**, 3121; **34**, 254; *J. pr.* [2] **56**, 157.

* **3-Bromkresol** $C_7H_7OBr = CH_3.C_6H_3Br.OH$ (*S. 751*). Durch Salpetersäure entsteht Bromnitrotoluchinon (Spl. zu Bd. III, S. 358) (Z., *J. pr.* [2] **63**, 184).

1¹,1¹-Dibromkresolacetat, p-Acetoxybenzalbromid $C_9H_8O_2Br_2 = CHBr_2.C_6H_4.O.CO.CH_3$. *B.* Aus p-Acetoxybenzaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 82) und PBr_5 (RICHTER, *B.* **34**, 4293). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 97—98°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Lässt sich durch HBr nicht zu Oxybenzalbromid verseifen, sondern bildet bei der Einwirkung von HBr in Eisessig p-Oxybenzaldehyd zurück. Brom in Chloroform erzeugt Dibrom-p-Oxybenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 83).

* **3,5-Dibrom-p-Kresol** $C_7H_6OBr_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.OH$ (*S. 751*). *Darst.* Durch Bromiren von p-Kresol in Eisessig bei Gegenwart von Fe (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 374). — Durch Einwirkung von Aethylnitrit in Alkohol entsteht 5-Brom-3-Nitro-p-Kresol (S. 436).

1¹,3,5-Tribromkresol(4), m,m-Dibrom-p-Oxybenzylbromid $C_7H_5OBr_3 = CH_2Br.C_6H_2Br_2.OH$. *B.* Man fügt, anfangs unter Kühlung, zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Oxybenzylalkohol (Hptw. Bd. II, S. 1110) in Eisessig 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig und erwärmt im Wasserbade bis zur Abscheidung von Krystallen (AUWERS, DAECKE, *B.* **32**, 3376). — Nadeln (aus Ligroïn). Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 149—150°. Sehr leicht löslich in kaltem Aether, schwer in kaltem Benzol, Eisessig und Ligroïn. Wird von wässerigen Alkalien nicht aufgenommen, aber bei längerer Berührung zersetzt. Liefert bei der Reduction (Zn und HBr) 3,5-Dibrom-p-Kresol (s. o.), bei der Einwirkung von wässerigem Aceton Dibrom-p-Oxybenzylalkohol, bei der Einwirkung von Natriumacetat

Dibrom-p-Oxybenzylacetat (Spl. zu Bd. II, S. 1110). Wird durch Einwirkung feuchten Broms wahrscheinlich in ein Gemisch von Tribrom- und Tetrabrom-Phenol übergeführt (A., ANSELMINO, *B.* **32**, 3597).

Acetat $C_9H_7O_2Br_3 = CH_2Br.C_6H_2Br_2.O.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen von m,m-Dibrom-p-Oxybenzylbromid mit Acetanhydrid (A., D., *B.* **32**, 3377). — Wasserhelle Krystalle. Schmelzp.: 76,5—77,5°. Schwer löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie in Ligroïn.

Verhalten eines Tribrom-p-Kresols beim Erhitzen mit Brom und bei Einwirkung von Salpetersäure: ZINCKE, *J. pr.* [2] **56**, 171; *B.* **34**, 256.

2,3,5,6-Tetrabromkresol(4) $C_7H_4OBr_4 = CH_3.C_6Br_4.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Brom mit 1% Aluminium auf p-Kresol (BODROUX, *C. r.* **126**, 1283). — Nadeln aus Alkohol oder Chloroform. Schmelzp.: 198—199°. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Tetrabrom-p-Methylchinol $C_7H_4O_2Br_4$ (Spl. zu Bd. III, S. 326) (ZINCKE, *B.* **34**, 255).

* **3-Jodkresol** $C_7H_7OJ = CH_3.C_6H_3J.OH$ (*S. 751*). Liefert beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure (Hptw. Bd. II, S. 1739).

* **3,5(?)-Dijodkresol** $C_7H_6OJ_2 = CH_3.C_6H_2J_2.OH$ (*S. 751, Z. 28—25 v. u.*). *Die Angabe: „Liefert beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure" ist zu streichen.*

3,5-Dibrom-1¹-Jodkresol(4), m,m-Dibrom-p-Oxybenzyljodid $C_7H_5OBr_2J = CH_2J.C_6H_2Br_2.OH$. *B.* Beim Einleiten von HJ in eine auf 80° erwärmte, conc. Eisessiglösung der Diacetylverbindung des m,m-Dibrom-p-Oxybenzylalkohols (Spl. zu Bd. II, S. 1110) (AUWERS, DAECKE, *B.* **32**, 3380). — Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 148—149°(?). Schwer löslich in Ligroïn, kaltem Eisessig und Benzol.

Acetat $C_9H_7O_2Br_2J = CH_2J.C_6H_2Br_2.O.CO.CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Eisessiglösung des Diacetyl-m,m-Dibrom-p-Oxybenzylalkohols (Spl. zu Bd. II, S. 1110) mit HJ unter Kühlung (A., D., *B.* **32**, 3381). — Weisse Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroïn.

* **Nitrokresol** $C_7H_7O_3N = CH_3.C_6H_3(NO_2).OH$ (*S. 751—752*). b) * ***3-Nitrokresol(4)*** (*S. 751—752*). *B.* Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf p-Diazotoluolnitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1530) unter vermindertem Druck als Nebenproduct (CHAMBERLAIN, *Am.* **19**, 538, 540). — Schmelzp.: 32°. Flüchtig mit Alkoholdämpfen.

* **Dinitrokresol** $C_7H_6O_5N_2 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.OH$ (*S. 752*). b) * ***3,5-Dinitro-p-Kresol*** (*S. 752*). *B.* Beim Nitriren von Toluol (S. 17) als Nebenproduct (LAPWORTH, MILLS, *P. Ch. S.* Nr. **197**). Als Nebenproduct der Einwirkung von Methylalkohol bei gewöhnlichem Druck auf p-Diazotoluolnitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1530), sowie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf p-Kresol-Methyläther (S. 432) in kalter Eisessiglösung (CHAMBERLAIN, *Am.* **19**, 533). — Schmelzp.: 80,5°.

* **Methyläther** $C_8H_8O_5N_2 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.O.CH_3$ (*S. 752*). *B.* Durch Behandlung von p-Kresol-Methyläther (S. 432) mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure (C., *Am.* **19**, 534). — Schwach gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 122°.

* **Aethyläther** $C_9H_{10}O_5N_2 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.O.C_2H_5$ (*S. 752*). Schmelzp.: 71° (C., *Am.* **19**, 533).

5-Brom-3-Nitrokresol(4) $C_7H_6O_3NBr = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).OH$. *B.* Aus Monobrom- und Dibrom-p-Kresol (S. 435) durch salpetrige Säure in Eisessig (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 563). Aus 3,5-Dibrom-p-Kresol (10 g) und Aethylnitrit (16,5 g) in conc., alkoholischer Lösung (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 374). Durch Bromiren von 3-Nitrokresol(4) (s. o) (TH., E.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69° (TH., E.); 68° (Z.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Sodalösung (mit gelbrother Farbe).

* **Dibromnitrokresol** $C_7H_5O_3NBr_2 = CH_3.C_6HBr_2(NO_2).OH$ (*S. 752*). b) ***Dibromnitrokresol*** $(CH_3)^1C_6HBr_2^{2,5}(NO_2)^3(OH)^4$ oder $(CH_3)^1C_6HBr_2^{2,3}(NO_2)^5(OH)^4$. *B.* Aus Tribrom-p-Kresol durch salpetrige Säure oder Salpetersäure in Eisessig (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 563, 566). — Schmelzp.: 124°.

2,5,6-Tribrom-3-Nitrokresol(4) $C_7H_4O_3NBr_3 = CH_3.C_6Br_3(NO_2).OH$. *B.* Aus 2,3,5,6-Tetrabromkresol(4) (s. o.) durch salpetrige Säure in Eisessig in geringer Ausbeute (ZINCKE, *J. pr.* [2] **61**, 563). — Schmelzp.: 160°.

* **Aminokresol** C_7H_9ON (*S. 752—755*). a) * ***2-Aminokresol(4)*** $CH_3.C_6H_3(NH_2).OH$ (*S. 752—753*). *B.* Beim Erhitzen mit Schwefel auf 260° entsteht ein brauner Baumwollfarbstoff (VIDAL, D.R.P. 107 236; *C.* **1900** I, 880). Verwendung für Pyronfarbstoffe: LEONHARDT & Co., D.R.P. 75 138, 84 955; *Frdl.* **III**, 95; **IV**, 175. Anwendung des Aminokresols und seiner Monalkylderivate zur Darstellung blauer, basischer Farbstoffe durch Condensation mit Nitrosodimethylanilin, Naphtochinondichlorimid oder Benzolazodimethyl-

anilin u. s. w.: L. & Co., D.R.P. 81 242, 82 233, 82 921, 86 706, 87 901; *Frdl.* **IV**, 469, 471, 474, 476. Verwendung der Alkyläther für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 74 516, 78 493; *Frdl.* **III**, 779; **IV**, 793; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 84 772; *Frdl.* **IV**, 790; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 83 244; *Frdl.* IV, 972. Seine Azoderivate geben durch Erhitzen in salzsaurer Lösung mit Tetramethyl-m-Phenylendiamin, m-Aminomonoäthyl-o-Toluidin u. s. w. rothblaue, basische Farbstoffe: L. & Co., D.R.P. 80 737; *Frdl.* **IV**, 473. Mit den Chlorhydraten von α-Naphtylamin und dessen Alkylderivaten entstehen blauviolette, basische Farbstoffe (L. & Co., D.R.P. 77 885; *Frdl.* **IV**, 477).

2-Methylaminokresol(4) $C_8H_{11}ON = CH_3.C_6H_3(NH.CH_3).(OH)$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von Methyl-o-Toluidin-p-Sulfonsäure mit 2—3 Thln. KOH unter Luftabschluss auf 220—260° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 69 596; *Frdl.* **III**, 60). — Krystalle aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: ca. 108°. Verwendung zur Darstellung von Rhodaminfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 69 074; *Frdl.* **III**, 169).

2-Dimethylaminokresol(4) $C_9H_{13}ON = CH_3.C_6H_3[N(CH_3)_2].OH$. Umsetzungen: LEONHARDT & Co., D.R.P. 62 367, 63 238, 68 558, 78 924; *Frdl.* **III**, 60, 382—386; D.R.P. 103 645; *C.* **1899** II, 638.

2-Aethylaminokresol(4) $C_9H_{13}ON = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_5).OH$. *B.* Analog der Methylverbindung (s. o.) (B. A. S., D.R.P. 69 596; *Frdl.* **III**, 60). — Krystalle aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: ca. 87° (B. A. S., D.R.P. 69 074; *Frdl.* **III**, 169. Verwendung für Pyronfarbstoffe: LEONHARDT & Co., D.R.P. 84 988, 86 967; *Frdl.* **IV**, 176.

b) * ***3-Aminokresol(4)*** $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^3(OH)^4$ (*S. 753*). Verwendung der Alkyläther für Azofarbstoffe: BAYER & Co, D.R.P. 74 516, 78 493; *Frdl.* **III**, 779; **IV**, 793.

c) * ***1¹-Aminokresol(4), p-Oxybenzylamin*** $HO.C_6H_4.CH_2.NH_2$ (*S. 754—755*).

S. 754, Z. 3 v. o. statt: „2243“ lies: „2143“.

1¹-Dimethylaminokresol(4), p-Oxy-Dimethylbenzylamin $C_9H_{13}ON = HO.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenol, Dimethylamin und 40%iger Formaldehydlösung durch 4—6-stdg. Kochen in Alkohol (BAYER & Co., D.R.P. 92 309; *Frdl.* **IV**, 103). — Oel. Siedet gegen 200° unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

p-Methoxybenzylaminoacetaldehyd $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.CH_2.COH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei ³/₄-stdg. Erhitzen auf 50° von 1 Thl. p-Methoxybenzylaminoacetal (s. u.), gelöst in 6 Thln. Salzsäure (D: 1,19) (HELLER, *B.* **27**, 3098). — Amorph. Schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_{13}O_2N.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

p-Methoxybenzylaminoacetal $C_{14}H_{23}O_3N = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Methoxybenzalaminoacetal und Natrium + Alkohol (H., *B.* **27**, 3098). — Oel. Kp_{12}: 187° (corr.).

* **Phenylaminokresol, p-Oxybenzylanilin** $C_{13}H_{13}ON = HO.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$ (*S. 754*). Konnte nicht krystallisirt erhalten werden (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 110).

p-Oxybenzylphenylnitrosamin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = HO.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_5$. *B.* Aus p-Oxybenzylanilin (s o.) in schwefelsaurer Lösung und $NaNO_2$ (B., M., *A.* **313**, 110). — Weissgelbe Nädelchen (aus hochsiedendem Ligroïn) oder strohgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Chloroform, sehr wenig in kaltem Ligroïn. Wird langsam bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen durch Aetzlaugen unter Bildung von Isodiazobenzolsalz (Hptw. Bd. IV, S. 1518) verseift.

S. 755, Z. 3 v. o. statt: „C_8H_7NS“ lies: „C_8H_7ONS“.

Diaminokresol** $C_7H_{10}ON_2 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.OH$ (*S. 755*). b) ***2,5 (= 3,6-)-Diaminokresol(4). **2-p-Toluidino-5-Aminokresol(4)-Aethyläther** $C_{16}H_{20}ON_2 = (CH_3)^1C_6H_2(NH.C_7H_7)^2(NH_2)^5(O.C_2H_5)^4$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen eines Gemenges von 10 g p-Toluolazo-p-Kresetol (Hptw. Bd. IV, S. 1422, Z. 11 v. u.) in 160 g schwach erwärmte $SnCl_2$-Lösung (40 g $SnCl_2$ + 100 g HCl von 38%) und 80 g Alkohol (JACOBSON, PIEPENBRINK, *B.* **27**, 2707). — Schuppen aus Ligroïn + Benzol. Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Mit CrO_3 entsteht Aethoxytoluchinontoluid (Hptw. Bd. III, S. 361).

Monacetylderivat $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_{16}H_{19}ON_2.C_2H_3O$. Schiefe Täfelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 125° (J., P., *B.* **27**, 2708). Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn.

Diacetylderivat $C_{20}H_{24}O_3N_2 = C_{16}H_{18}ON_2(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen mit 5 Thln. Acetylchlorid (J., P., *B.* **27**, 2709). — Stäbchen aus Eisessig. Schmelzp.: 165°.

Thiocarbonylderivat $C_{33}H_{38}O_2N_4S = [C_7H_7.NH.C_6H_2(CH_3)(O.C_2H_5)NH]_2CS$. Täfelchen aus Benzol. Schmelzp.: 176,5° (J., P., *B.* **27**, 2708). Schwer löslich in Alkohol.

5-Brom-3-Aminokresol(4) $C_7H_8ONBr = CH_3.C_6H_2Br(NH_2).OH$. *B.* Aus 5-Brom-3-Nitrokresol(4) (S. 436) durch Reduction mittels salzsauren $SnCl_2$ in Eisessiglösung (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 375). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°.

Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Wasser. — $C_7H_8ONBr.HCl$. Blättchen, die sich bei 240—250° schwärzen.

5-Nitroso-2-Aminokresol $C_7H_8O_2N_2 = CH_3.C_6H_2(NO)(NH_2).OH$. Verwendung der N-Alkylderivate zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation mit α-Naphtylamin und dessen Alkylderivaten: LEONHARDT & Co., D.R.P. 75753, 81371, 84667, 87133; *Frdl.* **IV**, 478—480; Condensation mit aromatischen Diaminen: L. & Co., D.R.P. 74918, 75234, 75243, 82922; *Frdl.* **III**, 390—393; **IV**, 474.

5-Nitroso-2-Methylaminokresol(4) $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3.C_6H_2(NO)(NH.CH_3).OH$. *B.* Durch Zufügen von Nitrit zu einer eisgekühlten, wässerigen Lösung von salzsaurem 2-Methylaminokresol(4) (S. 437) (L. & Co., D.R.P. 82627; *Frdl.* **IV**, 109). — Schmelzp.: 190°.

5-Nitroso-2-Dimethylaminokresol(4) $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3.C_6H_2(NO)[N(CH_3)_2].OH$. *B.* Bei der Einwirkung von Alkylnitriten oder Alkalinitriten auf 2-Dimethylaminokresol(4) (S. 437) oder dessen Salze (L. & Co., D.R.P. 78924; *Frdl.* **III**, 60). — Rothe, glänzende Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 105°. Färbt Eisenbeizen grün. — Natriumsalz. Glänzende, schwarzbraune Blätter. — Chlorhydrat. Gelbes, krystallinisches Pulver.

5-Nitroso-2-Aethylaminokresol(4) $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3.C_6H_2(NO)(NH.C_2H_5).OH$. *B.* Durch Zufügen von Nitrit zu einer eisgekühlten, wässerigen Lösung von salzsaurem 2-Aethylaminokresol(4) (S. 437) (L. & Co., D.R.P. 82627; *Frdl.* **IV**, 109). — Schmelzpunkt: 150°.

5-Nitroso-2-Diäthylaminokresol(4) $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3.C_6H_2(NO)[N(C_2H_5)_2].OH$. Schmelzp.: 77° (L. & Co., D.R.P. 83432; *Frdl.* **IV**, 110).

Hydroxylaminderivate des p-Kresols.

β-p-Methoxybenzylhydroxylamin, 1¹-Hydroxylaminokresol(4)-Methyläther, β-Anisylhydroxylamin $C_8H_{11}O_2N = NH(OH).CH_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht aus N-Anisylbenzaldoxim durch heisse Salzsäure (BECKMANN, KÖNIG, *J. pr.* [2] **56**, 80). — Blättchen aus Aether. Schmelzp.: 76°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther. Reagirt mit FEHLING'scher Lösung schon in der Kälte. — $C_8H_{11}O_2N.HCl$. Nädelchen. Schmelzp.: 167°.

a-Anisyl-a-Oxy-b-Phenylharnstoff $C_{15}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(OH).CH_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus β-Anisylhydroxylamin (s. o.) und Phenylisocyanat (S. 183) in Benzol (B., K., *J. pr.* [2] **56**, 81). — Schmelzp.: 161° aus Alkohol. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Aether, Naphtalin und Phenol.

a-Anisyl-a-Methoxy-b-Phenylharnstoff $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(O.CH_3).CH_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus a-Anisyl-a-Oxy-b-Phenylharnstoff (s. o.), Jodmethyl und Natriumalkoholat bei 1-stdg. Erhitzen (B., K., *J. pr.* [2] **56**, 81). — Schmelzp.: 105°.

a-Anisyl-a-Aethoxy-b-Phenylharnstoff $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(O.C_2H_5).CH_2.C_6H_4.O.CH_3$. Schmelzp.: 92° (B., K., *J. pr.* [2] **56**, 82).

a-Anisyl-a-Benzyloxy-b-Phenylharnstoff $C_{22}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(O.C_7H_7).CH_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus a-Anisyl-a-Oxy-b-Phenylharnstoff (s. o.), Benzylchlorid (S. 26) und Natriummethylat (B., K., *J. pr.* [2] **56**, 82). Aus dem Phenylbenzoxylharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 532) und 1¹-Chlor-p-kresol-Methyläther (Hptw. Bd. II, S. 750) (B., K.). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 85°.

*Kresolderivate unbekannter Abkunft (*S. 755—756*).

*S. 756, Z. 7 v. o. statt: „**138**" lies: „**168**".*

Bisäthylaminokresol $C_{11}H_{18}ON_2 = (CH_3)^1C_6H_2(NH.C_2H_5)_2^{2,6}(OH)^4$ oder $(CH_3)^1C_6H_2(NH.C_2H_5)_2^{4,6}(OH)^2$. *B.* Aus 5 g Methylphloroglucin (Spl. zu Bd. II, S. 1023) und 14 g 33%iger Aethylaminlösung (Spl. Bd. I, S. 600) unter Luftausschluss bei 130° (FRIEDL, *M.* **21**, 493). — Hellgelbe Krystallmasse, die sich an der Luft sogleich dunkelgrün färbt. — $C_{11}H_{18}ON_2.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 226—228° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser unter Dissociation. Leicht löslich in Alkohol.

p-Acetamino-Oxy-Dimethylbenzylamin $C_{11}H_{16}O_2N_2 = (CH_3.CO.NH)(OH)C_6H_3.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von p-Acetylaminophenol (S. 401) mit Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) und Formaldehyd in Alkohol (BAYER & Co., D.R.P. 92309; *Frdl.* **IV**, 104). — Schmelzp.: 110°.

Diacetylmethyldiaminokresol $C_{12}H_{16}O_3N_2$. *B.* Aus 2,5-Dinitromethyl-p-toluidin (S. 264) durch Zinn und heisse Salzsäure, Erhitzen des Rohproducts mit Salzsäure auf 150° und Acetylirung des so erhaltenen Methyldiaminokresols (PINNOW, *J. pr.* [2] **62**, 513). — Nadeln aus Methylalkohol + Essigester. Schmelzp.: 151—152°. Wird bei 120° wasserfrei. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Wasser und in Alkalien.

Dinitroaminokresol $C_7H_7O_5N_3 = (CH_3)^1C_6H(NO_2)_2^{3,5}(NH_2)^4(OH)^2$ (?). *B.* Beim Eintragen von Dinitro-p-Diazotoluolimid (Schmelzp.: 97°; Spl. zu Bd. IV, S. 1147) in conc. Schwefelsäure (Drost, *A.* **313**, 314). — Rothe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 172° (Zersetzung).

Acetylderivat $C_9H_9O_6N_3$. Gelbe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 171° (D.).

Dinitroaminokresol $C_7H_7O_5N_3 = (CH_3)^1C_6H(NO_2)_2^{3,5}(NH_2)^2(OH)^4$ oder $(CH_3)^1C_6H(NO_2)_2^{3,5}(NH_2)^6(OH)^2$. *B.* Beim Eintragen von 3,5-Dinitro-2-Diazotoluolimid (Spl. zu Bd. IV, S. 1147) in conc. Schwefelsäure (D., *A.* **313**, 315). — Gelbe Nadeln (aus Wasser).

3. *Phenole $C_8H_{10}O$ (*S. 756—760*).

1) ****o-Aethylphenol, 1-Aethylphenol(2), Phlorol***** $C_2H_5.C_6H_4.OH$ (*S. 756—757*). *B.* Beim Destilliren von Paracumaron (Hptw. Bd. II, S. 1675), neben viel Cumaron, Phenol und Aethylbenzol (Krämer, Spilker, *B.* **33**, 2259).

S. 757, Z. 1 v. o. statt: „$C_{10}H_{12}O = C_9H_9.O.CH_3$" *lies:* „$C_9H_{12}O = C_8H_9.O.CH_3$".

Aethyläther, o-Aethylphenetol $C_{10}H_{14}O = C_2H_5.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Man lässt 8 g Natrium auf eine Lösung von 25 g o-Jodphenetol (S. 374) und 20 g Aethyljodid in Benzol erst 4—5 Stunden bei 120—140° und dann noch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken (Jannasch, Hinrichsen, *B.* **31**, 1824). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von ätherischem und zugleich schwach phenolähnlichem Geruch. Kp: 189—192°.

o-Aethylphenoxyacetal $C_{14}H_{22}O_3 = C_2H_5.C_6H_4.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. Fruchtähnlich riechendes Oel. Kp: 275° (Störmer, *A.* **312**, 299).

3) ****1-Aethylphenol(4)***** $C_2H_5.C_6H_4.OH$ (*S. 757*). *B.* Aus Phenol und Chlorameisensäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 167) mittels $FeCl_3$ (Meissel, *B.* **32**, 2423). — Einwirkung von Brom: Zincke, Siebert, *J. pr.* [2] **58**, 443; **59**, 240.

p-Aethylphenoxyacetaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5.C_6H_4.O.CH_2.CHO$. Das Oxim bildet Nadeln vom Schmelzp.: 104°, das Semicarbazon Nadeln vom Schmelzp.: 173° (Störmer, Schröder, *B.* **30**, 1709; St., *A.* **312**, 298).

p-Aethylphenoxyacetaldehydhydrat $C_{10}H_{14}O_3 = C_2H_5.C_6H_4.O.CH_2.CH(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von p-Aethylphenoxyacetal (s. u.) mit sehr verdünnter Schwefelsäure (St., Sch.; St.) — Blättchen. Schmelzp.: 49°. Riecht durchdringend nach Citronen.

p-Aethylphenoxyacetal $C_{14}H_{22}O_3 = C_2H_5.C_6H_4.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Aethylphenol, Chloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) und Natriumäthylat (St., Sch.; St.). — Flüssig. Kp: 288—289°. Riecht schwach aromatisch. Giebt mit $ZnCl_2$ in Eisessiglösung p-Aethylcumaron (Spl. zu Bd. III, S. 730).

Tribrom-p-Aethylphenol** $C_8H_7OBr_3$ (*S. 757*). a) ****2,3,5-Tribromderivat** $(C_2H_5)^1.C_6HBr_3^{2,3,5}(OH)^4$ (*S. 757*). Bei 24-stdg. Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessiglösung entsteht 2,3,6-Tribrom-4-Aethylchinol $C_8H_7O_2Br_3$ (Spl. zu Bd. III, S. 326) (Zincke, *B.* **34**, 256).

***Tetrabrom-p-Aethylphenol** $C_8H_6OBr_4 = C_2H_5.C_6Br_4.OH$ (*S. 757*). Bei der Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,35) entsteht Tetrabrom-p-Aethylchinol $C_8H_6O_2Br_4$ (Spl. zu Bd. III, S. 326) (Z., *B.* **34**, 255).

1^1-1^2-Dibromoäthyl-3-Nitrophenol(4)-Methyläther $C_9H_9O_3NBr_2 = (CH_2Br.CHBr)^1C_6H_3(NO_2)^3(O.CH_3)^4$. *B.* Beim Versetzen der ätherischen Lösung von 3-Nitrovinylphenol-Methyläther (Hptw. Bd. II, S. 850) mit ätherischer Bromlösung (Einhorn, Grabfield, *A.* **243**, 369). — Schmelzp.: 78—79°. Leicht zersetzlich. Wird von $KMnO_4$ zu 3-Nitroanissäure (Hptw. Bd. II, S. 1538) oxydirt.

2,6-Diamino-1-Aethylphenol(4) oder **4,6-Diamino-1-Aethylphenol(2)** $C_8H_{12}ON_2 = C_2H_5.C_6H_2(NH_2)_2.OH$. *B.* Aus 2,4,6-Trinitroäthylbenzol (S. 60) mit Zinn und Salzsäure (Weisweiller, *M.* **21**, 47). — Durch längeres Sieden mit Wasser entsteht Aethylphloroglucin (Spl. zu Bd. II, S. 1023). — $C_8H_{12}ON_2.2HCl$. Krystalle.

Triacetylderivat $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_8H_7(NH.C_2H_3O)_2.O.C_2H_3O$. Nädelchen. Schmelzpunkt: 259—262°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigäther, unlöslich in Wasser, Aether und Benzol (W.).

4) ****1,2-Xylenol(3), 1,2-Dimethylphenol(3)***** $(CH_3)_2C_6H_3.OH$ (*S. 757—758*). *Die Angabe des Hptw., betreffend das Vorkommen im Steinkohlentheer bezieht sich auf das 1,2-Xylenol(4) und ist daher hier zu streichen.* *B.* Durch Destillation des Calciumsalzes der 1,2-Dimethylphenol(6)-carbonsäure(4) (Spl. zu Bd. II, S. 1572) (Perkin, *Soc.* **75**, 192).

Methyläther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_3$. *B.* Durch Kochen des Xylenols mit methylschwefelsaurem Kalium (Hptw. Bd. I, S. 331) und Natronlauge (Moschner, *B.* **33**, 742). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 29°. Kp: 199° (Faden i. D.). Leicht löslich

in Aether, Alkohol und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu 3-Oxyphtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1934) oxydirt.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 10°. Kp: 212,5° (Faden i. D.) (M., *B.* **33**, 743).

v-o-Xylenoxyacetaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CHO$. Das Oxim schmilzt bei 106°, das Semicarbazon bei 184° (Störmer, *A.* **312**, 297).

Hydrat $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH(OH)_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 75° (St., *A.* **312**, 297).

Acetal $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{15}: 165° (St.).

Benzolsulfonsäurexylenolester $C_{14}H_{14}O_3S = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzp.: 72—80° (Georgesco, *C.* **1900** I, 543).

S. 758, Z. 5 v. o. statt: „$C_8H_8N_2O_3$“ lies: „$C_8H_8O_5N_2$“.

5) ***1,2-Xylenol(4)*** $(CH_3)_2C_6H_3.OH$ (*S. 758*). *V.* Im Steinkohlentheeröl (Schulze, *B.* **20**, 410). — Einwirkung von Brom (vgl. unten die einzelnen Derivate): Auwers, Rovaart, *A.* **302**, 99. Durch Einwirkung von feuchtem Brom entsteht 2,4,5,6-Tetrabromkresol(3) (S. 430) (A., Burrows, *B.* **32**, 3041). Giebt bei der Einwirkung von $CHCl_3$ auf die alkalische Lösung Dimethylsalicylaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 90) und eine chlorhaltige Verbindung $C_9H_{10}OCl_2$ (A., *B.* **32**, 3598).

Methyläther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_3$. *B.* Durch Kochen des Xylenols mit methylschwefelsaurem Kalium (Hptw. Bd. I, S. 331) und Natronlauge (Moschner, *B.* **33**, 743). — Flüssig. Kp: 204—205° (Faden i. D.).

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 218° (corr.) (M., *B.* **33**, 743).

a-o-Xylenoxyacetaldehydhydrat $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen des Acetals (s. u.) mit sehr verdünnter Schwefelsäure (Störmer, Schröder, *B.* **30**, 1707). — Schmelzp.: 38°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Riecht intensiv. Flüchtig mit Wasserdampf.

a-o-Xylenoxyacetal $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1,2-Xylenol(4), Chloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) und Natriumäthylat (St., Sch., *B.* **30**, 1707). — Oel. Kp_{20}: 168°. D^{16}: 0,992. Wird von $ZnCl_2$ in Eisessig zu 4,5-Dimethylcumaron (Spl. zu Bd. III, S. 730) verwandelt.

a-o-Xylenoxyacetaldehydoxim $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH:N.OH$. Geruchlose Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Wasser (St., Sch., *B.* **30**. 1707).

a-o-Xylenoxyacetaldehydsemicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.O.CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (St., Sch., *B.* **30**, 1708).

a-o-Xylenacetol $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CO.CH_3$. Kp: 272—273° (St., *A.* **312**, 300). — Das Oxim schmilzt bei 70°, das Semicarbazon bei 164,5°.

a-o-Xylen-α-oxypropionsäure $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH(CH_3).CO_2H$. Stäbchen und Plättchen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 85—86° (Bischoff, *B.* **33**, 1262).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_{11}H_{13}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{773}: 268—273° (B., *B.* **33**, 1262).

a-o-Xylen-α-oxybuttersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Nadeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 73—76° (B., *B.* **33**, 1262). Leicht löslich, ausser in Wasser.

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{773}: 275—280° (B., *B.* **33**, 1262).

a-o-Xylen-α-oxyisobuttersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O\ C(CH_3)_2.CO_2H$. Blättrige Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 86—90,5° (B., *B.* **33**, 1263).

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{774}: 263—268° (B., *B.* **33**, 1263).

a-o-Xylen-α-oxyisovaleriansäure $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 49,5—52° (B., *B.* **33**, 1264). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Aethylester $C_{15}H_{22}O_3 = C_{13}H_{17}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{744}: 275—283° (B., *B.* **33**, 1263).

***Tribrom-a-o-Xylenol, 3,5,6-Tribrom-1,2-Xylenol(4)** $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3.OH$ (*S. 758*). Schmelzp.: 171° (Auwers, Rapp, *A.* **302**, 160).

Acetat, 4-Acetoxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylol $C_{10}H_9O_2Br_3 = (CH_3)_2C_6Br_3.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Kochen von Tribrom-o-Xylenol mit Essigsäureanhydrid (A., v. Erggelet, *B.* **32**, 3017). Durch Reduction des 4-Acetoxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromids (S. 441) mit Zinkstaub und Eisessig (A., E.). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 111—112°. Leicht löslich.

Alkalilösliches **Tetrabromderivat, 2¹,3,5,6-Tetrabrom-1,2-Xylenol(4), Tribrom-m-Oxy-o-Xylylbromid** $C_8H_6OBr_4 = (CH_3)^1(CH_2Br)^2C_6Br_3{}^{3,5,6}(OH)^4$. *B.* Aus dem Diacetat oder dem (nicht rein isolirten) Methyläther des Tribrom-o-Methyl-m′-Oxybenzyl-

alkohols (Spl. zu Bd. II, S. 1111) in essigsaurer Lösung und HBr bei Wasserbadtemperatur (A., BROICHER, *B.* **32**, 3478). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Eisessig und Ligroïn. Löst sich in verdünnter Natronlauge, zersetzt sich aber alsbald damit. In der Kälte gegen wässeriges Aceton und gegen Alkohole beständig. Wird durch kurzes Aufkochen mit Zinkstaub und Eisessig zum Tribrom-a-o-Xylenol (S. 440) reducirt und beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 110—120° in das alkaliunlösliche Pentabromderivat des a-o-Xylenols (s. u.) übergeführt. Mit feuchtem Brom entsteht Tetrabrom-m-Oxybenzylbromid (S. 430) (A., BR., *B.* **32**, 3481).

Acetat $C_{10}H_8O_2Br_4 = (CH_3)^1(CH_2Br)^2C_6Br_3{}^{3,5,6}(O.CO.CH_3)^4$. *B.* Aus Tribrom-m-Oxy-o-Xylylbromid und Acetanhydrid beim Kochen (A., BR., *B.* **32**, 3478). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 110—111°. Schwer löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol.

Alkaliunlösliches Tetrabromderivat, 1¹,3,5,6-Tetrabrom-1,2-Xylenol(4), Tribrom-p-Oxy-o-Xylylbromid $C_8H_6OBr_4 = (CH_2Br)^1(CH_3)^2C_6Br_3{}^{3,5,6}(OH)^4$ (zur Constitution vgl.: AUWERS, *B.* **34**, 4256). *B.* Aus a-o-Xylenol mittels Brom (in kleinen Portionen) unter Zusatz von Eisessig (A., ROVAART, *A.* **302**, 100). — *Darst.* Durch Einleiten von HBr in die 100—110° warme Eisessiglösung des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-o-Xylylalkohols (Spl. zu Bd. II, S. 1111) oder seiner Acetylverbindungen (A., v. ERGGELET, *B.* **32**, 3032). — Silbergraue Nadeln. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Eisessig und Ligroïn, unlöslich in Alkali. Wird durch wässeriges Alkali allmählich verändert und durch Alkohole rasch in alkalilösliche Verbindungen übergeführt. Bei Einwirkung wässerigen Acetons wird 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-o-Xylylalkohol(1) zurückgebildet.

Acetat $C_{10}H_8O_2Br_4 = (CH_2Br)^1(CH_3)^2C_6Br_3{}^{3,5,6}(O.CO.CH_3)^4$. *B.* Aus dem Tetrabromderivat (Schmelzp.: 173°) durch Kochen (ca. 1 Stunde) mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (A., R., *A.* **302**, 105). Durch Einleiten von HBr in die 50° warme Eisessiglösung des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-o-Xylylalkohol(1)-Diacetats (Spl. zu Bd. II, S. 1111) (A., v. ERGGELET, *B.* **32**, 3032). — Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 138—140°. Mässig löslich in kaltem Eisessig und Benzol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn (A., R.). Beständig gegen heisses, wässeriges Alkali.

Alkaliunlösliches Pentabromderivat, 1¹,2¹,3,5,6-Pentabrom-1,2-Xylenol(4), 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromid $C_8H_5OBr_5 = C_6(CH_2Br)_2{}^{1,2}Br_3{}^{3,5,6}(OH)^4$. *B.* 5 g Tribrom-a-o-Xylenol werden mit 25 g Brom innerhalb 3—4 Stunden auf 130° erwärmt und dann noch 7 Stunden bei dieser Temperatur erhalten (A., v. E., *B.* **32**, 2996, 3016). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in heissem Eisessig, Essigester und Benzol, unlöslich in wässerigen Alkalien. Wässeriges Aceton erzeugt zunächst 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromhydrin (OH in 1, Br in 2) (Spl. zu Bd. II, S. 1111), bei andauerndem Kochen 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenglykol (Spl. zu Bd. II, S. 1113). Analog wirken Alkohole. Bei Einwirkung von Anilin werden die beiden beweglichen Bromatome gegen $NH.C_6H_5$ ausgetauscht.

Aethyläther, 4-Aethoxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromid $C_{10}H_9OBr_5 = C_6(CH_2Br)_2{}^{1,2}Br_3{}^{3,5,6}(O.C_2H_5)^4$. *B.* Durch Erhitzen des öligen Triäthyläthers, welcher durch 1—2-stdg. Erwärmen des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenglykoldiäthyläthers (Spl. zu Bd. II, S. 1113) mit NaOH und C_2H_5J in Alkohol entsteht, mit HBr in Eisessig auf 100° bis 110° (A., v. E., *B.* **32**, 3022). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. (unscharf): 108° bis 114°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und Ligroïn, sonst leicht löslich.

Acetat, 4-Acetoxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromid $C_{10}H_7O_2Br_5 = C_6(CH_2Br)_2{}^{1,2}Br_3{}^{3,5,6}(O.CO.CH_3)^4$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromids (s. o.) mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid (A., v. E., *B.* **32**, 3017; vgl. A., *B.* **32**, 2998). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 127—128°. Schwer löslich in heissem Alkohol und Ligroïn, sonst leicht löslich. Wird von Zinkstaub und Eisessig zum Acetat des Tribrom-a-o-Xylenols (S. 440) reducirt.

1¹,1¹,2¹,2¹,3,5,6-Heptabromxylenol $C_8H_3OBr_7 = (CHBr_2)_2{}^{1,2}C_6Br_3{}^{3,5,6}(OH)^4$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Tribrom-a-o-Xylenol (5 g) (S. 440) mit Brom (25 g) auf 190° (A., BURROWS, *B.* **32**, 3034; vgl. A., *B.* **32**, 3001). — Nadeln. Schmelzp.: 199°. Schwer löslich in Eisessig und Ligroïn, sonst leicht löslich. Wird von wässerigen Alkalien nicht gelöst, sondern allmählich verändert. Durch Einwirkung von wässerigem Aceton entsteht Pentabrom-m-Homo-p-Oxybenzaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 89). Durch Einwirkung von Alkoholen entstehen die Acetale desselben.

Acetat $C_{10}H_5O_2Br_7 = (CHBr_2)_2{}^{1,2}C_6Br_3{}^{3,5,6}(O.CO.CH_3)^4$. Nadeln aus Xylol. Schmelzpunkt: ca. 193°. Leicht löslich in heissem Benzol, schwer in Eisessig, Alkohol und Ligroïn (A., B., *B.* **32**, 3035).

3,5,6-Tribrom-1¹,2¹-Dijod-1,2-Xylenol(4), 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenjodid $C_8H_5OBr_3J_2 = (CH_2J)_2{}^{1,2}C_6Br_3{}^{3,5,6}(OH)^4$. *B.* Durch Einleiten von HJ in die warme

essigsaure Lösung des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromhydrins oder des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromids (S. 441) bezw. anderer Verbindungen der Gruppe (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3028). — Derbe Krystalle. Schmelzp.: 165—166°. Giebt beim Umkrystallisiren leicht etwas Jod ab.

Acetat $C_{10}H_7O_2Br_3J_2 = (CH_2J)_2{}^{1,2}C_6Br_3{}^{3,5,6}(O.CO.CH_3)^4$. Kryställchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn (A., v. E., *B.* **32**, 3029).

S. 758, Z. 25 v. o. statt: „$C_8H_8N_2O_3$“ lies: „$C_8H_8N_2O_5$“.

Alkaliunlösliches Nitroderivat aus a-o-Tribromxylenol $C_8H_6O_3NBr_3$. *B.* Aus Tribrom-a-o-Xylenol (S. 440) durch Einwirkung von starker Salpetersäure in der Kälte (AUWERS, RAPP, *A.* **302**, 161). — Diamantglänzende Kryställchen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 97—99°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausgenommen in Ligroïn.

Verbindung $C_8H_7O_2Br_3$ („Oxyderivat“ aus Tribromxylenol), **Tribrom-3,4-Dimethylchinol** $\frac{CH_3}{OH}>C<\frac{C(CH_3):CBr}{CBr\quad CBr}>CO$. *B.* Aus dem alkaliunlöslichen Nitroderivat (Schmelzp.: 97—99°) $C_8H_6O_3NBr_3$ (s. o.) durch Kochen mit Eisessig (A., R., *A.* **302**, 163). — Derbe Prismen aus Essigsäure. Schmelzp.: 178—180°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid entsteht die Monacetylverbindung (s. u.), durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Diacetylverbindung des Tribrom-o-Methyl-m-Oxybenzylalkohols (Spl. zu Bd. II, S. 1111).

Monoacetylderivat der Verbindung $C_8H_7O_2Br_3$: $C_{10}H_9O_3Br_3 = C_8H_6(C_2H_3O)O_2Br_3$. *B.* Aus dem Oxykörper $C_8H_7O_2Br_3$ beim Kochen (10 Stunden) mit Acetanhydrid oder beim Digeriren mit Acetylchlorid (A., BROICHER, *B.* **32**, 3477). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn), die bei Belichtung in ein Haufwerk kleinerer Krystalle zerfallen. Schmelzpunkt: 116—117°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroleumäther. Riecht eigenthümlich, entfernt an Moschus erinnernd.

Verbindung $C_8H_5O_2Br_5$ („Oxykörper“ aus Pentabromxylenol) = $\frac{CH_2Br}{OH}>C<\frac{C(CH_2Br):CBr}{CBr\quad CBr}>CO$ (?). *B.* Man erhitzt das Pentabromderivat (S. 441) des a-o-Xylenols (1 g) mit conc. Salpetersäure (3 ccm), bis die Entwickelung von Stickstoffoxyden nur noch gering ist, oder digerirt mit verdünnter Salpetersäure (1:10) einige Zeit auf dem Wasserbade (A., B., *B.* **32**, 3484). — Monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 188—190°. Mässig löslich in warmem Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol. Liefert bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali keine einheitliche Verbindung. Beim Kochen mit Acetanhydrid allein entsteht die Diacetylverbindung des Tribrom-p-Oxy-o-Xylylenbromhydrins (Schmelzp.: 116°) (Spl. zu Bd. II, S. 1111), bei Zusatz von Natriumacetat dagegen die Triacetylverbindung des Tribrom-p-Oxy-o-Xylylenglykols (Schmelzp.: 133—134°) (Spl. zu Bd. II, S. 1113).

Acetylderivat der Verbindung $C_8H_5O_2Br_5$: $C_{10}H_7O_3Br_5 = C_8H_4(C_2H_3O)O_2Br_5$. *B.* Aus dem Oxykörper $C_8H_5O_2Br_5$ durch Digestion mit Acetylchlorid (A., B., *B.* **32**, 3485). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Chloroform, mässig in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn.

1¹-Anilino-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylenol(4), Tribrom-p-Oxy-o-Xylylanilin $C_{14}H_{12}ONBr_3 = (C_6H_5.NH.CH_2)^1(CH_3)^2C_6Br_3{}^{3,5,6}(OH)^4$. *B.* Aus der lauwarmen, benzolischen Lösung des alkaliunlöslichen Tetrabromderivats (1 Mol.-Gew.) des 1,2-Xylenols(4) (S. 441) mittels Anilin (2 Mol.-Gew.) (AUWERS, ROVAART, *A.* **302**, 103). — Nadeln. Schmelzp.: 120—125° (nicht scharf). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Ligroïn.

1¹,2¹-Dianilino-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylenol(4), $C_{20}H_{17}ON_2Br_3 = (C_6H_5.NH.CH_2)_2{}^{1,2}C_6Br_3{}^{3,5,6}(OH)^4$. *B.* Aus 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromid (S. 441) und Anilin in Chloroform (A., v. ERGGELET, *B.* **32**, 3026; vgl.: A., *B.* **32**, 3000). — Lichtbraunes Pulver. Leicht löslich in organischen Solventien und verdünntem Alkali.

Aethyläther $C_{22}H_{21}ON_2Br_3 = (C_6H_5.NH.CH_2)_2{}^{1,2}C_6Br_3{}^{3,5,6}(O.C_2H_5)^4$. *B.* Aus 4-Aethoxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromid (S. 441) und Anilin in Benzol (A., v. E., *B.* **32**, 3027). — Gelbes Pulver.

1¹,2¹-Di-o-toluidino-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylenol(4) $C_{22}H_{21}ON_2Br_3 = (C_7H_7.NH.CH_2)_2{}^{1,2}C_6Br_3{}^{3,5,6}(OH)^4$. Nadeln oder krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig (A., v. E., *B.* **32**, 3025).

Aethyläther $C_{24}H_{25}ON_2Br_3 = (C_7H_7.NH.CH_2)_2{}^{1,2}C_6Br_3{}^{3,5,6}(O.C_2H_5)^4$. Krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 121—123°. Schwer löslich (A., v. E., *B.* **32**, 3026).

Aethyläther des **1¹,2¹-Di-p-toluidino-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylenols(4)** $C_{24}H_{25}ON_2Br_3 = (C_7H_7.NH.CH_2)_2{}^{1,2}C_6Br_3{}^{3,5,6}(O.C_2H_5)^4$. Amorphes Pulver (A., v. E., *B.* **32**, 3027).

6) ***1,3-Xylenol(2)*** $(CH_3)_2C_6H_3.OH$ (*S. 758*). **4,6-Dibrom-1,3-Xylenol(2)** $C_8H_8OBr_2 = (CH_3)_2^{1,3}C_6HBr_2^{4,6}(OH)^2$. *B.* Aus diazotirtem Dibrom-v-m-Xylidin durch Zersetzen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure (AUWERS, TRAUN, *B.* **32**, 3314). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn. Giebt beim Kochen mit Acetanhydrid eine aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in Blättchen vom Schmelzp.: 79—80° krystallisirende Acetylverbindung.

7) ***1,3-Xylenol(4)*** $(CH_3)_2C_6H_3.OH$ (*S. 758—759*). *B.* Durch Reduction von 2,4-Dimethylchinol(4') (Spl. zu Bd. III, S. 326). mit Natriumbisulfitlösung (BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 3654). — Kp_{50}: 136° (AUWERS, CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1129). Beim Erwärmen der Eisessiglösung mit überschüssigem Brom entstehen die Verbindungen $C_8H_6OBr_4$ und $C_8H_5OBr_5$ (S. 444).

β-Bromäthyläther $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH_2Br$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 100 g 1,3,4-Xylenol mit 500 g Aethylenbromid und 18,8 g Natrium, gelöst in 300 ccm absolutem Alkohol (SCHRADER, *B.* **29**, 2399). — Oel. Kp_{770}: 263—265°. Beim Erhitzen mit Phtalimidkalium entsteht 1,3,4-Xylenoxäthylphtalimid. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht bromwasserstoffsaures a-m-Xylenoxäthylamin (s. u.). Mit Natriummethylat entsteht Glykol-Methylxylyläther (s. u.). Beim Kochen mit KCN + Alkohol entsteht Glykoldixylyläther (s. u.).

β-Aminoäthyläther, Xylenoxäthylamin $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH_2.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Thl. 1,3,4-Xylenoxäthylphtalaminsäure mit 6 Thln. conc. Salzsäure (S., *B.* **29**, 2400). Man extrahirt den Rückstand der filtrirten Lösung mit wenig kaltem Wasser. — Das Hydrobromid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von β-Bromäthyl-1,3,4-Xylenoläther (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (S., *B.* **29**, 2402). — Oel. Kp_{763}: 149—150°. — $(C_{10}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Hellgelb. Schmelzpunkt: 211° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{10}H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Federartige Krystalle aus heissem Wasser. Schmelzp.: 182—183°. Unlöslich in Ligroïn, Chloroform und Benzol.

Xylenoxäthylanilin $C_{16}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_4.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. β-Bromäthyl-1,3,4-Xylenoläther (s. o.) mit 1 Thl. Anilin (S., *B.* **29**, 2402). — Oel. — $C_{16}H_{19}ON.HCl$. Blättchen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 183—184°. Sehr wenig löslich.

Xylenoxäthylacetamid $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_4.NH.C_2H_3O$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 70—71° (S.). Sehr wenig löslich in Wasser.

Xylenoxäthylharnstoff $C_{11}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH_2.NH.CO.NH_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 132—133° (S.). Unlöslich in Ligroïn und absolutem Aether.

Methoxyäthyläther des 1,3-Xylenols(4), Glykol-Methylxylyläther $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_4.O.CH_3$. *B.* Aus β-Bromäthyl-1,3,4-Xylenoläther (s. o.) und Natriummethylat (S., *B.* **29**, 2403). — Kp: 245—247°.

Glykol-Aethylxylyläther $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Bromäthyl-1,3,4-Xylenoläther und alkoholischer Kalilauge (S., *B.* **29**, 2402). — Kp_{764}: 250° bis 253°.

Glykol-Phenylxylyläther $C_{16}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_4.O.C_6H_5$. *B.* Aus Bromäthyl-1,3,4-Xylenoläther und Natriumphenolat (S.). — Flache Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 76—77°.

Glykoldixylyläther, Aethylenäther des 1,3-Xylenols(4) $C_{18}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_4.O.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. β-Bromäthyl-1,3,4-Xylenoläther, gelöst in Alkohol, mit einer gesättigten, wässerigen Lösung von 3 Mol.-Gew. KCN (S., *B.* **29**, 2403). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser.

a-m-Xylenoxyacetaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_3.O^4.CH_2.CHO$. Das Oxim $C_{10}H_{13}O_2N$ schmilzt bei 98°, das Semicarbazon bei 116—117° (STÖRMER, SCHRADER, *B.* **30**, 1708).

a-m-Xylenoxyacetaldehydhydrat $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen von a,m-Xylenoxyacetal (s. u.) mit sehr verdünnter Schwefelsäure (ST., SCH., *B.* **30**, 1708). — Nadeln. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich.

a-m-Xylenoxyacetal $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1,3-Xylenol(4), Chloracetal und Natriumäthylat (ST., SCH., *B.* **30**, 1708). — Oel. Kp: 273°. D^{16}: 0,995. Wird von $ZnCl_2$ in Eisessig zu o-p-Dimethylcumaron condensirt.

a-m-Xylenacetol $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CO.CH_3$. Schmelzp.: 14°. Kp: 263° (ST., *A.* **312**, 301). — Das Oxim schmilzt bei 133°, das Semicarbazon bei 145°.

Xylen-α-Oxypropionsäure $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH(CH_3).CO_2H$. Stäbchen und Säulen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 82—87,5°. Giebt mit conc. Salpetersäure rothe Dämpfe und grüne Färbung, mit Schwefelsäure bordeauxrothe Färbung (BISCHOFF, *B.* **33**, 1264).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_{11}H_{13}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{771}: 264,5° (B., *B.* **33**, 1264).

Xylen-α-Oxybuttersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Nädelchen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 64,3—65,3° (B., *B.* **33**, 1265).

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{769}: 267—271° (B., *B.* **33**, 1265).

Xylen-α-Oxyisobuttersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Oel (B., *B.* **33**, 1265).

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_3(C_2H_5)$. Nach Zwiebeln riechendes Oel. Kp_{769}: 255—258° (B., *B.* **33**, 1265).

Xylen-α-Oxyisovaleriansäure $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Oel. Kp_{42}: 213° (B., *B.* **33**, 1266).

Aethylester $C_{15}H_{22}O_3 = C_{13}H_{17}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{769}: 267—274° (B., *B.* **33**, 1265).

*Bromxylenol $C_8H_9OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br.OH$ (*S. 758*). b) ***2-Brom-1,3-Xylenol(4).*** *B.* Aus 2-Brom-4-Amino-1,3-Xylol (S. 311) (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2255). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 68°.

c) ***5-Brom-1,3-Xylenol(4).*** *B.* Aus 5-Brom-3-Amino-1,3-Xylol (S. 311) (N., B., T., *B.* **34**, 2256). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 72°.

d) ***6-Brom-1,3-Xylenol(4).*** *B.* Aus 6-Brom-4-Amino-1,3-Xylol (S. 310) (N., B., T., *B.* **34**, 2254). — Fast weisse Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 72°.

* **2,5,6-Tribrom-1,3-Xylenol(4)** $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3.OH$ (*S. 759*). *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Tribromxylenolbromid oder Tribromxylenoldibromid (s. u.), gelöst in 10 Thln. Aether, mit granulirtem Zink und wenig HBr (AUWERS, ZIEGLER, *B.* **29**, 2349). — Wird beim Verreiben mit conc. Salpetersäure in ein in Alkali unlösliches Nitroproduct $C_8H_6O_3NBr_3$ (S. 445) umgewandelt (A., *B.* **30**, 757; vgl. auch: ZINCKE, *J. pr.* [2] **56**, 157). Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Tribrom-2,4-Dimethylchinol $C_8H_7O_2Br_3$ (S. 445) (Z., *B.* **34**, 255).

Acetat $C_{10}H_9O_2Br_3 = (CH_3)_2^{1,3}C_6Br_3^{2,5,6}(O.CO.CH_3)^4$. *B.* Durch Reduction des 4-Acetoxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenbromids (s. u.) mit Zinkstaub und Eisessig (AUWERS, HAMPE, *B.* **32**, 3006). Durch Acetylirung des Tribrom-1,3-Xylenols(4) (A., H.). — Prismen. Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich.

Alkaliunlösliches Tetrabromderivat, Tribromxylenolbromid, 1¹,2,5,6-Tetrabrom-1,3-Xylenol(4) $C_8H_6OBr_4 = C_6(CH_2Br)^1(CH_3)^3Br_3^{2,5,6}(OH)^4$ (zur Constitution vgl.: A., *B.* **34**, 4256). *B.* Man versetzt 5 g reines 1,3-Xylenol(4) mit 20 g Brom, löst das entstandene Tribromxylenol in Eisessig, versetzt die Lösung mit 15—20 g Brom, und erwärmt das Gemisch 1—2 Tage auf dem Wasserbade (A., CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1129). Man trennt das Tetrabromderivat vom mitentstandenen Pentabromderivat (s. u.) durch wiederholtes Auskochen mit wenig Ligroïn, in welchem das Pentabromderivat schwerer löslich ist. — Beim Einleiten von Bromwasserstoff-Gas unter Kühlung in die Lösung von 2,5,6-Tribrom-3-Methyl-4-Oxybenzylalkohol-Methyläther (Spl. zu Bd. II, S. 1111) in Holzgeist (A., ZIEGLER, *B.* **29**, 2351). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 135—136°. Leicht löslich, ausser in Wasser, Ligroïn und Eisessig. Bei der Reduction mit Zink + wenig HBr + Aether entsteht 2,5,6-Tribrom-m-Xylenol (s. o.). Beim Kochen mit Wasser und Aceton entsteht 2,5,6-Tribrom-3-Methyl-4-Oxybenzylalkohol(1¹), beim Kochen mit Alkohol dessen 1¹-Aethyläther, mit Natriumacetat und Eisessig dessen 1¹-Essigsäureester. Mit Dimethylanilin entsteht das Hydrobromid einer Base $C_{16}H_{16}ONBr_3$ (S. 445). Analog wirken Chinolin und Piperidin.

Alkaliunlösliches Pentabromderivat, Tribromxylenoldibromid, 1¹,3¹,2,5,6-Pentabrom-1,3-Xylenol(4), 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenbromid $C_8H_5OBr_5 = (CH_2Br)_2^{1,3}C_6Br_3^{2,5,6}(OH)^4$. *B.* Entsteht neben Tribromxylenolbromid (s. o.) beim Kochen von 1,3-Xylenol(4) mit Brom und Eisessig (AUWERS, CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1131; ZINCKE, *J. pr.* [2] **56**, 174). Durch 10-stdg. Erhitzen von 2,5,6-Tribrom-1,3-Xylenol(4) mit der 5-fachen Menge Brom auf 100° (A., HAMPE, *B.* **32**, 2987, 3005). Durch Einwirkung von HBr auf die Dialkyl- und Diacyl-Derivate des 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenglykols (Spl. zu Bd. II, S. 1113) (A., H.). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 172°. Durch wässeriges Aceton entsteht 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenglykol, durch Einwirkung von Alkoholen dessen Aether, durch Kochen mit Natriumacetat + Eisessig dessen 1¹,3¹-Diacetat (A. ZIEGLER, *B.* **29**, 2354). Wird von Salpetersäure in Bromanil übergeführt (A., H., *B.* **32**, 3014). Bei der Reduction mit Zink und HBr + Aether entsteht 2,5,6-Tribrom-1,3-Xylenol(4).

Methyläther $C_9H_7OBr_5 = (CH_2Br)_2^{1,3}C_6Br_3^{2,5,6}(O.CH_3)^4$. *B.* Durch Einleiten von HBr in die Eisessiglösung des 4-Methoxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenglykoldimethyläthers (Spl. zu Bd. II, S. 1113) (A., H., *B.* **32**, 3011). — Nädelchen aus Eisessig oder Methylalkohol. Schmelzp. (unscharf): 165—168°. Ziemlich leicht löslich.

Acetat, 4-Acetoxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenbromid $C_{10}H_7O_2Br_5 = (CH_2Br)_2^{1,3}C_6Br_3^{2,5,6}(O.CO.CH_3)^4$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen des 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylen-

bromids mit Essigsäureanhydrid (A., H., *B.* **32**, 3006; Zincke, *J. pr.* [2] **56**, 176). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol. Verhalten gegen Amine: vgl. A., *B.* **32**, 2991.

Tribromjodxylenol, Tribromxylenoljodid, 2,5,6-Tribrom-1¹-Jod-1,3-Xylenol(4) $C_8H_6OBr_3J = (CH_2J)^1(CH_3)^3C_6Br_3{}^{2,5,6}(OH)^4$. *B.* Beim Sättigen der wässerigen Lösung von 2,5,6-Tribrom-3-Methyl-4-Oxybenzylacetat (Spl. zu Bd. II, S. 1111) in Essigsäure mit HJ-Gas (Auwers, Ziegler, *B.* **29**, 2352). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 134,5° bis 135,5°. Leicht löslich, ausser in Eisessig.

2,5,6-Tribrom-1¹,3¹-Dijod-1,3-Xylenol(4), 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenjodid $C_8H_5OBr_3J_2 = (CH_2J)_2{}^{1,3}C_6Br_3{}^{2,5,6}(OH)^4$. *B.* Durch Einwirkung von HJ auf in Benzol gelöstes 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenglykoldiacetat (Spl. zu Bd. II, S. 1113) (A., Hampe, *B.* **32**, 3007). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 182—183°. Leicht löslich in Aether und Aceton, unlöslich in verdünntem Alkali.

***5-Nitro-1,3-Xylenol(4)** $C_8H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).OH$ (*S. 759*). *Darst.* Aus a-m-Xylidin durch Diazotirung und Kochen der Diazolösung mit Salpetersäure (Francke, *A.* **296**, 199). — Schmelzp.: 72°.

6-Nitro-1,3-Xylenol(4) $(CH_3)_2{}^{1,3}C_6H_2(NO_2)^6(OH)^4$ *ist die im Hptw. Bd II, S. 760, Z. 13—10 v. u. als Nitroxylenol von unbekannter Constitution aufgeführte Verbindung.*

Alkaliunlösliches Nitroderivat aus a,m-Tribromxylenol $C_8H_6O_3NBr_3$. *B.* Aus 2,5,6-Tribrom-1,3-Xylenol(4) (S. 444) durch Einwirkung von starker Salpetersäure in der Kälte (Auwers, *B.* **30**, 757; A., Rapp, *A.* **302**, 162). — Diamantglänzende Prismen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn.

Verbindung $C_8H_7O_2Br_3$ (**„Oxyderivat" aus Tribromxylenol), Tribrom-2,4-Dimethylchinol** $\frac{CH_3}{OH}{>}C{<}\frac{CBr:C(CH_3)}{CBr\quad CBr}{>}CO$. *B.* Aus dem alkaliunlöslichen Nitroderivat $C_8H_6O_3NBr_3$ (s. o.) durch Kochen mit Eisessig (A., R., *A.* **302**, 164). Durch Kochen von 2,5,6-Tribrom-1,3-Xylenol(4) (S. 444) mit Salpetersäure (Zincke, *B.* **34**, 255). — Prismen aus mit einigen Tropfen Benzol versetztem Ligroïn. Schmelzp.: 173—174° (A., R.); 176° (Z.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und kaltem Aether, sehr wenig in Ligroïn und Alkali. Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat selbst bis auf 170° ausschliesslich die Monoacetylverbindung (s. u.). Wird in essigsaurer Lösung durch HBr erst bei Wasserbadtemperatur zum Tribromxylenol reducirt (A., Broicher, *B.* **32**, 3476).

Monacetylverbindung $C_{10}H_9O_3Br_3$. Schmelzp.: 129° (Tripp, vgl. A., Br.; Z.).

5-Amino-1,3-Xylenol(4) $C_8H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2).OH$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (s. o.) mit Zinn und Salzsäure (Francke, *A.* **296**, 200). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Benzin. Giebt beim Chloriren in Eisessig 1,3-Dimethyl-Tetrachlorcyclohexendion(4,5) (Spl. Bd. I, S. 540).

6-Amino-1,3-Xylenol $(CH_3)_2{}^{1,3}C_6H_2(NH_2)^6(OH)^4$ *ist die im Hptw. Bd. II, S. 760, Z. 7—3 v. u. als Aminoxylenol von unbekannter Constitution aufgeführte Verbindung.*

Base $C_{16}H_{16}ONBr_3 = OH.C_6Br_3(CH_3).CH:N(CH_3)_2.C_6H_5$? *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Vermischen der verdünnten Benzollösungen von Tribromxylenolbromid (S. 444) und Dimethylanilin (Auwers, Ziegler, *B.* **29**, 2352). — Krystalle aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{16}H_{16}ONBr_3.HBr$. Nadeln aus HBr-haltigem Eisessig. Schmelzp.: 231—233° (rasch erhitzt). Unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Aether und Benzol. Verbindet sich sehr leicht mit CH_3J.

Jodmethylat $C_{16}H_{16}ONBr_3.CH_3J$. Krystalle. Schmelzp.: 154° (A., Z.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge (A., Z.) entsteht eine Base $C_{16}H_{16}ONBr_3.CH_3(OH)$. [Blättchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol, Chloroform, Essigester, Ligroïn und kaltem Wasser.]

1¹,3¹-Dianilino-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylenol(4), 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylendianilid $C_{20}H_{17}ON_2Br_3 = (C_6H_5.NH.CH_2)_2{}^{1,3}C_6Br_3{}^{2,5,6}(OH)^4$. *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenbromid (S. 444) (A., Hampe, *B.* **32**, 3012). — Gelbliches, krystallinisches Pulver aus Alkohol + etwas Chloroform. Schmelzp. (unscharf): 118—121°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

N-Monoacetylderivat (?), 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1¹-Acetanilino-3¹-Anilinoxylol $C_{22}H_{19}O_2N_2Br_3 = [C_6H_5.N(C_2H_3O).CH_2]^1(C_6H_5.NH.CH_2)^3C_6Br_3{}^{2,5,6}(OH)^4$ (?) *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf 4-Acetoxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenbromid (S. 444) (A., H., *B.* **32**, 3013; vgl. A., *B.* **32**, 2991). — Nadeln aus Alkohol + Benzol. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in $CHCl_3$, mässig in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn; wird von Alkalien leicht gelöst.

O-N-Diacetylderivat (?), **4-Acetoxy-2,5,6-Tribrom-1[1]-Acetanilino-3[1]-Anilinoxylol** $C_{24}H_{21}O_3N_2Br_3$ = $[C_6H_5.N(C_2H_3O).CH_2]^1(C_6H_5.NH.CH_2)^3C_6Br_3^{2,5,6}(O.CO.CH_3)^4$ (?) *B.* Durch 1—2-stdg. Kochen des 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1[1]-Acetanilino-3[1]-Anilinoxylols (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (A., H., *B.* **32**, 3013). — Nädelchen aus Ligroïn + etwas $CHCl_3$. Schmelzp.: 116—118°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, unlöslich in kalten Alkalien. Liefert durch Kochen mit Alkalien die Monoacetylverbindung vom Schmelzp.: 209° zurück.

8) ****1,3-Xylenol(5)*** $(CH_3)_2C_6H_3.OH$ (*S. 759*). *B.* Beim Schmelzen von 5-Oxy-1,3-Dimethylisophtalsäure(2,6) (Hptw. Bd. II, S. 1953) (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 109). Beim Kochen des Dibromids des 1,3-Dimethylcyclohexen(3)-on(5) (Spl. Bd. I, S. 524) mit Eisessig (KN., KL., *A.* **281**, 121).

s-m-Xylenoxyacetaldehyd $C_{10}H_{12}O_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3O.CH_2.CHO$. **Hydrat** $C_{10}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3O.CH_2.CH(OH)_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 68° (STÖRMER, *A.* **312**, 295).

Acetal $C_{14}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Oel. Kp: 287—288°. D^{20}: 0,998 (ST.).

Oxim $C_{10}H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH:NOH$. Nadeln. Schmelzp.: 100,5° (ST.).

9) ****1,4-Xylenol(2), p-Xylenol*** $(CH_3)_2C_6H_3.OH$ (*S. 759—760*). *Die im Hptw. Bd. II, S. 759, Z. 26—25 v. u. angegebene Bildungsweise aus dem Bromadditionsproduct des 2,4-Dimethyl-1-Cyclohexenons(6) bezieht sich auf 1,3-Xylenol(5) und ist daher hier zu streichen.* — $Na.C_8H_9O$ (BISCHOFF, *B.* **33**, 1266).

p-Xylenoxyacetaldehyd $C_{10}H_{12}O_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CHO$. Das Oxim $C_{10}H_{13}O_2N$ schmilzt bei 114°, das Semicarbazon bei 104° (STÖRMER, SCHRÖDER, *B.* 30, 1708).

p-Xylenoxyacetaldehydhydrat $C_{10}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen von p-Xylenoxyacetal (s. u.) mit sehr verdünnter Schwefelsäure (ST., SCH., *B.* **30**, 1708). — Aromatisch riechende Krystalle. Schmelzp.: 63—64°.

p-Xylenoxyacetal $C_{14}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Xylenol, Chloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) und Natriumäthylat (ST., SCH., *B.* **30**, 1708). — Oel. Kp: 278—279°. D^{16}: 0,972. Wird von $ZnCl_2$ in Eisessiglösung in o-m'-Dimethylcumaron (Spl. zu Bd. III, S. 730) umgewandelt.

p-Xylenacetol $C_{11}H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CO.CH_3$. Kp: 261° (ST., *A.* **312**, 301). Das Oxim schmilzt bei 132°, das Semicarbazon bei 182°.

Phenylcarbamidsäure-p-Xylenolester $C_{15}H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_3.O.CO.NH.C_6H_5$. Stäbchen aus Benzol. Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in siedendem Ligroïn und Petroleumäther (AUWERS, *B.* **32**, 19).

p-Xylen-α-Oxypropionsäure $C_{11}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3.O.CH(CH_3).CO_2H$. Säulen aus Ligroïn. Schmelzp.: 105—106,5° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1268). In conc. Schwefelsäure erst in der Wärme unter Braunfärbung löslich, in Salpetersäure mit Grünfärbung.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3$ = $C_{11}H_{13}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{782}: 259° (B., *B.* **33**, 1267).

p-Xylen-α-Oxybuttersäure $C_{12}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Nädelchen (B., *B.* **33**, 1268). Schmelzp.: 87—90°. In Aether, Alkohol, Benzol sehr leicht löslich.

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3$ = $C_{12}H_{15}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{765}: 265—266° (B., *B.* **33**, 1268).

p-Xylen-α-Oxyisobuttersäure $C_{12}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Vierseitige Tafeln aus Aether-Ligroïn. Erweicht bei 108°. Schmelzp.: 114° (B., *B.* **33**, 1268).

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3$ = $C_{12}H_{15}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{767}: 265—266° (B., *B.* **33**, 1268).

p-Xylen-α-Oxyisovaleriansäure $C_{13}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Oel (B., *B.* **33**, 1269).

Aethylester $C_{15}H_{22}O_3$ = $C_{13}H_{17}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{769}: 270° (B., *B.* **33**, 1268). Wird bei der Verseifung zum Theil unter Bildung von p-Xylenol gespalten.

Benzolsulfonsäure-p-Xylenolester $C_{14}H_{14}O_3S$ = $C_6H_5.SO_2.O.C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzp.: 51—52° (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543).

*Dibromxylenol $C_8H_8OBr_2$ (*S. 759*). a) ****1[1],4[1]-Dibromxylenol*** von ADAM (*S. 759*)?, vgl. AUWERS, *A.* **301**, 220 Anm.

b) ***3,5-Dibrom-1,4-Xylenol(2)*** $(CH_3)_2^{1,4}C_6HBr_2^{3,5}(OH)^2$. *B.* Durch langsames Zufliessenlassen von Brom (2 Mol.-Gew. in essigsaurer Lösung) zu p-Xylenol (1 Mol.-Gew. in essigsaurer Lösung) (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 114). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 79°. Mässig löslich in kaltem Eisessig, sonst meistens leicht löslich.

c) ***3,6-Dibrom-1,4-Xylenol(2)*** $(CH_3)_2^{1,4}.C_6HBr_2^{3,6}(OH)^2$. *B.* Man versetzt die Lösung von 5 g 3,6-Dibrom-2-Amino-p-Xylol (S. 315) in 40 ccm absolutem Alkohol mit 4 ccm H_2SO_4, kühlt mit Eiswasser und versetzt mit 1,5 ccm Isoamylnitrit. Man schüttelt das Product nach 1—2-stdg. Stehen in der Kälte mit 1—2 Vol. Aether und löst die nach einiger Zeit abgesaugten und mit absolutem Alkohol gewaschenen Krystalle in Wasser.

Man trägt die erhaltene Diazolösung langsam in auf 115° erhitzte Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4 + 1 Thl. Wasser) ein und kocht (A., BAUM, *B.* 29, 2345). — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Mit Formaldehyd (+ Natronlauge) entsteht 2,5-Dibrom-3-Oxy-1,4-Xylobenzylalkohol(6) (Spl. zu Bd. II, S. 1111).

***3,5,6-Tribrom-1,4-Xylenol(2), en-Tribromxylenol** $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2^{1,4}C_6Br_3^{3,5,6}(OH)^2$ (*S. 759*). *B.* Aus trockenem p-Xylenol mittels Bromüberschuss (A., E., *A.* **302**, 114). Durch Einwirkung von Brom auf Dibrompseudocumenol bezw. Dibrom-p-Oxypseudocumylbromid (S. 449, 450) bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von wenig Wasser (A., ANSELMINO, *B.* **32**, 3592). — Weisse Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 178—179°. Leicht löslich.

Acetat $C_{10}H_9O_2Br_3 = (CH_3)_2^{1,4}C_6Br_3^{3,5,6}(O.CO.CH_3)^2$. Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 125—126° (A., SHELDON, *A.* **301**, 282; A., *B.* **32**, 20).

4^1,3,5,6-Tetrabrom-1,4-Xylenol(2), Tribrom-m-Oxy-p-Xylylbromid $C_8H_6OBr_4 = (CH_3)^1(CH_2Br)^4C_6Br_3^{3,5,6}(OH)^2$. *B.* Entsteht durch Einwirkung von Brom auf Dibrom-m-Oxypseudocumylbromid (S. 450) bezw. Dibrom-p-Oxypseudocumylen-o-bromid (S. 451) bei gewöhnlicher Temperatur und Gegenwart von Wasser (A., ANS., *B.* **32**, 3592). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn. Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu Tribrom-p-Xylenol (s. o.) reducirt.

1^1,4^1,3,5,6-Pentabrom-1,4-Xylenol(2), Tribromoxy-p-Xylylenbromid $C_8H_5OBr_5 = (CH_2Br)_2^{1,4}C_6Br_3^{3,5,6}(OH)^2$. *B.* Aus Pentabrompseudocumenol durch Einwirkung von Brom und wenig wässeriger Bromwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur (A., ANS., *B.* **32**, 3593). — Nädelchen (aus Eisessig), ein Molekül Eisessig enthaltend, das beim Liegen an der Luft entweicht. Schmelzp. (eisessigfrei): 184°. Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol. Alkaliunlöslich. Wird durch Alkohole in der Kälte in alkalilösliche Derivate umgewandelt.

Acetat $C_{10}H_7O_2Br_5 = (CH_2Br)_2^{1,4}C_6Br_3^{3,5,6}(O.CO.CH_3)^2$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Tribromoxy-p-Xylylenbromid mit der dreifachen Menge Acetanhydrid (A., ANS., *B.* **32**, 3594). — Asbestähnliche Fasern (aus Eisessig) oder zusammengeballte Nadeln (aus Ligroïn und etwas Benzol). Schmelzp.: 162°.

S. 760, Z. 5 v. o. statt: „Salkowski" lies: „Sutkowski".

Alkaliunlösliches Nitroderivat aus Tribrom-p-Xylenol $C_8H_6O_3NBr_3$. *B.* Aus Tribrom-p-Xylenol (s. o.) durch Einwirkung von starker Salpetersäure in der Kälte (AUWERS, RAPP, *A.* **302**, 162). — Schiefwinkelige Prismen aus Aether-Ligroïn. Schmelzpunkt: 85—86°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Sehr zersetzlich. Wird schon durch gelindes Erwärmen mit Eisessig in Dibrom-p-Xylochinon (Hptw. Bd. III, S. 363, Z. 2 v. u.) übergeführt.

Das im Hptw. Bd. II, S. 760, Z. 13 v. u. aufgeführte **Nitroxylenol** *ist* **6-Nitro-1,3-Xylenol(4).**

Das im Hptw. Bd. II, S. 760, Z. 7 v. u. aufgeführte **Aminoxylenol** *ist* **6-Amino-1,3-Xylenol(4).**

4. *Phenole $C_9H_{12}O$ (*S. 761—764*).

2) ***m-Normalpropylphenol*** $C_3H_7.C_6H_4.OH$ (*S. 761*). *Die im Hptw. aufgeführte Bildungsweise aus Isooxycuminsäure nach Jacobsen, B.* **11**, *1062, sowie die Schmelzpunktsangabe (Schmelzp.: 26°) beziehen sich auf m-Isopropylphenol und sind daher hier zu streichen.*

3) ***p-Normalpropylphenol*** $C_3H_7.C_6H_4.OH$ (*S. 761*). *B.* Durch Erhitzen von 4-Propylanisol (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor auf 180° (KLAGES, *B.* **32**, 1438). — D^0_4: 1,089.

***Methyläther, 4-Propylanisol** $C_{10}H_{14}O = C_3H_7.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 761*). *B.* Durch Reduction von Anethol (Hptw. Bd. II, S. 850) mit Natrium + Alkohol (KLAGES, *B.* **32**, 1437; ORNDORFF, MORTON, *Am.* **23**, 196). — Oel von anisartigem Geruch. Kp (corr.): 215—216°. $D^{16,3}_4$: 0,946 (K.). Kp_{728}: 212,5—213,5° (O., M.).

1^1,1^2-Dichlorpropylphenolmethyläther, Anetholdichlorid $C_{10}H_{12}OCl_2 = CH_3.CHCl.CHCl.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* 1 Mol.-Gew. Anethol (Hptw. Bd. II, S. 850) wird mit 1 Mol.-Gew. Chlor, in CCl_4 gelöst, bei 0° versetzt (DARZENS, *C. r.* **124**, 564). — Bewegliche, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

Monochloranetholdichlorid $C_{10}H_{11}OCl_3 = C_3H_4Cl_3.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Monochloranethol (Hptw. Bd. II, S. 852) wird mit einer Lösung von Chlor in CCl_4 behandelt (D., *C. r.* **124**, 564). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 35°.

$1^1,1^2$-Dibrompropylphenolmethyläther $CH_3.CHBr.CHBr.C_6H_4.O.CH_3$ *vgl. Anetholdibromid Hptw. Bd. II, S. 852 u. Supl. dazu.*

Tribrom-p-Propylphenol $C_9H_9OBr_3 = C_3H_7.C_6HBr_3.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf p-Propylphenol (KLAGES, *B.* **32**, 1438). — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 56°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Bromanetholdibromid $C_{10}H_{11}OBr_3 = CH_3.CHBr.CHBr.C_8H_3Br.O.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von wenig überschüssigem Brom in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Anethol (Hptw. Bd. II, S. 850) in 3 Vol. absolutem Aether unter Kühlung (HELL, GÄRTNER, *J. pr.* [2] **51**, 424; H., GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 194). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 102° (ORNDORFF, MORTON, *Am.* **23**, 186). Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 112,5° (H., GAAB, *B.* **29**, 345). Sehr leicht löslich in Benzol. Beim Kochen der ätherischen Lösung mit Zinkstaub entsteht polymeres Bromanethol (Spl. zu Bd. II, S. 852). Zerfällt beim Kochen mit absolutem Alkohol in HBr und eine Verbindung $C_{10}H_{10}OBr_2$ (Spl. zu Bd. II, S. 852). Bei mehrtägigem Kochen mit Wasser entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_2Br_2$ (?). Mit überschüssigem Anilin entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{16}ONBr$ (s. u.). Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom im Rohr entstehen zwei isomere Dibromanetholdibromide (s. u.). Beim Kochen mit überschüssigem Natriumäthylat entsteht der Aether $CH_3O.C_6H_3Br.C(OC_2H_5):CH.CH_3$ (Spl. zu Bd. II, S. 1111). Mit CrO_3 und Eisessig entsteht Brompropylonbromphenolmethyläther (Hptw. Bd. III, S. 142).

Verbindung $C_{16}H_{16}ONBr = C_6H_5.N:C_3H_5.C_6H_3Br.O.CH_3$. *B.* Beim Auflösen von Bromanetholdibromid in überschüssigem Anilin (H., GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 196). Man fällt die filtrirte Lösung mit HCl. — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 75°. Ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Wird durch CrO_3 tiefschwarz gefärbt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Bromanissäure (Hptw. Bd. II, S. 1536).

Dibromanetholdibromid $C_{10}H_{10}OBr_4 = CH_3.CHBr.CHBr.C_6H_2Br_2.O.CH_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen im Rohr von Bromanetholdibromid (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. Brom entstehen zwei isomere Dibromanetholdibromide (H., G., *J. pr.* [2] **52**, 202).

α-Derivat. Feine Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 113—114°. Viel schwerer löslich als das β-Derivat. Bei der Reduction mit Zinkstaub entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{10}OBr_2$ (Schmelzp.: 76°) (Spl. zu Bd. II, S. 852). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht die Verbindung $C_{16}H_{15}ONBr_2$. Bei der Oxydation mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Brompropylondibromphenolmethyläther (Hptw. Bd. III, S. 142), eine Säure $C_{10}H_8O_4Br_2$ und Dibromanissäure (?).

β-Derivat. Warzen aus Ligroïn. Schmelzp.: 89°.

Verbindung $C_{16}H_{15}ONBr_2 = \begin{matrix} CH_3.CH \\ C_6H_5N \end{matrix} \!\!>\! CH.C_6H_2Br_2.O.CH_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Dibromanetholdibromid mit überschüssigem Anilin (H., G., *J. pr.* [2] **52**, 204). Man fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 82°.

Bromisoanetholdibromid $C_{10}H_{11}OBr_3 = CH_2Br.CHBr.CH_2.C_6H_3Br.O.CH_3$. *B.* Aus Esdragol (Hptw. Bd. II, S. 850) verdünnt mit absolutem Aether und Brom (H., GAAB, *B.* **29**, 344). — Derbe Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 62,4°. Bei der Oxydation mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht $1^2,1^3$,3-Tribrom-1-Propylon(1^1)-Phenol(4)-Methyläther (Hptw. Bd. III, S. 142, Z. 18 v. u.).

Monochloranetholdibromid $C_{10}H_{11}OClBr_2 = C_3H_4ClBr_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Bromiren von Chloranethol (Hptw. Bd. II, S. 852), in CCl_4 gelöst (DARZENS, *C. r.* **124**, 564). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 45°.

S. 761, Z. 25 v. o. statt: „$1^1,1^2$-Dibrompropyl-3-Nitrophenol-4-Methyläther ist zu lesen: „$1^1,1^2$-Dibromäthyl-3-Nitrophenol-4-Methyläther". Die Verbindung ist daher hier zu streichen.

5) ****m-Isopropylphenol*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.OH$ (*S. 762*). *B.* Aus Isooxycuminsäure (Hptw. Bd. II, S. 1582) und conc. Salzsäure bei 190° (JACOBSEN, *B.* **11**, 1062). — Krystalle. Schmelzp.: 26°. Kp: 228° (corr.). In Wasser spurenweise löslich. Die Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ sehr schwach blau; die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

6) ****p-Isopropylphenol*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.OH$ (*S. 762—763*). **p-Isopropylphenoxyacetaldehyd** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH.C_6H_4.O.CH_2.CHO$. Das Semicarbazon $C_{12}H_{17}O_2N_3$ schmilzt bei 127—128°, das Thiosemicarbazon $C_{17}H_{17}ON_3S$ bei 95° (STÖRMER, *A.* **312**, 305).

p-Isopropylphenoxyacetal $C_{15}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH.C_6H_4.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp: 287—288° (uncorr.) (ST., *A.* **312**, 304).

3-Chlorisopropylphenol(4) $C_9H_{11}OCl = (C_3H_7)^1C_6H_3Cl^3(OH)^4$. *B.* Aus Isopropylphenol und SO_2Cl_2 (PERATONER, VITALE, *G.* **28** I, 218). — Kp_{760}: 230—232°.

Methyläther $C_{10}H_{13}OCl = C_3H_7.C_6H_3Cl.O.CH_3$. $Kp_{759,4}$: 246,7—248,7°. Kann zu 3-Chloranissäure (Hpt. Bd. II, S. 1535) oxydirt werden (P., V., *G.* **28** I, 218).

7) ****p-Methyläthylphenol*** $(CH_3)^1(C_2H_5)^4C_6H_3(OH)$ (*S. 763*). *B.* Beim Schmelzen von α- bezw. β-p-Aethyltoluolsulfonsäure (S. 81) mit Kali (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 892).
α-Derivat. Flüssig. Kp: 225,5—226,5° (corr.). D^{15}: 0,9967 (B.).
β-Derivat. Flüssig. Kp: 219,8—220,8° (corr.) (B.).

9) ****1.2,4-Cumenol(5), Pseudocumenol*** $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(OH)^5$ (*S. 763—764*). Kp: 230—231° (AUWERS, MARWEDEL, *B.* **28**, 2902). Mit viel überschüssigem Brom entsteht 2^1,3,6-Tribrompseudocumenol (S. 450).

Pseudocumenoxyacetaldehydhydrat $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2.O.CH_2.CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen des Pseudocumenoxyacetals (s. u.) mit sehr verdünnter Schwefelsäure (STÖRMER, SCHMIDT, *B.* **30**, 1710). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Riecht intensiv nach Citronen.

Pseudocumenoxyacetal $C_{15}H_{24}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pseudocumenol, Chloracetal und Natriumäthylat (ST., SCH., *B.* **30**, 1710). — Gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 290°. D: 0,9886. Giebt bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ in Eisessiglösung o-m'-p-Trimethylcumaron.

Pseudocumenoxyacetaldoxim $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_3C_6H_4.O.CH_2.CH:N.OH$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 110° (ST., SCH., *B.* **30**, 1710).

Pseudocumenoxypropionacetal $C_{16}H_{26}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2.O.CH(CH_3).CH(O.C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{16}: 159—160° (ST., *A.* **312**, 306).

Tripseudocumenol-O-Phosphin $C_{27}H_{33}O_3P = [(CH_3)_3C_6H_2.O]_3P$. Dicke Flüssigkeit. Kp_{16}: 270—274°. D^{17}: 1,097 (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1052). Beim Erhitzen mit CH_3J entsteht eine dickflüssige Phosphoniumverbindung.

Carbanilsäure-Pseudocumenolester $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2.O.CO.NH.C_6H_5$. Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 110—111° (AUWERS, *B.* **32**, 19).

α-Pseudocumenoxypropionsäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2.O.CH(CH_3).CO_2H$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform (BISCHOFF, *B.* **33**, 1274).

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{20}: 147—149° (B., *B.* **33**, 1274).

Methylphosphinsäuredipseudocumenolester $C_{19}H_{25}O_3P = CH_3.PO[O.C_6H_2(CH_3)_3]_2$. Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 79—90° (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1053).

***6-Brompseudocumenol** $C_9H_{11}OBr = (CH_3)_3^{1,2,4}C_6HBr^6(OH)^5$ (*S. 763*). *B.* Aus 2^1,6-Dibrompseudocumenol (s. u.) durch Reduction mittels Zink und starker Salzsäure (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 121).

Dibrompseudocumenol** $C_9H_{10}OBr_2$ (*S. 763*). a) ****3,6-Dibrompseudocumenol $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6Br_2^{3,6}(OH)^5$ (*S. 763*). *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer mit Zink und conc. Bromwasserstoffsäure versetzten ätherischen Lösung von Tribrompseudocumenol (S. 450) (A., MARWEDEL, *B.* **28**, 2922). — Nadeln aus Eisessig + Wasser. Einwirkung von Salpetersäure: ZINCKE, *J. pr.* [2] **56**, 157.

Acetat $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_3^{1,2,4}C_6Br_2^{3,6}(O.CO.CH_3)^5$. *B.* Aus Dibrompseudocumenol durch Acetanhydrid (A., TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3302). Durch Reduction des Acetats vom 2^1,3,6-Tribrompseudocumenol (S. 451) in Eisessig mit Zinkstaub (A., T., W.). — Blättchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 80,5—81°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

b) ***1^1,6-Dibrompseudocumenol, o-Brom-m-Oxypseudocumylbromid*** $(CH_2Br)^1(CH_3)_2^{2,4}C_6HBr^6(OH)^5$. *B.* Aus m-Oxypseudocumylalkohol in essigsaurer Lösung und 1 Mol. Gew. Brom, in Eisessig gelöst (A., MAAS, *B.* **32**, 3474). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn und Petroleumäther. Zersetzt sich mit verdünntem wässerigen Alkali unter Braunfärbung und tauscht das Bromatom der Seitenkette erst beim Kochen mit Alkoholen, wässerigem Aceton und Natriumacetat aus.

c) ***2^1,6-Dibrompseudocumenol*** $(CH_3)_2^{1,4}(CH_2Br)^2C_6HBr^6(OH)^5$. Zur Constitution vgl.: A., *B.* **34**, 4256. *B.* Aus dem p-Oxypseudocumylalkohol (10 g in 60 ccm Chloroform suspendirt) mittels Brom (10,5 g in 32 ccm Chloroform) in kleinen Portionen unter Eiskühlung neben einem in kaltem Aether unlöslichen, hochschmelzenden Nebenproduct (A., *B.* **30**, 753; A., ERCKLENTZ, *A.* **302**, 119). — Nadeln aus Eisessig. An der Luft allmählich, bei höherer Temperatur rasch porzellanartig werdend. Schmelzp.: 81°. Im Allgemeinen leicht löslich, schwer löslich in kaltem Eisessig und kaltem Ligroïn, unlöslich in Wasser. Geht mit kalten Alkoholen oder Basen unter Abspaltung von HBr in alkalilösliche Derivate über. Liefert mit Brom 2^1,3,6-Tribrompseudocumenol (S. 450),

durch Reduction das 6-Brompseudocumenol (S. 449), durch wässerige Acetonlösung den Aether des Monobrom-p-Oxypseudocumylalkohols.

Acetylverbindung $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6HBr(O.C_2H_3O)$. *B.* Aus 2^1,6-Dibrompseudocumenol durch Kochen (ca. 1 Stunde) mit Essigsäureanhydrid (1,5-fache Menge) (A., *B.* **30**, 750; A., E., *A.* **302**, 128). — Nädelchen aus heissem Ligroïn. Schmelzp.: 92—93°. Schwer löslich in Ligroïn, Petroleumäther, Alkohol und Eisessig in der Kälte, sonst leicht in organischen Mitteln.

Isobutyrylverbindung $C_{13}H_{16}O_2Br_2 = (CH_3)_2(CH_2Br)C_6HBr.O.C_4H_7O$. *B.* Aus 2^1,6-Dibrompseudocumenol durch Erhitzen (135°; 4 Stunden) mit Isobuttersäureanhydrid und Eingiessen in Wasser (A., *B.* **30**, 750; A., E., *A.* **302**, 129). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 91°.

d) ***4^1,6-Dibrompseudocumenol*** $(CH_3)_2{}^{1,2}(CH_2Br)^4C_6HBr^6(OH)^5$. *B.* Aus dem o-Oxypseudocumylalkohol (5 g in 40 ccm Eisessig) durch Zutropfenlassen einer Mischung von 2 ccm Brom und 8 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen (A., Rovaart, *A.* **302**, 106). — Nadeln aus niedrig siedendem Petroleumäther. Schmelzp.: 66—67°. Leicht löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Alkalien. Geht durch Alkohol in eine alkalilösliche Substanz über.

Tribrompseudocumenol $C_9H_9OBr_3$. a) ***1^1,3,6-Tribrompseudocumenol, Alkalilösliches Tribrompseudocumenol, Dibrom-m-Oxypseudocumylbromid*** $(CH_2Br)^1(CH_3)_2{}^{2,4}C_6Br_2{}^{3,6}(OH)^5$. *B.* Aus dem Diacetat des Dibrom-m-Oxypseudocumylalkohols (Spl. zu Bd. II, S. 1111) in essigsaurer Lösung und HBr bei Wasserbadtemperatur (Auwers, Maas, *B.* **32**, 22, 3447, 3469). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, Ligroïn und Petroleumäther, mässig in kaltem Alkohol. Löst sich in verdünntem, wässerig-alkoholischem Alkali, zersetzt sich jedoch alsbald damit. Giebt bei der Reduction in ätherischer Lösung mit Zink und HCl 3,6-Dibrompseudocumenol (S. 449), ebenso wie bei Einwirkung von Zinkstaub in essigsaurer Lösung. Durch Einwirkung von wässerigem Aceton entsteht Dibrom-m-Oxypseudopseudocumylalkohol, durch Kochen mit Alkoholen die Aether desselben.

Acetat $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = (CH_2Br)^1(CH_3)_2{}^{2,4}C_6Br_2{}^{3,6}(O.C_2H_3O)^5$. *B.* Beim Kochen des Dibrom-m-Oxypseudocumylbromids mit Acetanhydrid (A., M., *B.* **32**, 22, 3469). Aus der Diacetylverbindung des Dibrom-m-Oxypseudocumylalkohols (Spl. zu Bd. II, S. 1111) in Eisessig und HBr in der Kälte (A., M.). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn und Petroleumäther.

b) ***2^1,3,6-Tribrompseudocumenol, Alkaliunlösliches Tribrompseudocumenol, Dibrompseudocumenolbromid, Dibrom-p-Oxypseudocumylbromid*** $(CH_2Br)^2(CH_3)_2{}^{1,4}C_6Br_2{}^{3,6}(OH)^5$. Zur Constitution vgl.: A., *B.* **30**, 744; **32**, 2985; **34**, 4256. *B.* Entsteht neben Tetramethyltetrabromdioxystilben und der Verbindung $C_{11}H_{13}O_2Br$ (s. u.) bei schnellem Eintragen eines Gemisches aus 8 ccm Brom und 2 ccm Eisessig in je 2 g mit 1 ccm Eisessig angefeuchtetes Pseudocumenol (A., *B.* **28**, 2888; A., Marwedel, *B.* **28**, 2902). Das erstarrte Product wird 7—10 Minuten auf 100° erwärmt, auf Thon getrocknet und erst mit wenig Eisessig, dann mit wenig Ligroïn gewaschen und dann aus Ligroïn umkrystallisirt; oder man krystallisirt je 10 g des Rohproductes in der Hitze aus je 20 ccm einer gesättigten Lösung von Eisessig in Ligroïn um. — Aus 2^1,6-Dibrompseudocumenol (S. 449) durch Einwirkung von Brom (A., *B.* **30**, 754; A., Ecklentz, *A.* **302**, 120). — Aus Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohol (Spl. zu Bd. II, S. 1111) oder einem seiner Alkyläther, Alkohol und HBr-Gas (A., Baum, **29**, 2340). — Aus Dibrom-p-Oxypseudocumylacetat (Spl. zu Bd. II, S. 1111), gelöst in heissem Eisessig, und HBr-Gas (A., Hof, *B.* **29**, 1119). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Eisessig und Ligroïn. Unlöslich in Alkalien. Scheidet aus KJ in essigsaurer Lösung Jod nicht ab (A., *A.* **301**, 326). Heisses Wasser erzeugt Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohol; beim Kochen mit Zink und Eisessig entstehen dessen Essigsäureester, 3,6-Dibrompseudocumenol (S. 449) und ein bei 270—272° schmelzender Körper. Mit Na_2S entsteht Dibrom-p-Oxypseudocumylsulfid (Spl. zu Bd. II, S. 1111) (A., B.). Feuchtes Ag_2O erzeugt Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohol. Beim Zusammenbringen der benzolischen Lösung mit Fluorsilber entsteht der Aether des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols $[HO.C_6(CH_3)_2Br_2.CH_2—]_2O$ (Spl. zu Bd. II, S. 1111) (Stephani, *B.* **34**, 4288). Mit $AgNO_2$ entsteht 3,6-Dibrom-2^1-Nitropseudocumenol (S. 452). Durch Erhitzen mit Salpetersäure entsteht ein Oxykörper $C_9H_9O_2Br_3$ (S. 453) (A., Ebner, *B.* **32**, 3440, 3454). Mit NH_3 entstehen 2^1-Amino-3,6-Dibrompseudocumenol (S. 454) bezw. Tris-Dibromoxypseudocumylamin (S. 456). Mit Methylamin entsteht Methyl-Bisdibromoxypseudocumylamin (S. 455), mit Diäthylamin 2'-Diäthylamino-3,6-Dibrompseudocumenol (S. 454). Mit Triäthylamin entsteht die Verbindung $(C_9H_8OBr_2)_2$ (S. 451). Mit Soda entstehen dieselbe Verbindung und Tetramethyltetrabromdioxystilben (Spl. zu Bd. II, S. 999). Anilin erzeugt Anilinodibrompseudocumenol (S. 454); Ein-

wirkungsproduct von Dimethylanilin s. S. 455, von Pyridin: Hptw. Bd. IV, S. 115. Verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Chinolin. Beim Kochen mit Holzgeist entsteht Dibrom-p-Oxypseudocumyl-Methyläther (Spl. zu Bd. II, S. 1111). Beim Kochen mit Eisessig und Wasser entstehen Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohol, dessen Aether und Essigsäureester (A., AVERY, *B.* **28**, 2919); beim Kochen mit Natriumacetat in Eisessig entsteht dessen Essigsäureester (A., MARWEDEL, *B.* **28**, 2919). Wird von Essigsäureanhydrid (vgl. auch STEPHANI, *B.* **34**, 4288) beim Kochen in das Acetat (s. u.) übergeführt. Führt man zwei verschiedene Säurereste auf zwei Wegen ein, indem man das eine Mal durch Erhitzen mit dem Anhydrid $(RO)_2O$ zuerst ein H-Atom durch R, dann durch Einwirkung des Silbersalzes $R^1.OAg$ ein Brom durch OR^1 ersetzt, das zweite Mal in umgekehrter Reihenfolge verfährt, so erhält man zwei verschiedene Derivate. Mit Rhodankalium in Acetonlösung setzt sich das Tribrompseudocumenol zu Dibrom-p-Oxypseudocumylrhodanid (Spl. zu Bd. II, S. 1111) um (A., SCHUMANN, *B.* **34**, 4276).

Verbindung $C_{11}H_{13}O_2Br$. *B.* Findet sich nach der Bromirung des Pseudocumenols in den Mutterlaugen von Dibrompseudocumenolbromid (s. o.) (A., HOF, *B.* **29**, 1119). — Nadeln aus Chloroform + wenig Alkohol. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Aether, Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Alkalien. Wird beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge nicht verändert.

Verbindung $C_9H_{10}O_2Br_2$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen eines innigen Gemenges aus Dibrompseudocumenolbromid, überschüssigem Ag_2O und wenig Wasser (A., H., *B.* **29**, 1116). — Amorphes Pulver aus Benzol. Schmelzp.: 240—245°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn; spielend leicht löslich in Alkalien.

Verbindung $(C_9H_8OBr_2)_2$?. *B.* Durch Vermischen von Dibrompseudocumenolbromid mit Triäthylamin in Benzol (A., H., *B.* **29**, 1115). Entsteht neben Tetramethyltetrabromdioxystilben aus Dibrompseudocumenolbromid und Soda (A., H.). — Dunkelbraune Nadeln (aus Anilin). Schmilzt gegen 230°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge.

Acetat des $2^1,3,6$-Tribrompseudocumenols $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = (CH_2Br)^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(O.CO.CH_3)^5$. *B.* Neben einem in Eisessig leichter löslichen Körper (Schmelzp. unscharf über 100°) durch Kochen (5 Stunden) des $2^1,3,6$-Tribrompseudocumenols (20 g) mit Essigsäureanhydrid (25 ccm) (A., *B.* **30**, 745; A., SHELDON, *A.* **301**, 268). Aus der Acetylverbindung des Dibrom-p-Oxypseudocumylmethyläthers (Spl. zu Bd. II, S. 1111) durch HBr (A., TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3302). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, mässig in Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird beim andauernden Kochen mit Alkohol allmählich, beim Erhitzen mit absolutem Alkohol (100°; 12 Stunden; Rohr) rascher in den Aethyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols und die Acetylverbindung dieses Aethyläthers verwandelt (A., SH., *A.* **301**, 268). Durch alkoholisches Natron (2 oder mehr Mol.-Gew.) entsteht schon bei gelinder Wärme der Aethyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols, durch Natriumalkoholat (äquimolekulare Menge) der Dibrom-p-Acetoxypseudocumyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumyläthyläthers $C_{22}H_{24}O_4Br_4$ (s. Spl. zu Bd. II, S. 1111) (A., SH.; A., T., W., *B.* **32**, 3317). Mit $AgNO_2$ entsteht das Acetat des Dibrom-p-Oxy-p-Xylylnitromethans (S. 453), mit $AgNO_3$ der Salpetersäureester des Dibrom-p-Acetoxypseudocumylalkohols (Spl. zu Bd. II, S. 1111) (A., SCHUMANN, *B.* **34**, 4267). Wird von Natriumacetat bei längerem Kochen in essigsaurer Lösung in die Diacetylverbindung des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols übergeführt (A., *B.* **30**, 745). Bei der Behandlung mit Silberacetat in Benzollösung entsteht die gleiche Verbindung (A., SH.). Durch Umsetzen mit Cyankalium entsteht das Acetat des Dibrom-p-Oxypseudocumylcyanids neben dem acetylirten Dibrom-p-Oxypseudocumyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylcyanids (Spl. zu Bd. II, S. 1583). Mit Anilin entsteht beim Kochen in Benzollösung das O-Acetylderivat des 2′-Anilino-3,6-Dibrompseudocumenols (S. 454) (A., SH.).

Isobutyrat $C_{13}H_{15}O_2Br_3 = (CH_2Br)^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}[O.CO.CH(CH_3)_2]^5$. *B.* Aus dem $2^1,3,6$-Tribrompseudocumenol durch Erhitzen (145°) mit Isobuttersäureanhydrid (A., SH., *A.* **301**, 280). — Nadeln aus Petroleumäther vom Kp: 35—70°. Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in organischen Mitteln, mit Ausnahme von Petroleumäther.

Carbanilsäureester des $2^1,3,6$-Tribrompseudocumenols $C_{16}H_{14}O_2NBr_3 = (CH_2Br)^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(O.CO.NH.C_6H_5)^5$. *B.* Aus Dibrompseudocumenolbromid und Phenylisocyanat in Benzol bei 100° (A., T., W., *B.* **32**, 3309). — Weisses Pulver (aus heissem Eisessig). Schmelzp.: 225—230°. Schwer löslich in Ligroïn, mässig in Aether.

$1^1,2^1,3,6$-Tetrabrompseudocumenol, Dibrom-p-Oxypseudocumylen-o-bromid $C_9H_8OBr_4 = (CH_2Br)_2^{1,2}(CH_3)^4C_6Br_2^{3,6}(OH)^5$. *B.* Aus dem Monomethyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylen-o-glykols (Spl. zu Bd. II, S. 1113) in Eisessiglösung und HBr bei

Wasserbadtemperatur (A., EBNER, *B.* **32**, 3462). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 151—152°. Leicht löslich in Benzol, mässig in Eisessig, schwer in Ligroïn, unlöslich in wässerigem Alkali. Bei der Einwirkung von Methylalkohol wird zunächst das zum Hydroxyl paraständige Bromatom, dann das metaständige gegen $O.CH_3$ ausgetauscht.

Acetat $C_{11}H_{10}O_2Br_4 = (CH_2Br)_2^{1,2}(CH_3)^4C_6Br_2^{3,6}(O.CO.CH_3)^5$. *B.* Aus Dibrom-p-Oxypseudocumylen-o-bromid und Acetanhydrid beim Kochen (A., E., *B.* **32**, 3462). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 132—133°.

2¹-Chlor-6-Brompseudocumenol $C_9H_{10}OClBr = (CH_3)_2^{1,4}(CH_2Cl)^2C_6HBr^6(OH)^5$. *B.* Aus dem Monobrom-p-Oxypseudocumylacetat (Spl. zu Bd. II, S. 1111), gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Methylalkohol, durch Einleiten von trockener Salzsäure unter Eiskühlung (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 125). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 73° bis 74°. Unlöslich in Alkalien.

2¹-Chlor-3,6-Dibrompseudocumenol, Dibrom-p-Oxypseudocumylchlorid $C_9H_9OClBr_2 = (CH_2Cl)^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(OH)^5$. *B.* Aus Dibrom-p-Oxypseudocumylacetat und HCl (A., HOF, *B.* **29**, 1118). Beim Einleiten von HCl-Gas in mit 5 Thln. Holzgeist übergossenen Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohol oder einen seiner Alkyläther (A., BAUM, *B.* **29**, 2340). Aus der Acetylverbindung des Dibrom-p-Oxypseudocumylmethyläthers durch HCl in Eisessig in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 100° (A., TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3302). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 110—111°. NH_3 erzeugt Trisdibromoxypseudocumylamin (S. 456).

Acetat $C_{11}H_{11}O_2ClBr_2 = (CH_2Cl)^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(O.CO.CH_3)^5$. Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 150—150,5°. Schwer löslich in Alkohol, Ligroïn und kaltem Eisessig, leicht in Benzol (A., T., W., *B.* **32**, 3302).

2'-Jod-3,6-Dibrompseudocumenol, Dibrompseudocumenoljodid $C_9H_9OBr_2J = (CH_2J)^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(OH)^5$. *B.* Beim Einleiten von HJ-Gas in die heisse Lösung des Dibrom-p-Oxypseudocumylacetats in Eisessig (AUWERS, HOF, *B.* **29**, 1118). — Nadeln. Schmelzp.: 134—136°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Eisessig und Ligroïn, unlöslich in Alkalien.

Acetat $C_{11}H_{11}O_2Br_2J = (CH_2J)^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(O.CO.CH_3)^5$. *B.* Aus acetylirtem Dibrom-p-Oxypseudocumylmethyläther bezw. dem Diacetat des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols in Eisessig und HJ-Gas bei gewöhnlicher Temperatur (A., TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3303). — Weisse Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 174—175°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Ligroïn, leicht in Benzol. Geht beim Behandeln mit Ag_2O in acetonisch-wässeriger Lösung in das Monoacetat des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols, beim Kochen mit Ag_2O in benzolischer Lösung dagegen in das Diacetat des Tetrabrom-p-Dioxydipseudocumyläthers (Schmelzp.: 216°) über.

***6-Nitropseudocumenol** $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_3^{1,2,4}C_6H(NO_2)^6(OH)^5$ (*die im Hptw. Bd. II, S. 763, Z. 22 v. u. als 3-Nitropseudocumenol aufgeführte Verbindung*). Zur Constitution vgl.: AUWERS, *B.* **29**, 1106. *B.* {Das Nitrat .... rauchende} oder conc. {Salpetersäure (A., *B.* **17**, 2979}; *B.* **29**, 1105). Man verreibt das Nitrat mit 10 Thln. $(NH_4)_2S$ (A., *B.* **29**, 1107).

*Nitrat $C_9H_{10}O_5N_2$ (*S. 763, Z. 13 v. u.*). Zur Constitution vgl.: A., *B.* **29**, 1106. Schmelzp.: 81,5°. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht 3,6-Dinitropseudocumenol (Hptw. Bd. II, S. 763, Z. 4 v. u.).

3,6-Dibrom-2¹-Nitropseudocumenol, Dibrom-p-Oxy-p-xylylnitromethan $C_9H_9O_3NBr_2 = (CH_3)_2^{1,4}(NO_2.CH_2)^2C_6Br_2^{3,6}(OH)^5$. Zur Constitution s.: A., *B.* **34**, 4256. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 g Dibrompseudocumenolbromid (S. 450), gelöst in Benzol, mit 0,5 g $AgNO_2$ (A., *B.* **29**, 1108). — *Darst.* Man verreibt die gepulverte Acetylverbindung (S. 453) mit einer 9%igen methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat, bis nahezu alles gelöst ist, verdünnt dann mit viel Wasser und filtrirt in gekühlte, verdünnte Essigsäure oder Salzsäure; im ersteren Falle wird die stabile, im letzteren die labile Modification erhalten (A., SCHUMANN, *B.* **34**, 4268).

a) Stabile Modification $HO.C_6(CH_3)_2Br_2.CH_2.NO_2$. Tafeln von rhombischer Form. Schmelzp.: 135° (unter Zersetzung). Wird von wasserhaltigem Methylalkohol langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen in Dibrom-p-Oxypseudocumylmethyläther (Spl. zu Bd. II, S. 1111) verwandelt. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht Dibrom-p-Acetoxy-p-Xylylnitromethan (s. u.). Eisessig und verdünnte Essigsäure sind bis 60° ohne Einwirkung, bei höherer Temperatur erfolgt langsame Zersetzung unter Entwickelung von Stickoxyden. Bromwasserstoff greift in der Kälte nicht an, bei Wasserbadtemperatur entsteht Dibrompseudocumenolbromid. In methylalkoholischem Natriummethylat kann die Verbindung ohne Zersetzung gelöst werden. Bei längerem Stehen mit wässerigem Alkali entsteht Tetramethyltetrabromdioxystilben (Spl. zu Bd. II, S. 999).

b) Labile Modification $HO.C_6(CH_3)_2Br_2.CH:NO_2H$ bezw. $HO.C_6(CH_3)_2Br_2.CH-N.OH$ (mit O-Brücke zwischen CH und N). Weisse Nadeln (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: gegen 110°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton, ziemlich in kaltem Essigester, schwer in Benzol, Chloroform, Ligroïn und Aether. Giebt mit $FeCl_3$ Rothfärbung. Lagert sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder in Berührung mit Lösungsmitteln in die stabile Modification um. Löst sich in wässerigen Alkalien und in Sodalösung. Bei längerer Einwirkung wässeriger Alkalien entsteht Tetramethyltetrabromdioxystilben. In alkoholischem Natriummethylat ist die Verbindung ohne Veränderung löslich.

Acetat des Dibrom-p-Oxy-p-xylylnitromethans $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = (CH_3)_2^{1,4}(NO_2.CH_2)^2C_6Br_2^{3,6}(O.CO.CH_3)^5$. *B.* Aus dem Acetat des 2^1,3,6-Tribrompseudocumenols (S. 451) und $AgNO_2$ in Acetonlösung auf dem Wasserbade (A., S., *B.* **34**, 4268). — Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Ziemlich löslich in Benzol, Xylol und Eisessig, sonst schwer löslich. Beim Digeriren mit Natriummethylat entsteht Dibrom-p-Oxypseudocumylmethyläther (Spl. zu Bd. II, S. 1111).

Alkaliunlösliches Dibromnitropseudocumenol vom Schmelzp.: 102—103° $C_9N_9O_3NBr_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 3,6 Dibrompseudocumenol (S. 449) in eiskalte, conc., reine Salpetersäure (A., Marwedel, Senter, *B.* **29**, 1107). Man lässt 1 Stunde stehen. — Tafeln oder rhombische Blättchen aus Aether + Ligroïn. Schmelzp.: 102—103° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Ligroïn, unlöslich in Alkali. Verwandelt sich, in indifferenten Mitteln über 100° erhitzt, in den Körper $C_9H_{10}O_2Br_2$ (s. u.), welcher auch direct aus Dibrompseudocumenol durch Oxydation mit HNO_3 entsteht (A., *B.* **30**, 747).

Verbindung $C_9H_{10}O_2Br_2$ („Oxykörper" aus Dibrompseudocumenol), **Dibrom-2,4,5-Trimethylchinol** $= \frac{CH_3}{HO}{>}C{<}\frac{C(CH_3):CBr}{CBr:C(CH_3)}{>}CO$. *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf 3,6-Dibrompseudocumenol (S. 449) (Zincke, *B.* **28**, 3125). Aus dem alkaliunlöslichen Dibromnitropseudocumenol vom Schmelzp.: 102—103° (s. o.) durch Kochen in Eisessiglösung (A., *B.* **30**, 747, 757). — Schmelzp.: 161—162° (Z.); 158—159° (A.). Durch Einwirkung von Salzsäuregas und etwas Chlorzink in essigsaurer Lösung, sowie durch Erwärmen mit PCl_5 entsteht 2^1-Chlor-3,6-Dibrompseudocumenol (S. 452). Durch Einwirkung von HBr in Essigsäure oder durch Einwirkung von PBr_5 oder von Zink und Salzsäure entsteht Dibrompseudocumenol (A., Rapp, *A.* **302**, 169). Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht die Diacetylverbindung des Dibrom-m-Oxypseudocumylalkohols (Spl. zu Bd. II, S. 1111) (A., Maas, *B.* **32**, 3446, 3468).

Monoacetylderivat $C_{11}H_{12}O_3Br_2$. *B.* Durch Kochen (6—7 Stunden lang) des Oxykörpers (5 g) mit Essigsäureanhydrid und Eingiessen der Masse in Wasser (A., R., *A.* **302**, 167). — Nadeln aus einem Gemisch von viel Ligroïn und wenig Benzol. Schmelzp.: 95° bis 96°. Leicht löslich, ausgenommen in Ligroïn, Petroleumäther und Wasser, löst sich beim Kochen in wässerigen Alkalien allmählich unter Gelbfärbung. Wird beim Erwärmen mit alkoholischem Kali tiefroth.

Verbindung $C_9H_9O_2Br_3$ („Oxykörper" aus Dibrompseudocumenolbromid) $= \frac{CH_2Br}{HO}{>}C{<}\frac{C(CH_3):CBr}{CBr:C(CH_3)}{>}CO(?)$. *B.* Aus Dibrompseudocumenolbromid (S. 450) (10 g) beim Kochen (2—3 Minuten) mit einer Mischung von conc. Salpetersäure (10 ccm) und Eisessig (5 ccm) (A., Ebner, *B.* **32**, 3454). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn und Petroleumäther, unlöslich in wässerigem Alkali. Wird von 1 Mol.-Gew. Alkali in wässerig-methylalkoholischer Lösung, sowie von Ag_2O in siedender Benzollösung in das Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ (s. u.) umgewandelt. Ueberschüssiges Alkali in alkoholischer Lösung erzeugt die Monalkyläther des 1-Methyl-2,5-Dibrom-3,4-Bisoxymethylphenols(6) (s. Spl. zu Bd. II, S. 1113), welche die Alkylgruppe in der Oxymethylgruppe der Stellung 4 enthalten. Wird weder von Methylalkohol bei 170° noch, in Benzol gelöst, von Anilin bei Wasserbadtemperatur angegriffen. Auf eine essigsaure Lösung wirkt HBr erst bei 100° ein. Zinkstaub und Eisessig reduciren zum 3,6-Dibrompseudocumenol (S. 449). Beim Kochen mit Acetanhydrid (unter Zusatz von Natriumacetat) entsteht die Diacetylverbindung des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols (Schmelzp.: 106°) (Spl. zu Bd. II, S. 1111), durch Einwirkung von Acetylbromid bei 100° das Acetat des 2^1,3,6-Tribrompseudocumenols (S. 451).

Acetylderivat $C_{11}H_{11}O_3Br_3$. *B.* Aus dem Oxykörper (3 g) und Acetylchlorid (20 ccm) bei Wasserbadtemperatur (A., E., *B.* **32**, 3456). — Krystalle aus Methylalkohol). Schmelzpunkt: 118—119°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Ligroïn und Methylalkohol. Wird von wässerigem Alkali in der Kälte nicht angegriffen, ebensowenig von kochendem Methylalkohol. Liefert bei der Reduction mittels Zinkstaub und Eisessig Dibrompseudo-

cumenol, beim Kochen mit Acetanhydrid das Diacetat des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols. Beim Einleiten von HBr in die siedende, essigsaure Lösung entsteht das alkaliunlösliche Tribrompseudocumenol (S. 450).

Verbindung $C_9H_8O_2Br_2$ („Oxyd") = $\begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ O \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} C(CH_3):CBr \\ CBr:C(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! CO$? *B.* Durch Behandlung des Oxykörpers $C_9H_9O_2Br_3$ aus Pseudocumenoltribromid mit Natronlauge (bis zur alkalischen Reaction) in methylalkoholisch-wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Bei mehrtägigem Kochen des Oxykörpers in benzolischer Lösung mit Ag-Acetat (A., E., *B.* **32**, 3456). — Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 109—110,5°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn, unlöslich in wässerigem Alkali. Addirt 1 Mol.-Gew. Acetylbromid zu einer Verbindung $C_{11}H_{11}O_3Br_3$, welche isomer mit der Acetylverbindung des Oxykörpers $C_9H_9O_2Br_3$ (s. S. 453) ist.

Acetylchloridadditionsproduct (des Oxyds $C_9H_8O_2Br_2$) $C_{11}H_{11}O_3ClBr_2$. *B.* Aus dem Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ und Acetylchlorid bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° (A., E., *B.* **32**, 3458). — Nädelchen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 96—98°. Schwer löslich in Petroleumäther.

Acetylbromidadditionsproduct $C_{11}H_{11}O_3Br_3$. *B.* Aus dem Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ (5 g) und frisch destillirtem Acetylbromid (10 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur (A., E., *B.* **32**, 3457). — Blättchen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Ligroïn, schwer in Methylalkohol und Petroleumäther. Liefert beim Kochen mit Natriumacetat in heisser, essigsaurer Lösung, sowie bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig eine Diacetylverbindung $C_{13}H_{14}O_5Br_2$ (s. u.).

Diacetylverbindung aus dem Acetylbromidadditionsproduct $C_{13}H_{14}O_5Br$. *B.* Aus dem Additionsproduct $C_{11}H_{11}O_3Br_3$ (s. o.) des Oxyds $C_9H_8O_2Br_2$ mit Acetylbromid beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat oder Zinkstaub (A., E., *B.* **32**, 3458). — Blättchen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2¹-Anilino-6-Brompseudocumenol, Monobrom-p-Oxypseudocumylanilin $C_{15}H_{16}ONBr = (C_6H_5.NH.CH_2)^2(CH_3)_2^{1,4}C_6HBr^6(OH)^5$. *B.* Aus 2¹,6-Dibrompseudocumenol (S. 449) (2 g in 3 ccm kaltem Benzol) mittels Anilin (0,9 g in 2 ccm Benzol) (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 121). — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in kalten, organischen Mitteln, mit Ausnahme von Petroleumäther. Löslich in wässerigen Alkalien.

2¹-Amino-3,6-Dibrompseudocumenol $C_9H_{11}ONBr_2 = (NH_2.CH_2)^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(OH)^5$. *B.* Bei stundenlangem Einleiten von trockenem NH_3-Gas in die Lösung von Dibrompseudocumenolbromid (S. 450) in Benzol (A., HOF, *B.* **29**, 1111). — Prismen aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig entsteht Tetramethyltetrabromdioxystilben (Spl. zu Bd. II, S. 999). Beim Versetzen der Lösung in Essigsäure mit Wasser fällt Dibrom-p-Oxypseudocumylacetat (Spl. zu Bd. II, S. 1111) aus. — $C_9H_{11}ONBr_2.HBr$. Nadeln aus HBr-haltigem Eisessig. Schmelzp.: gegen 159—161°.

2¹-Diäthylamino-3,6-Dibrompseudocumenol $C_{13}H_{19}ONBr_2 = [(C_2H_5)_2N.CH_2]^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(OH)^5$. *B.* Beim Vermischen der Benzollösungen von Dibrompseudocumenolbromid und Diäthylamin ((Spl. Bd. I, S. 602) (A., H.). — Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 87°. Zerfällt bei kurzem Kochen mit Natronlauge in Diäthylamin und Tetramethyltetrabromdioxystilben (Spl. zu Bd. II, S. 999). — $C_{13}H_{19}ONBr_2.HBr$. Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 182°.

2¹-Anilino-3,6-Dibrompseudocumenol $C_{15}H_{15}ONBr_2 = (C_6H_5.NH.CH_2)^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(OH)^5$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 1 Mol.-Gew. Dibrompseudocumenolbromid (S. 450), gelöst in Benzol, und 2 Mol.-Gew. Anilin (A., MARWEDEL, *B.* **28**, 2905). — Rhombenförmige Krystalle aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 134—134,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn, mässig in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Aether, löslich in Alkalien. Verbindet sich nicht mit CH_3J. — **Hydrochlorid.** Schmelzp.: 205°. — $C_{15}H_{15}ONBr_2.HBr + H_2O$. Mikroskopische Nädelchen. Schmelzp.: 200°. — $C_{15}H_{15}ONBr_2.HJ$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 182° (A., SENTER, HOF, *B.* **29**, 1127).

N-Acetylderivat $C_{17}H_{17}O_2NBr_2 = [C_6H_5.N(C_2H_3O).CH_2]^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(OH)^5$. *B.* Beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid (A., M., *B.* **28**, 2907). — Prismen aus heissem Benzol. Schmelzp.: 223—225°. Mässig löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer in Benzol.

O-Acetylderivat $C_{17}H_{17}O_2NBr_2 = (C_6H_5.NH.CH_2)^2(CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(O.CO.CH_3)^5$. *B.* Aus dem Acetat des 2¹,3,6-Tribrompseudocumenols (S. 451) durch Kochen (einige Stunden) mit Anilin (2 Mol.-Gew.) in Benzollösung (A., SHELDON, *A.* **301**, 271). — Krystalle von oktaëdrischem Habitus aus Ligroïn. Schmelzp.: 120°. Schwer löslich

in Petroleumäther, mässig in Ligroïn und Alkohol, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

2¹-Methylphenylamino-3,6-Dibrompseudocumenol $C_{16}H_{17}ONBr_2 = [C_6H_5(CH_3)N.CH_2]^2(CH_3)_2{}^{1,4}C_6Br_2{}^{3,6}(OH)^5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei allmählichem Eintröpfeln, unter Umrühren, von verdünnter Salzsäure in, mit Methylanilin (S. 145) zu einem Brei angerührtes, Dibrompseudocumenolbromid (S. 450) (A., SENTER, *B.* **29**, 1121). — Nädelchen aus heissem Ligroïn. Schmelzp.: 99°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton, leicht in heissem Ligroïn und Alkohol. Zerfällt beim Kochen, wie auch bei längerem Stehen mit verd. Natronlauge in Methylanilin und Tetramethyltetrabromdioxstilben (Spl. zu Bd. II, S. 999). — $C_{16}H_{17}ONBr_2.HBr$. Pulver. Entwickelt gegen 60° Bromwasserstoff.

Verbindung $C_{17}H_{19}ONBr_2$ (Dimethylanilinderivat des Tribrompseudocumenols) $= OH.C_6Br_2(CH_3)_2.CH:N(CH_3)_2.C_6H_5$? *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Vermischen der Lösungen von 1 Mol.-Gew. Dibrompseudocumenolbromid (S. 450) und 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin (S. 148) in Benzol (A., AVERY, *B.* **28**, 2910). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Ligroïn Essigester und Alkalien. — Hydrochlorid. Schmelzp.: 216—220°. — $C_{17}H_{19}ONBr_2.HBr$. Blätter aus Eisessig. Schmelzp.: 226—230° (langsam erhitzt), 234—236° (rasch erhitzt). Unlöslich in Chloroform und Essigester, sehr wenig löslich in Aether und Benzol, leicht in heissem Eisessig. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Nitrat. Schmelzp.: 200°.

Jodmethylat $C_{17}H_{19}ONBr_2.CH_3J$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Dimethylanilinderivates $C_{17}H_{19}ONBr_2$ (s. o.) mit überschüssigem CH_3J und Benzol (A., SENTER, *B.* **29**, 1124). — Blättchen aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzp.: 190—191°. Unlöslich in Benzol und Aether, leicht löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig, sehr leicht in Alkohol. — Beim Kochen mit Natronlauge oder bei mehrtägigem Stehen mit feuchtem Ag_2O (A., S.) entsteht die Base $C_9H_8OBr_2.N(CH_3)_2(C_6H_5)(CH_3)OH + 3H_2O$ [Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 203—204° (langsam erhitzt), 205—207° (rasch erhitzt). Unlöslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Essigester und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Eisessig und Alkohol].

Bromäthylat $C_{17}H_{19}ONBr_2.C_2H_5Br$. Feine, hellbräunliche Nädelchen. Schmelzp.: 189—192° unter Gasentwickelung (A., S., *B.* **29**, 1125). Unlöslich in Benzol und Ligroïn, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Eisessig, Chloroform und heissem Wasser. Mit Natronlauge entsteht die freie Base [Schmelzp.: 153—154°].

Carbanilsäureester $C_{24}H_{24}O_2N_2Br_2 = C_6H_5.NH.CO.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH:N(CH_3)_2.C_6H_5$? *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. der Verbindung $C_{17}H_{19}ONBr_2$ mit 1 Mol.-Gew. $C_6H_5.N.CO$ (S. 183), gelöst in Benzol (A., AVERY, *B.* **28**, 2912). — Krystallinisch. Schmelzp.: 186—189°. Sehr leicht löslich in Eisessig, mässig in heissem Alkohol, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Ligroïn und Essigester.

Benzoësäureester $C_{24}H_{23}O_2NBr_2 = C_7H_5O.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH:N(CH_3)_2.C_6H_5$? Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 156—158° (A., A., *B.* **28**, 2911). Fast unlöslich in Ligroïn und Essigester, leicht löslich in heissem Benzol, Eisessig, Alkohol und Aceton.

Verbindung $C_{19}H_{23}ONBr_2$ (Diäthylanilinderivat des Tribrompseudocumenols) $= OH.C_6Br_2(CH_3)_2.CH:N(C_2H_5)_2.C_6H_5$? *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Schütteln der Benzollösung von Dibrompseudocumenolbromid (S. 450) und Diäthylanilin (S. 153) (A., S., *B.* **29**, 1123). Man zersetzt das Hydrobromid durch stundenlanges Kochen mit Natronlauge. — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol, sehr leicht in Ligroïn, Essigester und Chloroform. — $C_{19}H_{23}ONBr_2.HBr$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 245—246° (langsam erhitzt), 256—257° (rasch erhitzt). Unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

Jodmethylat $C_{19}H_{23}ONBr_2.CH_3J$. Schmelzp.: 177—178° (A., S.). Unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol. Natronlauge erzeugt die freie bei 191—192° schmelzende Base.

2¹-β-Naphtylamino-3,6-Dibrompseudocumenol $C_{19}H_{17}ONBr_2 = (C_{10}H_7.NH.CH_2)^2(CH_3)_2{}^{1,4}C_6Br_2{}^{3,6}(OH)^5$. *B.* Beim Schütteln unter Kühlung der Benzollösungen von 1 Mol.-Gew. Dibrompseudocumenolbromid (S. 450) und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. β-Naphtylamin (S. 330) (A., S., *B.* **29**, 1120). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 181—182°. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heissem Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Eisessig in β-Naphtylamin und Tetramethyltetrabromdioxystilben (Spl. zu Bd. II, S. 999). Wird bei längerem Kochen mit verdünnter Natronlauge nicht verändert.

Methyl-Bis-dibromoxypseudocumylamin $C_{19}H_{21}O_2NBr_4 = [OH.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2]_2.N.CH_3$. *B.* Aus Dibrompseudocumenolbromid (S. 450), gelöst in Benzol, und überschüssiger wässeriger Methylaminlösung (von 33%) (Spl. Bd. I, S. 596) (A., HOF, *B.* **29**, 1113). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 173° (rasch erhitzt). Leicht löslich in Chloroform und Aether, schwer in siedendem Ligroïn. Bei längerem Kochen mit Natron-

lauge entsteht Tetramethyltetrabromdioxystilben (Spl. zu Bd. II, S. 999). — $C_{19}H_{21}O_2NBr_4$.HBr. Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 195°.

Carbanilsäureester $C_{33}H_{31}O_4N_3Br_4 = [C_6H_5.NH.CO.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2]_2.N.CH_3$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° von 1 Mol.-Gew. der Verbindung $C_{19}H_{21}O_2NBr_4$ mit 2 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (S. 183) (A., H., *B.* **29**, 1113). — Prismen aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Aethyl-Bis-dibromoxypseudocumylamin $C_{20}H_{23}O_2NBr_4 = [OH.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2]_2.N.C_2H_5$. *B.* Analog dem entsprechenden Methylaminderivat (S. 455) (A., H., *B.* **29**, 1114). — Prismen aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzp.: 165,5°. — $C_{20}H_{23}O_2NBr_4$.HBr. Nadeln aus Eisessig + HBr. Zersetzt sich gegen 218°.

Tris-dibromoxypseudocumylamin $C_{27}H_{27}O_3NBr_6 = [OH.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2]_3.N$. *B.* Beim Schütteln von Dibrompseudocumenolbromid (S. 450), gelöst in Benzol, mit conc. Ammoniak (A., H., *B.* **29**, 1110). Aus Dibrom-p-Oxypseudocumylchlorid (S. 452) und NH_3 (A., H., *B.* **29**, 1119). — Nadeln aus siedendem Xylol. Schmelzp.: 218—219° (langsam erhitzt), 223—224° (rasch erhitzt). Leicht löslich in Aether, sehr wenig in Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn. Geht mit Eisessig leicht in Tetramethyltetrabromdioxystilben (Spl. zu Bd. II, S. 999) über. Wird von CH_3J im Rohr bei 100° nicht verändert. — $C_{27}H_{27}O_3NBr_6$.HBr. Schmelzp.: 236° unter Zersetzung.

Triäthyläther $C_{33}H_{39}O_3NBr_6 = C_{27}H_{24}O_3NBr_6(C_2H_5)_3$. Schmelzp.: 196—197° (A., H.).

12) ****Mesitol, 1,3,5-Trimethylphenol(2)*** $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2(OH)^2$ (*S. 764*). *B.* Durch Reduction von Mesitylchinol (Spl. zu Bd III, S. 326) (Bamberger, Rising, *B.* **33**, 3641). — Geht durch Einwirkung von Brom in Eisessig in alkaliunlösliches Tribrommesitol (s. u.) über (Auwers, Allendorff, *A.* **302**, 76). Durch Einwirkung von Aethylnitrit in Alkohol entsteht p-Oxymesitylenaldehyd ((Spl. zu Bd. III, S. 90) (Thiele, Eichwede, *A.* **311**, 366).

Carbanilsäureester $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2.O.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 140—142° (Auwers, *B.* **32**, 19).

***Dibrommesitol** $C_9H_{10}OBr_2 = (CH_3)_3C_6Br_2.OH$ (*S. 764*). *B.* Durch Bromirung von Mesitol unter Zusatz von Jod (Auwers, Traun, Welde, *B.* **32**, 3307 Anm.). Schmelzp.: 158—159° (A., T., W.); 155° (A., Rapp, *A.* **302**, 160).

Carbanilsäureester $C_{16}H_{15}O_2NBr_2 = (CH_3)_3C_6Br_2.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Carbanilsäureester des Dibrom-p-Oxymesitylbromids (S. 457) durch Reduction mittels Eisessig und Zinkstaub (A., T., W., *B.* **32**, 3306). Aus äquimolekularen Mengen Dibrommesitol und Phenylisocyanat in Benzol bei 100° (A., T., W.). — Undeutlich krystallinisch. Schmilzt unscharf bei 213—216°. Schwer löslich in Ligroïn, mässig in Eisessig.

4,6,5¹-Tribrommesitol(2), Alkaliunlösliches Tribrommesitol, Dibrom-p-Oxymesitylbromid, Dibrommesitolbromid $C_9H_9OBr_3 = (CH_2Br)^5(CH_3)_2^{1,3}C_6Br_2^{4,6}(OH)^2$. (Zur Constitution vgl.: A., *B.* **34**, 4256). *B.* Aus Mesitol (2 g, mit 1 ccm Eisessig befeuchtet) mittels Brom (8 ccm) und Eisessig (2 ccm) unter heftiger Entwickelung von HBr. Nach dem Erstarren der Flüssigkeit wird erwärmt (Wasserbad; ca. 15 Minuten), bis eine Probe vollkommen unlöslich in Alkali ist (A., Allendorff, *A.* **302**, 76). — Nadeln aus siedendem Eisessig. Schmelzp.: 146—147°. Wird in der Wärme rasch porzellanartig. Schwer löslich in kaltem Eisessig, etwas leichter in Ligroïn, leicht in Chloroform, Benzol und Aether, unlöslich in Wasser und Alkali. Verhält sich bei den meisten Umsetzungen vollkommen wie das entsprechende Pseudocumenolderivat (S. 450). Wird durch Alkohole und Basen schon in der Kälte unter Abspaltung von HBr in alkalilösliche Verbindungen verwandelt. Bei der Einwirkung von wässerigem Aceton entsteht Dibrom-p-Oxymesitylalkohol und Tetrabrom-p-Dioxydimesityläther (Spl. zu Bd. II, S. 1111) (A., Traun, *B.* **32**, 3309).

Acetat $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = (CH_2Br)^5(CH_3)_2^{1,3}C_6Br_2^{4,6}(O.CO.CH_3)^2$. *B.* Aus dem 4,6,5¹-Tribrommesitol durch Kochen (mehrere Stunden) mit Essigsäureanhydrid, Abkühlen der Lösung und Einleiten (einige Minuten) von HBr-Gas (A., A., *A.* **302**, 87). Aus der Diacetylverbindung des Dibrom-p-Oxymesitylalkohols (Spl. zu Bd. II, S. 1111), durch Einleiten von HBr in die Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur (A., A.). Aus dem Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ (S. 457) und Acetylbromid (A., Broicher, *B.* **32**, 3483). — Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in heissem Eisessig, schwieriger in Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird durch alkoholisches Alkali in den Dibrom-p-Acetoxymesityläther des Dibrom-p-Oxymesityläthyläthers $C_{22}H_{24}O_4Br_4$ (Spl. zu Bd. II, S. 1111) übergeführt (A., Traun, Welde, *B.* **32**, 3324). Ist dagegen gegen wässerige Laugen auch beim Erhitzen beständig. Durch Silberoxyd entsteht die Diacetylverbindung des Tetrabrom-p-Dioxydimesityläthers (Spl. zu Bd. II, S. 1111).

Isobutyrat $C_{13}H_{15}O_2Br_3 = (CH_2Br)^5(CH_3)_2^{1,3}C_6Br_2^{4,6}(O.CO.C_3H_7)^2$. *B.* Aus 4,6,5¹-Tribrommesitol und Isobuttersäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 463) bei 130° (A., A., *A.* **302**, 94). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152—154°.

Carbanilsäureester $C_{16}H_{14}O_2NBr_3 = (CH_2Br)^5(CH_3)_2{}^{1,3}C_6Br_2{}^{4,6}(O.CO.NH.C_6H_5)^2$. *B.* Aus 4,6,5¹-Tribrommesitol mit Phenylisocyanat (S. 183) in Benzollösung bei 100° (A., A., *A.* **302**, 80; vgl. A., T., W., *B.* **32**, 3300). — Schwach gelb gefärbtes Pulver (aus Xylol). Schmelzp.: 257° (rasch erhitzt, unter Zersetzung) (A., T., W.). Schwer löslich in kalten organischen Lösungsmitteln. Giebt durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessig den Carbanilsäureester des Dibrommesitols (S. 456).

Acetat des 4,6-Dibrom-5¹-Jodmesitols(2) $C_{11}H_{11}O_2Br_2J = (CH_2J)^5(CH_3)_2{}^{1,3}C_6Br_2{}^{4,6}(O.CO.CH_3)^2$. *B.* Aus acetylirtem Dibrom p-Oxymesitylmethyläther (Spl. zu Bd. II, S. 1111) in Eisessig und HJ-Gas bei gewöhnlicher Temperatur (Auwers, Traun, Welde, *B.* **32**, 3305). — Nadeln (aus Eisessig oder Aceton). Schmelzp.: 176—177°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol. Liefert beim Behandeln mit feuchtem Ag_2O in acetonisch-wässeriger Lösung das Monoacetat des Dibrom-p-Oxymesitylalkohols (Spl. zu Bd. II, S. 1111).

4,6-Dibrom-5¹-Nitromesitol(2), Dibrom-p-oxy-m-xylyl-Nitromethan $C_9H_9O_3NBr_2 = (CH_3)_2{}^{1,3}(NO_2.CH_2)^5C_6Br_2{}^{4,6}(OH)^2$. *B.* Man behandelt das Acetat (s. u.) mit kalter Natriummethylatlösung und säuert mit verdünnter Essigsäure an (Auwers, Broicher, *B.* **34**, 4273 Anm.). — Nadeln. Schmelzp.: 127—128°.

Acetat $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = (CH_3)_2(NO_2\,CH_2)C_6Br_2.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Digestion vom Acetat des 4,6-Dibrom-5¹-Jodmesitols(2) (s. o.) mit $AgNO_2$ in Benzol (A., B., *B.* **34**, 4273 Anm.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 141°.

Alkaliunlösliches Nitroderivat aus Dibrommesitol $C_9H_9O_3NBr_2$. *B.* Aus Dibrommesitol (S. 456) durch Einwirkung von starker Salpetersäure in der Kälte (A., Rapp, *A.* **302**, 162). — Krystalle von hexagonaler Form aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 72°.

Verbindung $C_9H_{10}O_2Br_2$ („Oxykörper" aus Dibrommesitol), **Dibrom-2,4,6-Trimethylchinol** $= {CH_3 \atop OH}{>}C{<}{CBr:C(CH_3) \atop CBr:C(CH_3)}{>}CO$. *B.* Aus dem alkaliunlöslichen Nitroderivat $C_9H_9O_3NBr_2$ (s. o.) durch Kochen mit Eisessig (A., R., *A.* **302**, 167). — Prismen aus Essigsäure oder Ligroïn. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mässig in Eisessig, schwer in Ligroïn. Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf höhere Temperatur dieselbe Monoacetylverbindung (s. u.), die auch beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht (A., Broicher, *B.* **32**, 3475).

Monoacetylverbindung (des Oxykörpers aus Dibrommesitol) $C_{11}H_{12}O_3Br_2$. *B.* Aus dem Oxykörper $C_9H_{10}O_2Br_2$ beim Kochen mit Acetanhydrid oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf höhere Temperatur, vortheilhafter durch einstündige Digestion des Oxykörpers mit überschüssigem Acetylchlorid (A., B., *B.* **32**, 3476). — Rhomboëder (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 94—95°. Schwer löslich in kaltem Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie in Ligroïn.

Verbindung $C_9H_9O_2Br_3$ („Oxykörper" aus Tribrommesitol) $= {CH_2Br \atop OH}{>}C{<}{CBr:C(CH_3) \atop CBr:C(CH_3)}{>}CO$ (?). *B.* Aus 4,6,5¹-Tribrommesitol(2) (S. 456) (5 g) und conc. Salpetersäure (20 ccm; D: 1,4) beim Kochen (A., B., *B.* **32**, 3482). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn, unlöslich in kaltem, wässerigem Alkali. Liefert bei vorsichtiger Behandlung mit Alkali das Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$ (s. u.).

Acetylverbindung (des Oxykörpers aus Tribrommesitol) $C_{11}H_{11}O_3Br_3$. *B.* Aus dem Oxykörper $C_9H_9O_2Br_3$ und Acetylchlorid (A., B., *B.* **32**, 3482). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 126—127°.

Oxyd $C_9H_8O_2Br_2$. *B.* Aus dem Oxykörper $C_9H_9O_2Br_3$ (s. o.) und Natronlauge — zugesetzt bis zu schwach alkalischer Reaction — in Methylalkohol (A., B., *B.* **32**, 3483). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Aether und Benzol, mässig in Eisessig und Alkohol, ziemlich schwer in Ligroïn. Wird bei Einwirkung von überschüssigem Alkali in methylalkoholischer Lösung in amorphe Verbindungen umgewandelt. Durch Einwirkung von Acetylbromid entsteht kein Additionsproduct, sondern das Acetat des 4,6,5¹-Tribrommesitols(2) (S. 456).

4,6-Diaminomesitol $C_9H_{14}ON_2 = (CH_3)_3{}^{1,3,5}C_6(NH_2)_2{}^{4,6}(OH)^2$. *B.* Durch Kochen seiner Triacetylverbindung (s. u.) mit conc. Salzsäure (Weidel, Wenzel, *M.* **19**, 256). — $C_9H_{14}ON_2.2HCl$. Nadeln aus Salzsäure, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen.

Triacetylderivat $C_{15}H_{20}O_4N_2 = (CH_3)_3C_6(NH.CO.CH_3)_2(O.CO.CH_3)$. *B.* Durch Kochen von Triaminomesitylen (Hptw. Bd. IV, S. 1131) mit Essigsäureanhydrid (W., W., *M.* **19**, 253). — Nadeln aus Benzol oder Xylol. Rhombische (von Lang) Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 204—205°.

5¹-Anilino-4,6-Dibrommesitol(2), Dibrom-p-oxymesitylanilin $C_{15}H_{15}ONBr_2 = (C_6H_5.NH.CH_2)^5(CH_3)_2{}^{1,3}C_6Br_2{}^{4,6}(OH)^2$. *B.* Aus dem 4,6,5¹-Tribrommesitol(2) (S. 456) (1 Mol.-

Gew.) und Anilin (2 Mol.-Gew.) in kalter Benzollösung (AUWERS, ALLENDORFF, *A.* **302**, 81). — Gelbliche Prismen aus Alkohol. Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn.

Carbanilsäureester des 5[1]-Anilino-4,6-Dibrommesitols $C_{22}H_{20}O_2N_2Br_2$ = $(C_6H_5.NH.CH_2)^{5}(CH_3)_2^{1,3}C_6Br_2^{4,6}(O.CO.NH.C_6H_5)^2$. *B.* Aus dem Carbanilsäureester des 4,6,5[1]-Tribrommesitols(2) (S. 457) und 2 Mol.-Gew. Anilin in heissem Xylol (A., TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3307). — Nädelchen (aus Xylol). Schmelzp.: 190—194° (unscharf). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, mässig in heissem Eisessig und Benzol. Wird durch Digestion mit alkoholischer Kalilauge leicht zum Dibrom-p-Oxymesitylanilin verseift.

a-Phenyl-b-Phenyl-b-Dibromoxymesityl-Harnstoff $C_{22}H_{20}O_2N_2Br_2$ = $C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).CH_2.C_6Br_2(CH_3)_2OH$. *B.* Aus dem Dibrom-p-oxymesitylanilin (s. o.) mittels Phenylisocyanats (S. 183) in benzolischer Lösung bei 100° (A., A., *A.* **302**, 82; A., T., W., *B.* **32**, 3301). — Weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 183°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn, löslich in Eisessig und Benzol, unzersetzt löslich in wässerigem Alkali.

13) ***Aethyl-o-Kresol*** $(C_2H_5)C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Durch Erhitzen von o-Kresol (S. 422) mit Aethylalkohol auf 180° bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (BAYER & Co., D.R.P. 61575; *Frdl.* **III**, 870). — Oel. Kp: 220°.

14) ***1,2,4-Trimethylphenol(3)*** $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(OH)^3$. **6-Nitrosoderivat** $C_9H_{11}O_2N$ = $(CH_3)_3C_6H(NO).OH$ *s. Cumochinonoxim Hptw. Bd. III, S. 364.*

5. *Phenole $C_{10}H_{14}O$ (*S. 765—775*).

1) ****p-Tertiärbutylphenol*** $(CH_3)_3C.C_6H_4.OH$ (*S. 765*). *B.* Aus Phenol und tert.-Butylchlorid (Spl. Bd. I, S. 35) mittels $FeCl_3$ (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2428). — Schmelzp.: 97,5°. Giebt bei der Behandlung mit Brom in Gegenwart von Aluminium Pentabromphenol (S. 374) (BODROUX, *C. r.* **127**, 186). Ueber die Einwirkung von Jodjodkalium auf die kalte, wässerige Lösung vgl.: BAYER & Co., D.R.P. 56830; *Frdl.* **III**, 870.

Isobutyläther $C_{14}H_{22}O$ = $C_{10}H_{13}O.C_4H_9$. *B.* Entsteht neben Tertiärbutylphenol aus Phenol, Isobutylalkohol (Spl. Bd. I, S. 74) und $ZnCl_2$ bei 180° (DAINS, ROTHROCK, *Am.* **16**, 635). — Bleibt bei —18° flüssig. Kp_{736}: 264—266°.

p-Tertiärbutylphenoxyessigsäure $C_{12}H_{16}O_3$ = $C_4H_9.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 10 g Tertiärbutylphenol, 3 g Natron, gelöst in wenig Wasser, und 19 g Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) + 8 g NaOH, gelöst in wenig Wasser (BRADLEY, KNIFFEN, *Am.* **19**, 70). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 86,5°. — $Mg.\bar{A}_2 + 5^1/_2 H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,13 Thle. wasserhaltigen Salzes. — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_2 H_2O$. Warzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,46 Thle. Krystallisirt aus verdünnten Lösungen mit $5^1/_2 H_2O$.

Amid $C_{12}H_{17}O_2N$ = $C_4H_9.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH_2$. Tafeln aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 134° (B., K.).

Anilid $C_{18}H_{21}O_2N$ = $C_{10}H_{13}O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 150° von 2 Thln. Säure und 1 Thl. Anilin (B., K.). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 97°.

m-Nitranilid $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $C_{10}H_{13}O.CH_2.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 136—139°. Sehr wenig löslich in Ligroïn (B., K.).

Tetranitroanilid $C_{18}H_{17}O_{10}N_5$ = $C_4H_9.C_6H_2(NO_2)_2O.CH_2.CO.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Auflösen des Anilids in rauchender Salpetersäure (B., K.). — Schmelzp.: 135—140°. Alkoholisches Kali spaltet 2,4-Dinitroanilin (S. 143) ab.

o-Toluid $C_{19}H_{23}O_2N$ = $C_{10}H_{13}O.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. Tafeln. Schmelzp.: 91° (B., K.).

p-Toluid $C_{19}H_{23}O_2N$ = $C_{10}H_{13}O.CH_2.CO_2.NH.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 122° (B., K.).

Bromtertiärbutylphenol $C_{10}H_{13}OBr$ = $C_4H_9.C_6H_3Br.OH$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 50° (DAINS, ROTHROCK, *Am.* **17**, 113). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dibromtertiärbutylphenol $C_{10}H_{12}OBr_2$ = $C_4H_9.C_6H_2Br_2.OH$. Gelbe Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 78° (D., R.).

7) ****Cymophenol, Carvacrol, 1-Methyl-4-Methoäthylphenol(2)*** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).OH$ (*S. 766—769*). *V.* Im ätherischen Oele von Monarda fistulosa (KREMERS, *C.* 1897 II, 41). — *B.* Beim Kochen von Thujon (Hptw. Bd. III, S. 511) mit $FeCl_3$ und verdünnter Essigsäure (WALLACH, *A.* **286**, 108). Nitrosopinen (Hptw. Bd. III, S. 521) zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in NH_3O und Carvacrol (BAEYER, *B.* **28**, 647; MEAD, K., *Am.* **17**, 608). Beim Kochen von Ketoterpin (Spl. zu Bd. III, S. 484) mit verdünnter Schwefelsäure (B., *B.* **31**, 3215). Aus Carvon (S. 461) durch Kochen mit Ameisensäure (KLAGES, *B.* **32**, 1517). — *Darst.* {Man kocht .... salzsaures Carvol .... $ZnCl_2$

... Eisessig (REYCHLER, ...)}; vgl. D.R.P. 64 426; *Frdl.* **III**, 885. — Kp: 237,7° (corr.). D^4_4: 0,9884. D^{15}_{15}: 0,981. D^{25}_{25}: 0,9756. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,31 bei 15,6° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1239). Kp_{10}: 113°. D^{20}_4: 0,9760. $n_D^{18,6}$: 1,52540 (BRÜHL, *B.* **32**, 1224). Kryoskopisches Verhalten: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 46, 67; BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 544. Lässt sich aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf abdestilliren (KL.). Ueber die Einwirkung von Jod auf Carvacrol in alkalischer Lösung vgl.: BAYER & Co., D.R.P. 53 752; *Frdl.* **II**, 509. Verbindet sich mit Bleiacetat zu einer festen Verbindung (Chem. Werke Byk, D.R.P. 100418; *C.* **1899** I, 764). — $Na.C_{10}H_{13}O$ (BISCHOFF, *B.* **33**, 1269). — *Reaction zur Unterscheidung von Thymol*: BAEYER, *B.* **28**, 647. — Die *Bestimmung* des Carvacrolgehalts ätherischer Oele erfolgt wie die Bestimmung des Thymolgehalts (vgl. Thymol, S. 463); der entstehende Niederschlag der Jodverbindung wird vor dem Zurücktitriren abfiltrirt (KREMERS, SCHREINER, *C.* **1897** II, 148).

Semicarbazon des Carvacroxyacetaldehyds $C_{13}H_{19}O_2N_3 = (C_3H_7)(CH_3)C_6H_3.O.CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 253° (STÖRMER, *A.* **312**, 307)

Carvacryläther des activen ($[\alpha]_D$: — 4,4°) **Amylalkohols.** Kp: 250—270°. D^{19}: 0,955. $[\alpha]_D$: 4,01 bei 19° (WELT, *A. ch.* [7] **6**, 141).

Carvacrylglykosid $C_{16}H_{24}O_6 + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_3(CH_3).C_3H_7 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus Carvacrol und Acetochlorhydrose (Spl. Bd. I, S. 574) (RYAN, *Soc.* **75**, 1057). — Nadeln. Erweicht bei 118°. Schmelzp.: ca. 135° (wasserfrei).

Methylcarvacrylcarbonat $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_3(CH_3)(C_3H_7).O.CO.O.CH_3$. Flüssig. Kp: 258° (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 60 716; *Frdl.* **III**, 852).

Aethylcarvacrylcarbonat $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_3(CH_3)(C_3H_7).O.CO.O.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 266—268° (v. H., D.R.P. 60 716; *Frdl.* **III**, 853).

Dicarvacrylcarbonat $C_{21}H_{26}O_3 = CO[O.C_6H_3(CH_3)C_3H_7]_2$. *B.* Aus Carvacrol und $COCl_2$ (Spl. Bd. I, S. 219) in Benzol (v. H., D.R.P. 58 129; *Frdl.* **III**, 851). — Flüssig.

Carvacrylester der Carbamidsäure $C_{11}H_{15}O_2N = NH_2.CO_2.C_{10}H_{13}$. Schmelzp.: 120° (v. H., D.R.P. 58 129; *Frdl.* **III**, 851).

Carvacroxacet-p-Phenetidid $C_{20}H_{25}O_3N = C_{10}H_{13}.O.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 105—106° (LEDERER, D.R.P. 83 538; *Frdl.* **IV**, 1161).

*__α-Carvacroxypropionsäure__ $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.O.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 767*). Stäbchen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 81,5—82,5° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1270).

Aethylester $C_{15}H_{22}O_3 = C_{13}H_{17}O_3(C_2H_5)$. Angenehm gewürzig riechendes Oel. Kp_{751}: 277—279° (B., *B.* **33**, 1270).

α-Carvacroxybuttersäure $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Krystalle. Schmelzp.: 42,5—43,5°. Kp_{59}: 224—225° (B., *B.* **33**, 1271). Sehr leicht löslich in organischen Mitteln.

Aethylester $C_{16}H_{24}O_3 = C_{14}H_{19}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{751}: 283—286° (B., *B.* **33**, 1271).

α-Carvacroxyisobuttersäure $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Oel. Kp_{93}: 190—200° (B., *B.* **33**, 1271).

Aethylester $C_{16}H_{24}O_3 = C_{14}H_{19}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{751}: 264—272° (B., *B.* **33**, 1271).

α-Carvacroxyisovaleriansäure $C_{15}H_{22}O_3 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Oel. Kp_{68}: 226—229° (B., *B.* **33**, 1271).

Aethylester $C_{17}H_{26}O_3 = C_{15}H_{21}O_3(C_2H_5)$. Gewürzig riechendes Oel. Kp_{762}: 280—292° (B., *B.* **33**, 1271).

Benzolsulfonsäurecarvacrylester $C_{16}H_{18}O_3S = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.O.SO_2.C_6H_5$. Oel. Nicht unzersetzt destillirbar (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543). *Die Angaben im Hptw. Bd. II, S. 767, Z. 24—25 v. u., sind zu streichen.*

Bromcarvacrol $C_{10}H_{13}OBr = C_{10}H_{12}Br.OH$. *B.* Durch allmähliches Eintragen bei 15—20° von 21 g Brom in die Lösung von 20 g Carvacrol in 20 g Eisessig (WALLACH, NEUMANN, *B.* **28**, 1664). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 46°. Kp_{12}: 162—163°.

Methyläther $C_{11}H_{15}OBr = C_{10}H_{12}OBr.CH_3$. Flüssig. Kp_{15}: 147—150° (W., N.).

* **Nitrosocarvacrol** $C_{10}H_{13}O_2N = (C_3H_7)C_6H_2(NO)(CH_3).OH$ (*S. 767*). *Darst.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die Lösung von Carvacrol in alkoholischer Salzsäure (KLAGES, *B.* **32**, 1518). — Beim Behandeln mit Phenylhydrazin (+ Benzol) entsteht Aminocarvacrol (S. 460) (PLANCHER, *G.* **25** II, 391).

3-Chlor-5-Nitrosocarvacrol, 3-Chlorthymochinonoxim(5) $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_3.C\!<\!\begin{smallmatrix}CO — CCl\\CH.C(:NOH)\end{smallmatrix}\!>\!C.C_3H_7$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Chinons (Spl. zu Bd. III, S. 366) in alkoholischer Lösung mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von Soda (kein Ueberschuss) (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 95). Aus Nitrosocarvacrol (s. o.) und Chlor in Chloroformlösung (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 582). — Hellgelbe, monokline (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75) Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 158° (K., K.). Schmelzp.: 157—158° (O.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther,

leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und verdünnten Laugen. Wird in alkoholischer Lösung durch salzsaures Zinnchlorür zu Chloraminocarvacrol (s. u.) reducirt (K., SCHÖN, *A.* **310**, 108).

Acetylverbindung $C_{12}H_{14}O_3NCl = CH_3.C\lessdot{}^{CO\text{———}CCl}_{CH.C(:NO.C_2H_3O)}\gtrdot C.C_3H_7$. *B.* Durch $^1/_4$-stdg. Erwärmen des Chlorthymochinonoxims mit 3—4 Mol.-Gew. Acetanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat (K., K., *A.* **310**, 97). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus heissem Ligroïn). Schmelzp.: 81—82°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3-Brom-5-Nitrosocarvacrol, 3-Bromthymochinonoxim(5) $C_{10}H_{12}O_2NBr = CH_3.C\lessdot{}^{CO\text{———}CBr}_{CH.C(:NOH)}\gtrdot C.C_3H_7$ (*identisch mit der Verbindung S. 767, Z. 13 v. u.?*). *B.* Beim Kochen des entsprechenden Chinons (Hptw. Bd. III, S. 367) in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von Soda (kein Ueberschuss!) (K., K., *A.* **310**, 95). — Gelbe, monokline (ST.) Prismen. Schmelzp.: 157—158°. Geht durch Reduction in alkoholischer Lösung mittels salzsauren Zinnchlorürs in Bromaminocarvacrol (s. u.) über (K., SCH., *A.* **310**, 110).

Acetylverbindung $C_{12}H_{14}O_3NBr = C_{10}H_{11}BrO:N.O.C_2H_3O$. Goldgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—76°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (K., K., *A.* **310**, 97).

3-Jod-5-Nitrosocarvacrol, 3-Jodthymochinonoxim(5) $C_{10}H_{12}O_2NJ = CH_3.C\lessdot{}^{CO\text{———}CJ}_{CH.C(:NOH)}\gtrdot C.C_3H_7$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Chinons (Hptw. Bd. III, S. 368) in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von Soda (kein Ueberschuss!) (K., K., *A.* **310**, 96). — Goldgelbe, monokline (ST.) Tafeln. Zersetzt sich bei 141—142°.

Acetylverbindung $C_{12}H_{14}O_3NJ = C_{10}H_{11}JO:N.O\,C_2H_3O$. Orangerothe, rhombische (ST.) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 99—100° (K., K., *A.* **310**, 97).

* **5-Nitrocarvacrol** $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_2(NO_2)^5(OH)^2$ (*S. 767*). *B.* Durch Oxydation fein vertheilten Nitrosocarvacrols (S. 459) mittels verdünnter, kalter Salpetersäure (D: 1,1) (KEHRMANN, SCHÖN, *A.* **310**, 109). — Hellgelbe, prismatische Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 87°.

* **3,5-Dinitrocarvacrol** $C_{10}H_{12}O_5N_2 = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H(NO_2)_2^{3,5}(OH)^2$ (*S. 767*). *B.* Aus Nitrosocarvacrol (S. 459) und N_2O_4 (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **28 I**, 308).

* **5-Aminocarvacrol** $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(NH_2).OH$ (*S. 768*). Krystalle aus Holzgeist. Schmelzp.: 134° (WALLACH, NEUMANN, *B.* **28**, 1661). — Bei der Oxydation entsteht Thymochinon (Hptw. Bd. III, S. 364). — Hydrochlorid. Schmelzp.: 214—215°.

Methyläther $C_{11}H_{17}ON = C_{10}H_{14}NO.CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Acetaminocarvacrol-Methyläther (s. u.) mit Salzsäure (W., N.). — $C_{11}H_{17}ON.HCl$. Schmelzp.: 229°. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (+ Natriumacetat) Diacetaminocarvacrolmethyläther.

Acetaminocarvacrol $C_{12}H_{17}O_2N = OH.C_{10}H_{12}.NH.C_2H_3O$. *B.* Bei 20 Minuten langem Kochen des Diacetaminocarvacrylacetats (s. u.) mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge (W., N.; PLANCHER, *G.* **25 II**, 392). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 176—177°.

Methyläther $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3O.C_{10}H_{12}.NH.C_2H_3O$. Nädelchen. Schmelzp.: 140° (W., N.).

Diacetaminocarvacrol $C_{14}H_{19}O_3N = OH.C_{10}H_{12}.N(C_2H_3O)_2$. **Methyläther** $C_{15}H_{21}O_3N = CH_3O.C_{10}H_{12}.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Aminocarvacrolmethyläther und Essigsäureanhydrid (+ Natriumacetat) (W., N.). — Nädelchen. Schmelzp.: 104°.

Diacetaminocarvacrylacetat $C_{16}H_{21}O_4N = C_2H_3O.O.C_{10}H_{12}.N(C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Aminocarvacrol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (W., N.). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 75,5°. Beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge werden zwei Acetylgruppen abgespalten.

3-Chlor-5-Aminocarvacrol $C_{10}H_{14}ONCl = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6HCl^3(NH_2)^5(OH)^4$. *B.* Durch Reduction des 3-Chlorthymochinonoxims(5) (S. 460) in alkoholischer Lösung mittels salzsauren Zinnchlorürs (KEHRMANN, SCHÖN, *A.* **310**, 108). Aus 5-Nitrocarvacrol (s. o.) durch Chlorirung und darauffolgende Reduction des entstehenden Chlornitrocarvacrols mittels salzsauren Zinnchlorürs in alkoholischer Lösung (K., SCH.).

Diacetylverbindung $C_{14}H_{18}O_3NCl = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6HCl^3(NH.C_2H_3O)^5(O.CO.CH_3)^2$. Glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Benzol, kaum löslich in kaltem Wasser (K., SCH., *A.* **310**, 109).

3-Brom-5-Aminocarvacrol $C_{10}H_{14}ONBr = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6HBr^3(NH_2)^5(OH)^4$ (*identisch mit der Verbindung Bd. II, S. 767, Z. 10 v. u.?*). *B.* Durch Reduction des 3-Brom-

thymochinonoxims(5) (S. 460) in alkoholischer Lösung mittels salzsauren Zinnchlorürs (K., Sch., *A.* **310**, 110). Aus 5-Nitrocarvacrol (S. 460) durch Bromiren und Reduction des entstehenden Bromnitrocarvacrols (K., Sch.).

Diacetylverbindung $C_{14}H_{18}O_3NBr = (CH_3)(C_3H_7)C_6HBr(NH.C_2H_3O).O.CO.CH_3$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 157—158°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol (K., Sch., *A.* **310**, 111).

3-Nitro-5-Aminocarvacrol $C_{10}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H(NO_2)^3(NH_2)^5(OH)^2$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Benzoylderivates (Hptw. Bd. II, S. 1148) mit alkoholischem Kali (Soderi, *G.* **25** II, 406). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 134—135°.

Diacetylderivat $C_{14}H_{18}O_5N_2 = C_2H_3O.O.C_{10}H_{11}(NO_2).NH.C_2H_3O$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 222—225° (S.). Unlöslich in verdünnter Kalilauge.

*** Kümmelöl, Carvol, Carvon** $C_{10}H_{14}O$ (*S. 768*). Constitution: $CH_3.C\lessgtr{}^{CH.CH_2}_{CO.CH_2}\!>CH.C(CH_3):CH_2$ (Wagner, *Ж.* **26**, 342; **28**, 98; Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 2145).

a) ***d-Carvon*** (*S. 768*). Kp_{11}: 104°. $D^{20}{}_4$: 0,9608. $n_D^{18,2}$: 1,49994 (Brühl, *B.* **32**, 1224). $D^{12,4}{}_4$: 0,9644. $n_\alpha^{12,4}$: 1,49923 (Eykman, *R.* **14**, 188). $[\alpha]_D$: + 62—62,5° (Beyer, *B.* **16**, 1387). Kryoskopisches Verhalten: Biltz, *Ph. Ch.* **27**, 534. Wird durch 8-stdg. Kochen mit Ameisensäure in Carvacrol (S. 458) umgelagert (Klages, *B.* **32**, 1517). Mit {Chamäleonlösung} entstehen auch Oxyterpenylsäure (Spl. Bd. I, S. 402) und β-Propenylglutarsäure (Spl. Bd. I, S. 336) (Best, *B.* **27**, 1218, 3333; Wallach, *B.* **27**, 1495; T., S.). Carvon giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Alkali Dihydrocarvon (Hptw. Bd. III, S. 504) und α-Dicarvelon (s. Spl. zu Bd. III, S. 274) (Wall., Schrader, *A.* **279**, 379; Wall., *C.* **1898** I, 572). Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung oder mit Aluminiumamalgam fast quantitativ ein Gemenge dimolekularer Producte vom Kp_{21}: 240—250°, darunter etwa 10% Dicarvelon (Harries, *B.* **32**, 1316; H., Kaiser, *B.* **32**, 1323). Ueberführung in 2-Chlorcymol (S. 28) und 2-Bromcymol (S. 34): Kl., Kraith, *B.* **32**, 2557. Beim Kochen mit Natriumbisulfitlösung entsteht das Natriumsalz der Carvondihydrodisulfonsäure (S. 462) (Labbé, *Bl.* [3] **23**, 281). {Liefert mit Hydroxylamin} Carvoxim (Hptw. Bd. III, S. 113 u. Spl. dazu) bezw. Oxaminocarvoxim (Spl. zu Bd. III, S. 114) (Wall., Sch., *A.* **279**, 367; H., Mayrhofer, *B.* **32**, 1345). Das Semicarbazon schmilzt bei 162—163° (Baeyer, *B.* **28**, 640). Mit Semioxamazid (Spl. Bd. I, S. 835) entsteht ein bei 187—188° schmelzendes Semioxamazon (Kerp, Unger, *B.* **30**, 592). Liefert mit Isoamylformiat + Natrium Oxymethylencarvon (S. 462). Beim Kochen mit Bromessigester und Zinkspähnen wird ein Ester gebildet, der durch H_2O-Abspaltung in p-Cymylessigester (Hptw Bd. II, S. 1399) übergeht (Wall., *A.* **314**, 162).

Bestimmung in ätherischen Oelen: Kremers, Schreiner, *C.* **1897** II, 146; K., *C.* **1899** II, 206; Walther, *P. C. H.* **41**, 613; Labbé, *Bl.* [3] **23**, 283.

b) ***l-Carvon.*** *V.* Im Krauseminzöl (Flückiger, *B.* **9**, 473). — *Darst.* 50 ccm Carvonfraction aus Krauseminzöl werden mit 20 ccm Alkohol verdünnt und unter Eiskühlung mit H_2S gesättigt; alsdann wird zu der Lösung soviel bei 0° gesättigte alkoholische Ammoniaklösung gesetzt, dass die Flüssigkeit stark nach Ammoniak riecht, und abermals langsam H_2S eingeleitet. Die sich alsbald ausscheidenden Krystalle werden abgesogen, aus Chloroform (3 Thle.) und Alkohol (1 Thl.) umkrystallisirt und durch Kochen mit wässeriger Kalilauge (auf 50 g H_2S-Verbindung, 80 g KOH und 400 g H_2O) zerlegt. Das abgeschiedene Carvon wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt (Wall., *A.* **305**, 224; vgl. Baeyer, *B.* **28**, 640). — $[\alpha]_D$: — 62,46° (Beyer, *B.* **16**, 1387). Die H_2S-Verbindung schmilzt bei 190° (W.).

c) ***i-Carvon.*** *B.* Bei 4-stdg. Kochen von Isopinoldibromid (Spl. zu Bd. III, S. 507) mit wässeriger Kalilauge (Wall., *A.* **306**, 272). Beim Kochen von Pinolbromhydrobromid (Hptw. Bd. III, S. 508) mit 10%iger Kalilauge (W.). Aus Carveolmethyläther (Hptw. Bd. III, S. 504) und CrO_3 in Eisessig (Wall., *A.* **281**, 132). Beim Erwärmen von Oxybishydrocarvoxim (s. Hptw. Bd. III, S. 483) mit verdünnter Schwefelsäure (Wall., *A.* **291**, 348). — Liefert mit HBr + Br Bromcarvondihydrobromid (S. 462). — Das Semicarbazon schmilzt bei 154—156°.

*** Carvonhydrochlorid** $C_{10}H_{14}O.HCl$ (*S. 768, Z. 17 v. u.*). *Darst.* Eine Lösung von Carvon in etwa 2 Vol. Eisessig wird unter starker Kühlung mit HCl-Gas gesättigt und das Reactionsproduct nach einigem Stehen mit Wasser gefällt (Wall., *A.* **305**, 235). — Liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge Dieucarvelon (Spl. zu Bd. III, S. 274).

Carvondichlorid $C_{10}H_{14}Cl_2 = CH_3.C\lessgtr{}^{CH.CH_2}_{CCl:CH}\!>CH.CCl(CH_3)_2$ (?). *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf Carvon (Klages, Kraith, *B.* **32**, 2556). — D^{18}: 1,188. Durch Behandlung mit Schwefelsäure wird Carvon nicht zurückgebildet. Giebt beim Erhitzen mit Wasser und Schwefelsäure auf 140° (Rohr) oder beim Kochen mit Chinolin 2-Chlorcymol.

* **Carvonhydrobromid** $C_{10}H_{14}O.HBr$ (*S. 768, Z. 13 v. u.*). *Darst.* Carvon (50 g) wird in der Kälte mit (150 ccm) conc. Eisessigbromwasserstoffsäure gemischt; nach $^1/_4$-stdg. Stehen wird auf Eis gegossen und das ausgeschiedene Oel mit verdünnter Sodalösung gewaschen (WALLACH, *A.* **305**, 235). — Liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge Dieucarvelon.

i-Bromcarvondihydrobromid $C_{10}H_{15}OBr_3 = CH_3.CBr<\begin{matrix}CHBr.CH_2\\CO\quad CH_2\end{matrix}>CH.CBr(CH_3)_2$? *B.* Beim Eintröpfeln von 30 ccm Brom + 60 ccm Eisessig in ein abgekühltes Gemisch von 30 g i-Carvon und 60 ccm Eisessigbromwasserstoffsäure (W., *A.* **286**, 119). — Monokline (SOMMERFELD, *A.* **286**, 141) Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 74—76°. Beim Einleiten von NH_3 in eine amylalkoholische Lösung des flüssigen activen oder des krystallisirten i-Bromcarvondihydrobromids bildet sich eine Ketobase $C_{10}H_{13}O.NH_2$ (s. u.) (W., OHLIGMACHER, *A.* **305**, 246).

Carvontetrabromid $C_{10}H_{14}OBr_4$. *B.* Beim Eintragen von 6,6 ccm Brom in die im Kältegemisch befindliche Lösung von 10 ccm Carvon in 10 ccm Eisessig (W., SCHRADER, *A.* **279**, 390; *A.* **286**, 120). — Die d- und l-Modification bilden rhombisch-hemiëdrische (LIEBISCH, *A.* **286**, 142) Krystalle und schmelzen bei 120—122°. Die i-Modification bildet monokline Krystalle (L.) und hat den Schmelzp.: 112—114° (?). Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Carvon reducirt.

Tribromcarvondihydrobromid $C_{10}H_{13}OBr_5$. *B.* Aus d- oder l-Carvon mit Br + HBr (W., *A.* **286**, 122). — Monokline (L., *A.* **286**, 143) Tafeln aus Chloroform + Holzgeist. Schmelzp.: 142—143°; die racemische Modification (durch Mengen hergestellt) schmilzt bei 124—126°. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Carvon reducirt.

Ein isomeres Bromid entsteht aus d- oder l-Carvontetrabromid, gelöst in CCl_4, und 2 At.-Gew. Brom (W.). — Schmelzpunkt: 86—87°. Das racemische Gemisch schmilzt bei 96—98°.

Carvondihydrodisulfonsaures Natrium $Na_2.C_{10}H_{16}O_7S_2$. Weisses, hygroskopisches Pulver (LABBÉ, *Bl.* [3] **23**, 281).

Ketobase aus Bromcarvondihydrobromid $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{13}O.NH_2$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in eine gekühlte, amylalkoholische Lösung des activen oder inactiven Bromcarvondihydrobromids (s. o.) (W., O., *A.* **305**, 246). — Braunes Oel. Durch Einwirkung von NH_2OH entsteht die Verbindung $C_{10}H_{13}(OH):NOH$ (s. u.). Durch längere Einwirkung von Alkalien wird Carvenolid (Spl. Bd. I, S. 262) gebildet. — $C_{10}H_{13}ONH_2$. HCl. Fällt aus der ätherischen Lösung der Base durch HCl-Gas als schwach gelb gefärbtes Pulver. Zerfällt bei der trocknen Destillation in HCl und eine der Ketobase isomere Verbindung $C_{10}H_{15}ON$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{13}(OH):NOH$. *B.* Aus dem Chlorhydrat der Ketobase $C_{10}H_{15}ON$ (s. o.) durch Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin (W., O., *A.* **305**, 247). — Nadeln (aus Methylalkohol oder heissem Wasser). Schmelzp.: 100°, wenn die Base aus activem Bromcarvondihydrobromid, Schmelzp.: 105°, wenn sie aus inactivem Bromcarvondihydrobromid dargestellt wurde. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Hydroxylamin und Carvenolid gespalten.

Verbindung $C_{10}H_{15}ON$. *B.* Durch trockne Destillation des Chlorhydrates der Ketobase $C_{10}H_{15}ON$ (s. o.) (W., O., *A.* **305**, 248). — Krystalle. Schmelzp.: 165—167°. Löslich in conc. Säuren in der Kälte, in verdünnten erst beim Erwärmen. HCl fällt aus der Chloroformlösung kein Chlorhydrat.

Carvonoxime s. *Hptw. Bd. III, S. 113—114 u. Spl. dazu.*

Oxymethylencarvon $C_{11}H_{14}O_2 = C_{10}H_{12}O:CH.OH$. *B.* Aus d-Carvon und Isoamylformiat, gelöst in Aether, und Natrium (W., *B.* **28**, 32). — Flüssig. Kp_{12}: 132°. Leicht löslich in Alkalien. Aeusserst unbeständig. Wird durch $FeCl_3$ tief violettroth gefärbt.

***Verbindung** $C_{16}H_{25}O_4Cl = C_9H_{15}Cl.C(OH).CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ (*S. 768—769*). *B.* {.... Salzsäuregas .... Carvol und Acetessigester (GOLDSCHMIDT, KISSER, .. .} Ueber ein öliges Isomeres (Enolform?) dieser Verbindung vgl.: RABE, *B.* **32**, 89.

* **Eucarvon** $C_{10}H_{14}O$ (*S. 769, Z. 11 v. o.*). Constitution: $CH_3.C<\begin{matrix}CH.CH_2\\ \\CO.CH—C(CH_3)_2\end{matrix}>CH$ (BAEYER, *B.* **31**, 2069. — *Darst.* Carvon wird unter guter Kühlung mit Eisessigbromwasserstoff behandelt und das gebildete Hydrobromcarvon mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade gekocht (W., LÖHR, *A.* **305**, 237). — Kp_{20}: 104—106°. D^{20}: 0,952. n_D: 1,5048. Liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und wässerig-alkoholischer Natronlauge Dieucarvelon (W., L.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht a-Dimethylbernsteinsäure (B., *B.* **29**, 8). Ueberführung in 2-Chlorcymol: KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2558. Verbindet sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzaldehyd zu Ketonen $C_{17}H_{18}O$. Daneben entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{24}O_2$ vom Schmelzp.: 193—194° (W., *C.* **1898** I, 573).

***Eucarvonoxim** $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:NOH$ (*S. 769*). *Darst.* Aus Eucarvon, salzsaurem Hydroxylamin und NaOH siehe: W., L., *A.* **305**, 239. — Geht bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in Dihydroeucarvylamin (Hptw. Bd. IV, S. 58) über (W., L., *A.* **305**, 239).

8) ***Thymol, 1-Methyl-4-Methoäthylphenol(3)** $(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_3(OH)^3$ (*S. 769 bis 774*). *V.* Im ätherischen Oel von Monarda punctata (SCHUMANN, KREMERS, *C.* **1897** II, 42). — *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Menthon (Hptw. Bd. III, S. 478) in alkoholischer Lösung (neben Bibrommenthon) (ODDO, *G.* **27** II, 112). Bei 5 Minuten langem Kochen von 1 Mol.-Gew. Dibrommenthon (Hptw. Bd. III, S. 480) mit 6 Mol.-Gew. Chinolin (BECKMANN, EICKELBERG, *B.* **29**, 420). — Krystallisirt hexagonal (POPE, *Soc.* **75**, 464). Aenderung des Schmelzpunktes durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 663. Kp: 233,5° (corr). D^4_4: 0,9872. D^{15}_{15}: 0,979. D^{25}_{25}: 0,9723. D^{50}_{50}: 0,9624. D^{95}_{95}: 0,9504. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,12 bei 16,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1239). Kryoskopisches Verhalten: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 47, 66; BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 544. Lässt sich aus alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen abdestilliren (KLAGES, *B.* **32**, 1517). Giebt bei Einwirkung von Brom mit 1% Aluminium 2,4,5,6-Tetrabromkresol(3) (S. 430) (BODROUX, *C. r.* **126**, 1284). Ueber die Einwirkung von Jod auf alkalische Thymollösungen („Aristol") vgl.: MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2316; **23**, 2754; CARSWELL, *Chem. News*, **68**, 81; *B.* **27** Ref., 81; BAYER & Co., D.R.P. 49739; *Frdl.* **II**, 505. Geschwindigkeit der Aetherbildung: DOBROCHOTOW, *Ж.* **27**, 346. Thymol geht im Organismus des Menschen (BLUM, *H.* **16**, 514) und des Kaninchens (KATSUYAMA, HATA, *B.* **31**, 2583) in Thymolglycuronsäure (vgl. das Dichlorderivat S. 464) über.

Reaction zur Unterscheidung von Carvacrol: BAEYER, *B.* **28**, 647. Die *Bestimmung* des Thymolgehalts ätherischer Oele erfolgt durch Vermischen einer gewogenen Menge derselben mit dem gleichen Volumen Petroleumäther und Ermittelung der Abnahme des Volumens dieser Lösung beim Ausschütteln mit 5%iger Kalilaugelösung, bis die Lösung die Reaction von Flückiger (Rothfärbung beim Erhitzen einer Lösung in Chloroform mit festem Natron) nicht mehr giebt. Genauer wird die Bestimmung, wenn die alkalische Lösung noch mit Jod versetzt und der Ueberschuss des Jods zurücktitrirt wird; die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $C_{10}H_{14}O + 4J + 2NaOH = C_{10}H_{12}J_2O + 2NaJ + 2H_2O$ (KREMERS, SCHREINER, *C.* **1897** II, 147). Zur jodometrischen Bestimmung vgl. auch: MESSINGER, *J. pr.* [2] **61**, 247.

$Hg(C_{10}H_{13}O).HgNO_3$. *B.* Aus HgN_2O_6 und Thymol in alkoholischer Lösung (MERCK, D.R.P. 48539; *Frdl.* **II**, 550). Verfilzte Nädelchen. Ziemlich wenig löslich. Färbt sich am Licht röthlich. — $C_{10}H_{13}O.AlCl_2$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von 20 g Thymol mit 80 g CS_2 und 17 g $AlCl_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1183). Krystalle. Schmelzp.: 142—145°. Leicht löslich in CS_2 und absolutem Alkohol, schwer in Chloroform.

Thymolformaldehyd und Jodthymolformaldehyd: s. HENNING, D.R.P. 99610; *C.* **1899** I, 463.

Thymoxyacetal $C_{16}H_{26}O_3 = C_{10}H_{13}.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. Kp: 280—281° (STÖRMER, *A.* **312**, 306).

***Isoamyläther des Thymols** $C_{15}H_{24}O = C_{10}H_{13}O.C_5H_{11}$ (*S. 770*). Brechungsvermögen: WELT, *A. ch.* [7] **6**, 141.

Thymolschwefelsäure $C_{10}H_{14}O_4S = C_{10}H_{13}.O.SO_2.OH$. Das Kaliumsalz schmilzt bei 80° (VESLEY, *Bl.* [3] **25**, 49).

Chlorameisensäurethymylester $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_{10}H_{13}.O.COCl$. Flüssig. Kp_{25}: 122° bis 124° (BARRAL, MOREL, *Bl.* [3] **21**, 728).

***Aethylthymylcarbonat** $C_{13}H_{15}O_3 = C_{10}H_{13}.O.CO.O.C_2H_5$ (*S. 771*). Kp_{25}: 145—154°. D^0: 1,1524. n_D: 1,49981 (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 822).

***Carbamidsäurethymylester** $C_{11}H_{15}O_2N = C_{10}H_{13}.O.CO.NH_2$ (*S. 771, Z. 17 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) auf Thymol in Aether (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 851). — Schmelzp.: 133°.

Piperazin-N-Dicarbonsäuredithymylester $C_{26}H_{34}O_4N_2 = C_{10}H_{13}O.CO.N(C_2H_4)_2N.CO.O.C_{10}H_{13}$. *B.* Aus 10 g Piperazin (Spl. Bd. I, S. 628) und 40 g Dithymylcarbonat (Hptw. Bd. II, S. 771) und 100 ccm Alkohol (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **126**, 1803). — Krystalle. Schmelzp.: 139—140°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und Nitrobenzol, unlöslich in Wasser.

Dithymylthiocarbonat $C_{21}H_{26}O_2S = C_{10}H_{13}O.CS.C_{10}H_{13}O$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 110° (ECKENROTH, KOCK, *B.* **27**, 3411). Sehr leicht löslich in Aether und CCl_4.

***Thymoxyessigsäure** $C_{12}H_{16}O_3 = C_{10}H_{13}.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 771*). Schmelzp.: 145° (LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 360). Liefert beim Erhitzen mit Alkali auf 240—250° Thymooxycuminsäure (Hptw. Bd. II, S. 1582) bezw. Oxyterephtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1937) und m-Oxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1516) (LEDERER, D.R.P. 80747; *Frdl.* **IV**, 151).

Thymoxyacetanilid $C_{18}H_{21}O_2N = C_{10}H_{13}.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzpunkt: 81°. Löslich in Aether, leicht löslich in warmem Alkohol (LA., *Bl.* [3] **17**, 360).

Thymoxacet-p-Phenetidid (vgl. S. 397) $C_{20}H_{25}O_3N = C_{10}H_{13}.O.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 129—130° (LEDERER, D.R.P. 83538; *Frdl.* **IV**, 1161).

***α-Thymoxypropionsäure** $C_{13}H_{18}O_3 = C_{10}H_{13}.O.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 771*). Tafeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 68,5—69° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1273).

Aethylester $C_{15}H_{22}O_3 = C_{13}H_{17}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{760}: 267—272° (B., *B.* **33**, 1272).

α-Thymoxybuttersäure $C_{14}H_{20}O_3 = C_{10}H_{13}.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Trikline Prismen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 74—76,5° (B., *B.* **33**, 1273).

Aethylester $C_{16}H_{24}O_3 = C_{14}H_{19}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{773}: 273—278° (B., *B.* **33**, 1273).

α-Thymoxyisobuttersäure $C_{14}H_{20}O_3 = C_{10}H_{13}.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Nadeln. Schmelzpunkt: 69—71° (B., *B.* **33**, 1273).

Aethylester $C_{16}H_{24}O_3 = C_{14}H_{19}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{760}: 258—263° (B., *B.* **33**, 1273).

α-Thymoxyisovaleriansäure $C_{15}H_{22}O_3 = C_{10}H_{13}.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Oel. Kp_{60}: 228—229° unter geringer Zersetzung (B., *B.* **33**, 1274).

Aethylester $C_{17}H_{26}O_3 = C_{15}H_{21}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{760}: 275—283° (B., *B.* **33**, 1273).

Bernsteinsäure-Monothymylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{10}H_{13}O.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Thymolnatrium und Bernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 284) in Xylol (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 664; WELLCOME, D.R.P. 111207; *C.* **1900** II, 550). — Krystallaggregate aus Chloroform-Petroleumäther. Schmelzp.: 121—122°.

Camphersäure-Monothymylester (vgl. Spl. Bd. I, S. 341) $C_{20}H_{28}O_4 = C_{10}H_{13}O.CO.C_8H_{14}.CO_2H$. Krystallinische Masse aus Petroleumäther. Schmelzp.: 89° (SCHR., *Soc.* **75**, 666); 90° (W., D.R.P. 111207; *C.* **1900** II, 550).

Benzolsulfonsäurethymylester $C_{16}H_{18}O_3S = C_{10}H_{13}.O.SO_2.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55—56° (GEORGESCU, *B.* **24**, 417).

6-Chlorthymol $C_{10}H_{13}OCl = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_2Cl^6(OH)^3$. *B.* Beim Eintröpfeln von SO_2Cl_2 in Thymol (BOCCHI, *G.* **26** II, 403; PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 214). — Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 58—60° (B.); 62—64° (P., C.). Wird durch $MnO_2 + H_2SO_4$ in Thymochinon (Hptw. Bd. III, S. 364) übergeführt.

Methyläther $C_{11}H_{15}OCl = C_{10}H_{12}Cl.O.CH_3$. *B.* Aus Chlorthymol, Methyljodid und KOH (P., C., *G.* **28** I, 215). Aus Thymolmethyläther (Hptw. Bd. III, S. 770) und SO_2Cl_2 (P., ORTOLEVA, *G.* **28** I, 228). — $Kp_{760,2}$: 251°. Wird von $KMnO_4$ nicht oxydirt, von HNO_3 in ein Gemenge von Säuren verwandelt.

Acetat $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_{10}H_{12}Cl.O.CO.CH_3$. Flüssig (B.).

***Dichlorthymolglykuronsäure** $C_{16}H_{22}O_8Cl_2 = C_{10}H_{11}Cl_2.O.CH(OH).(CH.OH)_4 CO_2H$ (*S. 771*). Ueber Isolirung aus dem Harn von Kaninchen, denen Thymol eingegeben wurde, vgl.: KATSUYAMA, HATA, *B.* **31**, 2583. — Schmelzp.: 118°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — *Baryumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

***6-Jodthymol** $C_{10}H_{13}OJ = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_2J^6(OH)^3$ (*S. 772*). *B.* Aus Thymol, gelöst in Natronlauge, und Jodlösung (KALLE & Co., D.R.P. 107509; *C.* **1900** I, 1087). — Schmelzp.: 68—69°.

S. 772, Z. 22 v. u. statt: „$C_{12}H_{16}JO_2 = C_{10}H_{13}JO.C_2H_3O$“ lies: „$C_{12}H_{15}O_2J = C_{10}H_{12}JO.C_2H_3O$“.

***6-Nitrosothymol, Thymochinonoxim(2)** $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3.C{<}{}^{CH\text{———}CO}_{C(:N.OH).CH}{>}C.C_3H_7$ (*S. 772*). *Darst.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf Thymol, in alkoholischer Salzsäure gelöst (KLAGES, *B.* **32**, 1518). — Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1335,3 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 516). Addirt Chlor nicht, wird vielmehr sogleich substituirt (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 580). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin (+ Benzol) entsteht Aminothymol (S. 465) (PLANCHER, *G.* **25** II, 385).

2-Chlor-6-Nitrosothymol, 6-Chlorthymochinonoxim(2) $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_3.C{<}{}^{CCl\text{———}CO}_{C(:N.OH).CH}{>}C.C_3H_7$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des entsprechenden Chinons (Spl. zu Bd. III, S. 366) in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.-Gew.) und Natriumcarbonat (½ Mol.-Gew.) (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 101). — Hellgelbe, monokline (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75) Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 152°. Wird in fein vertheiltem Zustande durch verdünnte, kalte Salpetersäure (D: 1,2) zu Chlornitrothymol (S. 465) oxydirt (K., SCHÖN, *A.* **310**, 106).

Identisch(?) mit vorstehender Verbindung ist vielleicht die Verbindung, welche durch Chlorirung von Nitrosothymol in Chloroform (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 581) entsteht. — Gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°.

Acetylverbindung $C_{12}H_{14}O_3NCl = C_{10}H_{11}OCl:N.O.CO.CH_3$. Citronengelbe, rhombische (STROESCO) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76—77° (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 102).

Bromnitrosothymol *s. Hptw. Bd. II, S. 773, Z. 31 v. o. Wahrscheinlich identisch mit dieser Verbindung ist 6-Bromthymochinonoxim(2), Hptw. Bd. III, S. 367 u. Spl. dazu.*

2-Jod-6-Nitrosothymol *s. 6-Jodthymochinonoxim(2), Hptw. Bd. III, S. 367 u. Spl. dazu.*

***6-Nitrothymol** $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_2(NO_2)^6(OH)^3$ (*S. 773*). *B.* Durch Oxydation fein vertheilten Nitrosothymols (S. 464) mittels kalter, verdünnter Salpetersäure (D: 1,1) (KEHRMANN, SCHÖN, *A.* **310**, 107). — Fast farblose Nadeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 140—142°.

Aethyläther $C_{12}H_{17}O_3N = C_{10}H_{12}NO_3(C_2H_5)$. *B.* Durch Aethylirung von p-Nitrothymol (L. u. E. HOFFMANN, D.R.P. 67568; *Frdl.* **III** 909; MARQUART, SCHULZ, D.R.P. 71159; *Frdl.* **III**, 910). Durch Nitrirung von Thymoläthyläther (Hptw. Bd. II, S. 770), bezw. Einwirkung von Salpetersäure auf Thymoläthyläthersulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 847) (H.; M., SCH.). — Hellgelbe, rhombische Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 60—61°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Flüchtig mit Wasserdampf.

***2,6-Dinitrothymol** $C_{10}H_{12}O_5N_2 = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H(NO_2)_2^{2,6}(OH)^3$ (*S. 773*). *B.* Aus Nitrosothymol (S. 464) und N_2O_4 (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **28** I, 308). — *Darst.* nach {LALLEMAND} vgl.: SCHWARZ, *M.* **19**, 146.

***2,5,6-Trinitrothymol** $C_{10}H_{11}O_7N_3 = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6(NO_2)_3^{2,5,6}(OH)^3$ (*S. 773*). *B.* Bei vorsichtiger Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das in H_2SO_4 gelöste Dinitrothymol (s. o.) (MALDOTTI, *G.* **30** II, 365). — Prismatische, gelbliche Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 111°. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. Bei ca. 150° sich heftig zersetzend. Kryoskopisches Verhalten: M. Cyankalium färbt intensiv roth.

Aethyläther $C_{12}H_{15}O_7N_3 = C_{10}H_{10}O_6N_3(O.C_2H_5)$. *B.* Aus dem Silbersalz des Trinitrothymols (7,5 g) durch 5-stdg. Kochen mit C_2H_5J (4 g) in absolutem Aether (M., *G.* **30** II, 369). — Weisse, rhombische Schuppen aus Alkohol oder rectanguläre Prismen. Schmelzp.: 75°.

Acetat $C_{12}H_{13}O_8N_3 = C_{10}H_{10}O_6N_3(O.CO.CH_3)$. *B.* Beim 5-stdg. Erhitzen von 10 g Trinitrothymol mit 10 g Acetanhydrid auf 150° (M., *G.* **30** II, 368). — Hellgelbe Schuppen oder Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 135°.

2-Chlor-6-Nitrothymol $C_{10}H_{12}O_3NCl = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6HCl^2(NO_2)^6(OH)^3$. *B.* Durch Oxydation fein vertheilten 6-Chlorthymochinonoxims(2) (S. 464) mittels verdünnter, kalter Salpetersäure (D: 1,2) (KEHRMANN, SCHÖN, *A.* **310**, 106). Aus 6-Nitrothymol (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Chlor in Eisessiglösung (K., SCH.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 116°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, weniger in kaltem Ligroïn.

Bromnitrothymol** $C_{10}H_{12}O_3NBr = (CH_3)(C_3H_7)C_6HBr(NO_2).OH$ (*S. 773*). a) ****2-Brom-6-Nitrothymol (*S. 773*). *B.* Durch Oxydation fein vertheilten 6-Bromthymochinonoxims(2) (Hptw. Bd. III, S. 367 u. Spl. dazu) mittels verdünnter, kalter Salpetersäure (D: 1,1) (K., SCH., *A.* **310**, 107). Aus 6-Nitrothymol (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (K., SCH.). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 109°.

***6-Aminothymol** $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_2(NH_2)^6(OH)^3$ (*S. 773*). *B.* Beim Eintragen von 10 g Carvoxim (Hptw. Bd. III, S. 113) in 20 ccm mit SO_2 gesättigte conc. Schwefelsäure (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 369). Beim Behandeln von Bithymochinonoxim (Hptw. Bd. III, S. 365) mit Sn + HCl (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* **18**, 3199). Beim Behandeln von Oxybishydrocarvoxim (Hptw. Bd. III, S. 483) mit conc. Schwefelsäure (W., *A.* **291**, 348). — Blättchen aus Fuselöl. Schmelzp.: 176—177°. Beim Kochen mit $FeCl_3$-Lösung entsteht Thymochinon (Hptw. Bd. III, S. 364). — *$C_{10}H_{15}ON.HCl$. Krystallinisch (PLANCHER, *G.* **25** II, 387). Schmelzp.: 255° unter geringer Bräunung (W., NEUMANN, *B.* **28**, 663).

Methyläther $C_{11}H_{17}ON = C_{10}H_{14}NO.CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Acetaminothymolmethyläther (s. u.) mit Salzsäure (W., N.). — $C_{11}H_{17}ON.HCl$. Schmelzp.: 250° unter Zersetzung.

Aethyläther $C_{12}H_{19}ON = C_{10}H_{14}NO.C_2H_5$. *B.* Durch Reduction von 6-Nitrothymoläthyläther mit Sn + HCl in alkoholischer Lösung (MARQUART & SCHULZ, D.R.P. 71154; *Frdl.* **III**, 910). — Oel. — $SnCl_4$-Doppelsalz. Nadeln.

6-Acetaminothymol $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(NH.C_2H_3O).OH$. *B.* Aus dem Diacetaminothymolacetat (S. 466) mit conc. Salzsäure (W., N.). Aus Aminothymol und Essigsäureanhydrid in der Kälte (PLANCHER, *G.* **25** II, 388). — Schmelzp.: 174,5°. Schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leicht in Kalilauge.

Acetaminothymolmethyläther $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(NH.C_2H_3O)(O.CH_3)$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 139° (W., N.).

Acetaminothymoläthyläther $C_{14}H_{21}O_2N = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(NH.C_2H_3O)(O.C_2H_5)$. *B.* Durch Reduction von 6-Nitrothymoläther mit Zinn und Eisessig (L. u. E. HOFFMANN, D.R.P. 67568; *Frdl.* III, 909). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, unlöslich in Wasser.

Diacetaminothymolacetat $C_{16}H_{21}O_4N = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2[N(C_2H_3O)_2](O.CO.CH_3)$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Aminothymol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (W., N.; PL.). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 91°. Liefert mit conc. Salzsäure Acetaminothymol (S. 465).

Chloracetylaminothymoläthyläther $C_{14}H_{20}O_2NCl = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(NH.CO.CH_2Cl)(O.C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf in Toluol gelösten 6-Aminothymoläthyläther (MARQUART & SCHULZ, D.R.P. 71154; *Frdl.* III, 910). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 154°.

Bromacetaminothymoläthyläther $C_{14}H_{20}O_2NBr = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(NH.CO.CH_2Br)(O.C_2H_5)$. *B.* Aus 6-Aminothymoläthyläther und Bromacetylbromid in Toluollösung (M. & S., D.R.P. 71154; *Frdl.* III, 911). — Schmelzp.: 145°.

Aminoacetylthymoläthyläther $C_{14}H_{22}O_2N_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(NH.CO.CH_2.NH_2)(O.C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von conc., alkoholischem Ammoniak auf Chloracetylaminothymoläthyläther (s. o.) (M. & S., D.R.P. 71154; *Frdl.* III, 911). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 104—105°. Unlöslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich.

Nitroaminothymol $C_{10}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H(NO_2)(NH_2).OH$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Benzoylderivats (Spl. zu Bd. II, S. 1148) mit alkoholischem Kali (SODERI, *G.* **25** II, 404). — Rothbraune Nadeln aus Alkohol, sehr leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{14}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H(NO_2)(NH.C_2H_3O).O.CO.CH_3$. Kleine, gelbe Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 157—158° (S.).

16) ***p-sec.-Butylphenol*** $(C_2H_5)(CH_3)CH.C_6H_4.OH$. *B.* Durch Verschmelzen von sec. Butylbenzol-p-Sulfonsäure mit KOH (ESTREICHER, *B.* **33**, 442). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 53—54°. $Kp_{750,6}$: 239,5—240,5° (corr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Flüchtig mit Wasserdampf.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = (C_2H_5)(CH_3)CH.C_6H_4.O.CO.CH_3$. Flüssig. $Kp_{743,9}$: 255,5° (corr.). Mischbar mit Alkohol und Aether, nicht mit Wasser. Riecht anisartig (E., *B.* **33**, 442).

17) ***1-Methyl-4-Propylphenol(2)*** $(CH_3)^1(CH_3.CH_2.CH_2)^4C_6H_3(OH)^2$. *B.* Beim Schmelzen von 1-Methyl-4-Propylbenzolsulfonsäure(2) mit Kali (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 896). — Flüssig. Kp: 239,4—240,5° (corr.).

18) ***1-Methyl-3-Isopropylphenol(5), s-Carvacrol*** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3)OH$. *B.* Durch Eintragen von 2 At.-Gew. Brom in 1-Methyl-3-Methoäthyl-Cyclohexen(6)-on(5) (Spl. Bd. I, S. 527), gelöst in Eisessig, und Erwärmen (KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2347). — Schmelzpunkt: 54°. Kp: 241°. Giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung.

Tribrom-s-Carvacrol $C_{10}H_{11}OBr_3$. *B.* Aus s-Carvacrol und überschüssigem Brom (K.). — Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Chloroform.

19) ***1,3-Diäthylphenol(5)*** $(C_2H_5)_2C_6H_3(OH)$. *B.* Man mischt je 300 g Phenol und Diäthyläther unter Kühlung mit 1200 g $AlCl_3$ und erwärmt dann auf 145°, bis zum Eintritt der Reaction (JANNASCH, RATHJEN, *B.* **32**, 2392). — Nadeln oder Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 77°. Kp: 239°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

2,4,6-Tribromdiäthylphenol $C_{10}H_{11}OBr_3 = (C_2H_5)_2C_6Br_3.OH$. *B.* Durch Bromiren von Diäthylphenol in Eisessig (J., R., *B.* **32**, 2392). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 128°.

2,4,6-Trinitrodiäthylphenol $C_{10}H_{11}O_7N_3 = (C_2H_5)_2(NO_2)_3C_6.OH$. *B.* Durch Zufügen von rauchender Salpetersäure zur gekühlten Eisessiglösung des Diäthylphenols (J., R., *B.* **32**, 2392). — Rhombische Krystalle aus Essigsäure. Gelbe Blätter oder durchsichtige Rhomboëder aus Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; in Wasser schwieriger löslich als Pikrinsäure. — Anilinsalz. Goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 91°.

6. *Phenole $C_{11}H_{16}O$ (*S. 775—776*).

1 u. 2) *Die im Hptw. sub Nr. 1 als p-Isoamylphenol aufgeführte Verbindung ist als identisch mit dem sub Nr. 2 aufgeführten* ***p-Tertiäramylphenol, 1¹,1¹-Dimetho-1-Propylphenol(4)*** *$CH_3.CH_2.C(CH_3)_2C_6H_4.OH$ erkannt worden* (ANSCHÜTZ, BECKERHOFF, *B.* **28**, 407). *Die im Hptw. sub Nr. 1 u. 2 befindlichen Angaben sind daher zu vereinigen.* *B.* Aus Phenol und tert. Amylchlorid mittels $FeCl_3$ (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2428). Aus

Phenol und Chlorameisensäureisoamylester mittels $FeCl_3$ (MEISSEL, *B.* **32**, 2423). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 93—94° (M.). Kp_{12}: 130,6° (A., B., *B.* **28**, 408).

3) ****5-Pseudobutyl-o-Kresol*** $(CH_3)_3C.C_6H_3(CH_3).OH$ (*S. 776*). Ueber die Einwirkung von Jodjodkalium auf die kalte, wässerige Lösung (Bildung von „Europhen"): vgl. BAYER & Co., D.R.P. 56 830; *Frdl.* **III**, 869.

S. 776, Z. 18 v. o. statt: „$C_{12}H_{15}N_6O_7$" lies: „$C_{12}H_{15}O_7N_3$".

6) ***5-Isobutyl-m-Kresol, 1-Methyl-3-Methopropylphenol(5)*** $(CH_3)[(CH_3)_2CH.CH_2]C_6H_3.OH$. *B.* Man trägt allmählich unter Kühlung 8,5 g Brom, verdünnt mit 5 g CS_2, in das Gemisch aus 10 g 1-Methyl-3-Methopropylcyclohexen(6)-on(5) (Spl. Bd. I, S. 528) und 8 g CS_2 ein, verdunstet den CS_2 und erhitzt den Rückstand auf 120° (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 339). — Kp_{20}: 142—144°.

Tribromderivat $C_{11}H_{13}OBr_3$. *B.* Aus Isobutyl-m-Kresol und überschüssigem Brom (K., *A.* **288**, 339). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 128—130°. Leicht löslich in Chloroform, warmem Alkohol und Benzol.

7) ***Pseudobutyl-m-Kresol, 1-Methyl-x-Dimethoäthylphenol(3)*** $(CH_3)[(CH_3)_3C]C_6H_3.OH$. **Methyläther** $C_{12}H_{18}O = C_{11}H_{15}O.CH_3$. *B.* Aus m-Kresolmethyläther und Iso- oder Pseudo-Butylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (BAUR, D.R.P. 62 362; *Frdl.* **III**, 879). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 222—224°. Das mittels rauchender Salpetersäure erhaltene Nitroproduct krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln, die stark nach Moschus riechen.

Aethyläther. Kp: 235—240° (B.).

8. *Phenole $C_{13}H_{20}O$ (*S. 776*).

S. 776, Z. 10 v. u. statt: „25" lies: „255".

4) ***1-Methyl-3-Hexylphenol(5)*** $(CH_3)^1(C_6H_{13})^3C_6H_3(OH)^5$. *B.* Aus dem entsprechenden Keton $C_{13}H_{22}O$ (Spl. Bd. I, S. 528, Nr. 8, 1), analog dem 5-Isobutyl-m-Kresol (s. o.) (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 346). — Kp_{18}: 160—162°.

Tribromderivat $C_{13}H_{17}OBr_3$. *B.* Aus dem 1,3,5-Methylhexylphenol und überschüssigem Brom (K.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 137—139°. Leicht löslich in Chloroform.

9. *Phenole $C_{14}H_{22}O$ (*S. 776—777*).

2) ***Tetraäthylphenol*** $(C_2H_5)_4C_6H.OH$. *B.* Man erwärmt ein Gemisch von 100 g Phenol, 180 g Diäthyläther und 550 g $AlCl_3$ auf 145°, fractionirt und vermischt die bei 260—280° siedenden Antheile mit verdünnter Natronlauge (JANNASCH, RATHJEN, *B.* **32**, 2393). — Nadeln. Schmelzp.: 45°. Kp: 270—271°. Sehr leicht löslich, ausser in Wasser und verdünnter Natronlauge.

S. 777, Z. 17 v. o. statt: „Paracatol" lies: „Paracotol".

C. *Thiophenole $C_nH_{2n-6}S$, Sulfide, Selenide und Telluride (*S. 777—828*).

Zur *Darstellung* der Thiophenole geht man nach BOURGEOIS (*R.* **18**, 426) meist am besten von den Sulfonsäurechloriden aus, führt sie in das Zinksalz der entsprechenden Sulfinsäure über und reducirt dieses mit Zinkstaub und Salzsäure zunächst bei niederer Temperatur, dann in der Wärme.

Bei der {Darstellung nach LEUCKART} (*S. 778*) durch Umsetzen von Diazoniumsalzen mit Xanthogenaten treten bei Anwendung grösserer Mengen sehr heftige Explosionen ein, wenn man nicht bei einer Temperatur arbeitet, bei welcher der primär gebildete Diazothionthiolsäureester gleich rasch zersetzt wird (B., *R.* **18**, 447).

Im Gegensatz zu den Phenolen zeigen die Thiophenole im *kryoskopischen Verhalten* keine Anomalien (AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 534).

Durch Erhitzen der Bleisalze von Thiophenolen mit Bromderivaten von Kohlenwasserstoffen auf 230° gelingt die Darstellung von Sulfiden: $2C_6H_5Br + (C_6H_5S)_2Pb = PbBr_2 + 2(C_6H_5)_2S$ (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2312).

S. 779, Z. 14 v. o. statt: „Jacobsen" lies: „Jacobson".

I. *Thiophenol, Phenylmercaptan $C_6H_6S = C_6H_5.SH$ (*S. 779—819*). *B.* Beim Erwärmen von Benzolsulfonsäurechlorid (S. 69) mit conc. KJ-Lösung (LANGMUIR, *B.* **28**, 96). —

Darst. Durch Reduction des durch Einwirkung von PCl_5 auf reines Natriumbenzolsulfonat erhaltenen rohen Benzolsulfonsäurechlorids mittels Zink und Salzsäure, möglichst in der Kälte (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2319; *R.* **18**, 433). — Kp_{50}: 86,2°. Kp_{100}: 103,6°. Kp_{760}: 169,5°. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 531. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat und 1,2-Dibrom-2-Methylpropan (Spl. Bd. I, S. 44) entsteht Phenyldisulfid (S. 480) (OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 299). Beim Erwärmen mit Chloräthylenchlorid (Spl. Bd. I, S. 34) (+ Alkohol) entsteht Vinyltrithiophenyl (S. 470). — $C_6H_5.S.Fe(NO)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Einleiten von NO in ein Gemisch aus 28 g Eisenvitriol, 100 g Wasser, 11,8 g KOH und 6 g $C_6H_5.SH$ (HOFMANN, WIEDE, *Z. a. Ch.* **9**, 302). Bei zweitägigem Stehen eines in der Kälte bereiteten Gemisches aus $Fe_4K(NO)_7S_3 + H_2O$ und 7 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in wässeriger oder alkoholischer Lösung (H., W., *Z. a. Ch.* **11**, 289). Durch Eintragen von 12 g krystallisirtem Diazobenzolnitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1517) in 1 Mol.-Gew. $Fe_4K(NO)_7S_3 + H_2O$, gelöst in absolutem Alkohol (H., W.). Schwarze Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 179°.

*S. 779, Z. 21 v. u. statt: „A. ch. [6] **17**" lies: „A. ch. [6] **14**".*

Dijodmethylphenylsulfon $C_7H_6O_2J_2S = C_6H_5.SO_2.CHJ_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylsulfonessigsäure (S. 471) in gesättigter, wässeriger Lösung mit Jod auf dem Wasserbade (RAMBERG, *Ph. Ch.* **34**, 586). — Schwachgelbe Krystalle. Schmelzp.: 96—97°.

* **Diäthylsulfon-Phenylsulfonmethan** $C_{11}H_{16}O_6S_3 = C_6H_5.SO_2.CH(SO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 780*). Verhält sich wie eine sehr starke, einbasische Säure (KÖTZ, *B.* **33**, 1127).

* **Propylphenylsulfon** $C_9H_{12}O_2S = C_6H_5.SO_2.C_3H_7$ (*S. 783*). a) * ***Normalpropylderivat*** $C_6H_5.SO_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 783*). *B.* Aus α-phenylsulfon-n-buttersaurem (S. 471) Natrium beim Erhitzen auf 110° (TRÖGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 334).

βγ-Dichlorpropylphenylsulfon $C_9H_{10}O_2Cl_2S = C_6H_5.SO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus Allylphenylsulfon (S. 469), gelöst in wenig CCl_4, mit Chlor (T., HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 204). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 72—73°. Leicht löslich in Holzgeist und Essigester.

α-Brompropylphenylsulfon $C_9H_{11}O_2BrS = C_6H_5.SO_2.CHBr.CH_2.CH_3$. *B.* Aus α-Phenylsulfon-n-Buttersäure (S. 471), Brom und Wasser bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 337). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 77—78°.

β- oder γ-Brompropylphenylsulfon $C_9H_{11}O_2BrS = C_6H_5.SO_2.C_3H_6Br$. *B.* Aus Allylphenylsulfon (S. 469) durch Erhitzen mit Eisessig-HBr auf 120° (T., H., *J. pr.* [2] **55**, 209). — Gelbliches Oel.

βγ-Dibrompropylphenylsulfon $C_9H_{10}O_2Br_2S = C_6H_5.SO_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2 At.-Gew. Brom in 1 Mol.-Gew. Allylphenylsulfon (S. 469) (OTTO, *A.* **283**, 188). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser auf 110° entsteht βγ-Dioxypropylphenylsulfon (s. u.). Liefert mit alkoholischer Kalilauge Benzolsulfinsäure (S. 66) und Propargylalkohol (Spl. Bd. I, S. 87). Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium entstehen Propylendiphenylsulfon (S. 469), wenig Allyltriphenylsulfon (S. 469) und Benzolsulfonsäure (O.). Liefert mit alkoholischem K_2S nicht das erwartete Sulfid, sondern ein Sulfoxyd(?) $C_{18}H_{20}O_5S_4$ (s. u.). Durch alkoholisches KSH lässt sich das entsprechende Thioglykol nicht gewinnen, wohl aber durch Natriummercaptide die Thioglykoläther (TRÖGER, *C.* **1897** II, 952).

Verbindung $C_{18}H_{20}O_5S_4$. *B.* Aus βγ-Dibrompropylphenylsulfon und alkoholischem Kaliumsulfid (T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 446). — Blättchen. Schmelzp.: 157—158°. Löslich in Essigester, warmem Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Petroleumäther. Giebt bei der Oxydation mit Permanganat Phenylallyldisulfon (S. 469).

β- oder γ-Jodpropylphenylsulfon $C_9H_{11}O_2JS = C_6H_5.SO_2.C_3H_6J$. *B.* Aus Allylphenylsulfon (S. 469) und HJ bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° (T., HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 211). — Dunkles Oel.

Di-β-phenylsulfonpropyläther $C_{18}H_{22}O_5S_2 = (C_6H_5.SO_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2O$. *B.* Entsteht neben Benzolsulfinsäure beim Erhitzen von Trimethylendiphenylsulfon (S. 469) mit alkoholischem Kali auf 120° (OTTO, *B.* **24**, 1834). — Glasglänzende, monokline Krystalle (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **51**, 294). Schmelzp.: 85°.

Acetonylphenylsulfid $C_6H_5.S.CH_2.CO.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 790.*

Phenylsulfonaceton $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.CH_3$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 790 bis 792.*

βγ-Dioxypropylphenylsulfon $C_9H_{12}O_4S = C_6H_5.SO_2.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen auf 110° von βγ-Dibrompropylphenylsulfon (s. o.) mit Wasser (O., *A.* **283**, 189). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Phenylallyldisulfon $C_9H_{10}O_4S_2 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CH.CH_2$ (?) (CH and CH_2 bridged by SO_2). *B.* Durch Oxydation der Verbindung $C_{18}H_{20}O_5S_4$ (S. 468) mit Permanganat (Tröger, Hornung, *J. pr.* [2] **56**, 450). — Weisses, mikrokrystallinisches Pulver. Bei 230° noch nicht geschmolzen.

Phenylsulfonpropylendithioglykoldiamyläther $C_{19}H_{32}O_2S_3 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CH(S.C_5H_{11}).CH_2.S.C_5H_{11}$. *B.* Durch tagelanges Kochen von Natriumamylmercaptid in alkoholischer Lösung mit $\beta\gamma$-Dibrompropylphenylsulfon (S. 468) (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 453). — Goldgelbes Oel.

Phenylsulfonpropylenbisamylsulfon $C_{19}H_{32}O_6S_3 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CH(SO_2.C_5H_{11}).CH_2.SO_2.C_5H_{11}$. *B.* Durch Oxydation des Phenylsulfonpropylendithioglykoldiamyläthers (s. o.) mit Permanganat (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 454). — Nadeln. Schmelzp.: 120°.

b) ****Isopropylphenylsulfon*** $C_6H_5.SO_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 783*). *B.* Aus dem Natriumsalz der Phenylsulfonisobuttersäure durch Erhitzen mit Kali auf 170° (T., Uhde, *J. pr.* [2] **59**, 336).

Oxyisopropylphenylsulfon, β-Phenylsulfon-n-Propylalkohol $C_9H_{12}O_3S = CH_3.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.OH$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 20 g Propylendiphenylsulfon (s. u.) mit 100 ccm Wasser und 25 ccm Natronlauge von 33% (Otto, *J. pr.* [2] **51**, 287). Man sättigt die filtrirte Lösung mit CO_2 und extrahirt mit Aether. — Nadeln. Monokline (Brugnatelli) Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 46°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entstehen Benzolsulfinsäure (S. 66) und Propylalkohol (Spl. Bd. I, S. 73). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung Benzolsulfonsäure, Essigsäure und Propionsäure.

Isoamylphenylsulfon $C_{11}H_{16}O_2S = C_6H_5.SO_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Tafeln. Schmelzpunkt: 37° (O., *A.* **284**, 303).

Allylphenylsulfon $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5.SO_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem (S. 66) Natrium und Allylbromid (Spl. Bd. I, S. 50), gelöst in Alkohol (Otto, *A.* **283**, 184). — Oel. Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Allylalkohol (Spl. Bd. I, S. 82) und Benzolsulfinsäure. Mit Sn + HCl (+ Alkohol) entsteht Thiophenol. Einwirkung von Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren: Tröger, Hintze, *J. pr.* [2] **55**, 202.

* **Allyltriphenylsulfon** $C_{21}H_{20}O_6S_3 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.SO_2.C_6H_5$ (*S. 783, Z. 26 v. o.*). *B.* Bei der Oxydation von β,γ-Bisphenylthiopropyl-Phenylsulfon (S. 470) mit $KMnO_4$ (O., *A.* **283**, 205).

* **Aethylendiphenyldisulfon** $C_{14}H_{14}O_4S_2 = (C_6H_5.SO_2)_2C_2H_4$ (*S. 783*). *B.* Beim Erwärmen von Chloräthylenchlorid (Spl. Bd. I, S. 34) mit benzolsulfinsaurem (S. 66) Natrium und Alkohol (Otto, *B.* **27**, 3055). Bei gelindem Erwärmen von Vinyltrithiophenyl (S. 470) mit $KMnO_4$-Lösung (von 3%) + wenig Benzol, unter jeweiligem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (O., *B.* **27**, 3057).

Aethylidendiphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_4S_2 = CH_3.CH(SO_2.C_6H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 790 u. Spl. Bd. II, S. 472.*

Dithiodiphenyldimethylmethan $(C_6H_5S)_2C(CH_3)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 790.*

Sulfone** $C_{15}H_{16}O_4S_2$ (*S. 784*). a) ****Trimethylendiphenyldisulfon $CH_2(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$ (*S. 784*). *B.* Bei der Oxydation von Trimethylendiphenylsulfid — erhalten aus Natriumthiophenol und Trimethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 43) — mit $KMnO_4$-Lösung (Otto, *J. pr.* [2] **51**, 293). — {Alkoholisches Kali spaltet bei 120° in Benzolsulfinsäure und} Di-β-phenylsulfonpropyläther (S. 468).

***Oxyd** $C_{18}H_{22}O_5S_2$ (*S. 784*) *ist Di-β-phenylsulfonpropyläther* $(C_6H_5.SO_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2O$, *vgl. S. 468.*

Diphenylsulfonaceton $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 791.*

b) ****Propylendiphenyldisulfon*** $CH_3.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.SO_2.C_6H_5$ (*S. 784*). *B.* Bei 4-tägigem Kochen, unter jeweiligem Neutralisiren mit alkoholischer Kalilauge, von 1 Mol.-Gew. 1,2-Dibrompropan (Spl. Bd. I, S. 43) mit 2 Mol.-Gew. benzolsulfinsaurem Natrium (S. 66) (+ Alkohol) (O., *J. pr.* [2] **51**, 286), Bei der Oxydation von Propylendiphenylsulfid — erhalten aus Natriumthiophenol und 1,2-Dibrompropan — mit $KMnO_4$ (+ Eisessig) (O.). — Schmelzp.: 116° (O.). Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge (von 33%) in Benzolsulfinsäure, β-Phenylsulfonpropylalkohol (s. o.) und eine Verbindung $[CH_3.CH(SO_2.C_6H_5)CH_2]_2O$ (?) vom Schmelzp.: 146—147°.

Eine vielleicht stereoisomere(?) Verbindung entsteht bei mehrtägigem Kochen von 10 g β-γ-Dibrompropylphenylsulfon (S. 468) mit 10 g benzolsulfinsaurem Natrium, gelöst in Alkohol (O., *A.* **283**, 195); ferner bei 2-tägigem Kochen von benzolsulfinsaurem Natrium, gelöst in Alkohol mit 1,2,3-Tribrompropan (Spl. Bd. I, S. 43) (O.). — Schmelzpunkt: 101—102°.

Brompropylendiphenylsulfon $CH_2Br.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.SO_2.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 783, Z. 9 v. o.*

c) ****Diphenylsulfondimethylmethan*** $(C_6H_5.SO_2)_2C(CH_3)_2$ (*S. 784*). *B.* Beim Behandeln von Dithiophenyldimethylmethan $(C_6H_5S)_2C(CH_3)_2$ ((Hptw. Bd. II, S. 790, Z. 25 v. o.) mit $KMnO_4$ und etwas Schwefelsäure (Baumann, *B.* **19**, 2810).

S. 784, Z. 19 v. o. statt: „$CH_2(SO_2.C_2H_5)_2$ mit CH_2J_2" lies: „$CH_2(SO_2.C_6H_5)_2$ mit CH_3J".

2,2,Bisphenylsulfon-1-Aminopropan, Disulfon des Aminoaceton-Diphenylmercaptols $C_{15}H_{17}O_4NS_2 = NH_2.CH_2.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH_3$. *B.* Bei der Spaltung von Phtalimidoacetondiphenylsulfon ((Spl. zu Bd. II, S. 1814) mit Salzsäure bei 180° (neben viel Aethylidendiphenylsulfon) (Posner, Fahrenhorst, *B.* **32**, 2768). — Flockiger Niederschlag aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak. — $(C_{15}H_{17}O_4NS_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln aus verdünnter Salzsäure. Schmelzp.: 135—150°.

1-Aethylsulfon-2,2-Bisphenylsulfonpropan $C_2H_5.SO_2.CH_2.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 783, Z 15 v. o.*

Sulfone $C_{16}H_{18}O_4S_2$. a) ***2,3-Bisphenylsulfonbutan*** $CH_3.CH(SO_2.C_6H_5).CH(SO_2.C_6H_5)_2CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von 16 g benzolsulfinsaurem (S. 66) Natrium mit 10 g 2,3-Dibrombutan (Spl. Bd. I, S. 44) (+ Alkohol) (Otto, *J. pr.* [2] **51**, 303). — Oel. Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol.

b) ***1,2-Bisphenylsulfon-2-Methylpropan*** $C_6H_5.SO_2.CH_2.C(SO_2.C_6H_5)(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. benzolsulfinsaurem (S. 66) Natrium mit 1 Mol.-Gew. 1,2-Dibrom-2-Methylpropan (Spl. Bd. I, S. 44) (+ Alkohol) (O., *J. pr.* [2] **51**, 297). — Oel. Mischbar mit Aether und Benzol.

S. 784, Z. 21 v. o. statt: „$(C_2H_5)_2C(SO_2.C_2H_5)_2$" lies: „$(C_2H_5)_2C(SO_2.C_6H_5)_2$".

Amylendiphenylsulfon $C_{17}H_{20}O_4S_2 = C_5H_{10}(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Bei 8-tägigem Erhitzen von 20 g Amylenbromid mit 30 g benzolsulfinsaurem (S. 66) Natrium (+ Alkohol) (O., *J. pr.* [2] **51**, 305). — Oel.

Vinyltrithiophenyl, 1,1,2-Trisphenylthioäthan $C_{20}H_{18}S_3 = C_6H_5.S.CH_2.CH(S.C_6H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 42 g Natriumthiophenol mit 20 g Chloräthylenchlorid (Spl. Bd. I, S. 34) und Alkohol (Otto, *B.* **27**, 3056). — Kp: oberhalb 300° unter Zersetzung. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Wärme entstehen Aethylendiphenyldisulfon (S. 469) und Benzolsulfonsäure, in der Kälte entsteht Vinyltriphenylsulfon (s. u.).

Sulfone** $C_{20}H_{18}O_6S_3$ (*S. 784—785*). b) ****Vinyltriphenylsulfon, 1,1,2-Trisphenylsulfonäthan $C_6H_5.SO_2.CH_2.CH(SO_2.C_6H_5)_2$ (*S. 785*). *B.* Bei der Oxydation von Vinyltrithiophenyl (s. o.) mit $KMnO_4$-Lösung von 3% in der Kälte, unter jeweiligem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (O., *B.* **27**, 3057). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 85—86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erwärmen mit Natronlauge werden 3 Mol. Benzolsulfinsäure (S. 66) abgespalten.

Thiophenylacetonphenylmercaptol $C_6H_5.S.CH_2.C(S.C_6H_5)_2.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 792.*

Phenylsulfonacetonphenylmercaptol $C_6H_5.SO_2.CH_2.C(S.C_6H_5)_2.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 790.*

Thiophenyldiphenylsulfonpropan $C_6H_5.SO_2.CH_2.C(S.C_6H_5)(SO_2.C_6H_5).CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 791.*

Phenylsulfonpropylendithioglykoldiphenyläther, $\beta\gamma$-Bisphenylthiopropyl-Phenylsulfon $C_{21}H_{20}O_2S_3 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CH(S.C_6H_5).CH_2.S.C_6H_5$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 10 g $\beta\gamma$-Dibrompropylphenylsulfon (S. 468) mit 7,71 g Natriumthiophenol (+ Alkohol) (O., *A.* **283**, 204). Aus Bisphenylthiopropylchlorid $CH_2Cl.CH(S.C_6H_5).CH_2.S.C_6H_5$, welches aus Epichlorhydrin (Spl. Bd. I, S. 114) durch Einwirkung von Thiophenol und Chlorzink gewonnen wird, und benzolsulfinsaurem Natrium (O.). — Nadeln aus Alkohol + Benzol. Schmelzp.: 75—77°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ + verdünnter Schwefelsäure entsteht Allyltriphenylsulfon (S. 469).

Allyltriphenylsulfon $C_6H_5.SO_2.CH_2.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.SO_2.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 783, Z. 26 v. o. und Spl. Bd. II, S. 649.*

Tetrathiophenylglyoxal $(C_6H_5S)_2CH.CH(S.C_6H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 790.*

Trithiotriphenylphosphat $C_{18}H_{15}OS_3P = OP(S.C_6H_5)_3$. *B.* Durch Schütteln von Phenylmercaptan in gut gekühlter, verdünnter Natronlauge mit $POCl_3$ (neben Phenyldisulfid, S. 480) (Autenrieth, Hildebrand, *B.* **33**, 2111). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 114°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Trithiotriphenylthiophosphat $SP(S.C_6H_5)_3$ *s. Triphenylperthiophosphat, Hptw. Bd. II, S. 661.*

***Phenylthiolglykolsäure** $C_8H_8O_2S = C_6H_5.S.CH_2.CO_2H$ (*S. 785*). *Darst.* Durch Umsetzung von $C_6H_5.SNa$ mit chloressigsaurem (Spl. Bd. I, S. 167) Natrium (Ramberg, *Ph. Ch.* **34**, 562).

***Phenylsulfonessigsäure** $C_8H_8O_4S = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 785—786*). Die Einwirkung von Brom führt zum Dibrommethylphenylsulfon (Hptw. Bd. II, S. 780); Verlauf dieser Reaction: R., *Ph. Ch.* **34**, 561. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung mit Jod entsteht Dijodmethylphenylsulfon (S. 468).

***Aethylester** $C_{10}H_{12}O_4S = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 786*). *Natriumverbindung $Na.C_{10}H_{11}O_4S$. Das Metall ist durch Alkyle austauschbar (Michael, *J. pr.* [2] **60**, 96).

Anilid $C_{14}H_{13}O_3NS = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium (S. 66) auf Chloracetanilid (S. 170) in warmer, alkoholischer Lösung (Grothe, *Ar.* **238**, 592). — Nadeln. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Zerfällt, mit 10%iger alkoholischer Kalilauge gekocht, in Anilin, Methylphenylsulfon (Hptw. Bd. II, S. 780) und K_2CO_3.

Methylanilid $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracetmethylanilid (S. 175) mit benzolsulfinsaurem Natrium (S. 66) in alkoholischer Lösung (G., *Ar.* **238**, 598). — Monokline Säulen. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

o-Toluid $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 150° (G., *Ar.* **238**, 593).

p-Toluid $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 153° (G.).

o-Xylidid $C_{16}H_{17}O_3NS = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH^4.C_6H_3(CH_3)_2^{1.2}$. Nadeln. Schmelzp.: 141° (G., *Ar.* **238**, 595).

p-Xylidid $C_{16}H_{17}O_3NS = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH^2.C_6H_3(CH_3)_2^{1.4}$. Nadeln. Schmelzp.: 143° (G., *Ar.* **238**; 596).

p-Phenetidid $C_{16}H_{17}O_4NS = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 151° (G., *Ar.* **238**, 597).

Phenylsulfonacetylcarbamidsäureäthylester, Phenylsulfonacetylurethan $C_{11}H_{13}O_5NS = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH.CO.O.C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetyläthylurethan (Spl. Bd. I, S. 714) und benzolsulfinsaurem (S. 66) Natrium (Frerichs, *Ar.* **237**, 289). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 69°. Löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Zersetzt sich mit siedender, wässeriger Natronlauge in Phenylsulfonessigsäure, NH_3, CO_2 und $C_2H_5.OH$, mit kalter, alkoholischer Kalilauge in Phenylsulfonessigsäure und Urethan (Spl. Bd. I, S. 710), mit siedender, alkoholischer Kalilange in Methylphenylsulfon (Hptw. Bd. II, S. 780), CO_2, NH_3 und $C_2H_5.OH$.

Phenylsulfonacetylcarbamidsäure-Isobutylester $C_{13}H_{17}O_5NS = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH.CO.O.C_4H_9$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (F., *Ar.* **237**, 291).

Phenylsulfonacetylcarbamidsäure-Amylester $C_{14}H_{19}O_5NS = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH.CO.O.C_5H_{11}$. Nadeln. Schmelzp.: 73,5°. Sehr wenig löslich in Wasser (F., *Ar.* **237**, 292).

Phenylsulfonacetylharnstoff $C_9H_{10}O_4N_2S = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Chloracetylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 732) und benzolsulfinsaurem (S. 66) Natrium (F., *Ar.* **237**, 293). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 225°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, Eisessig und Alkohol, leichter in heissem Alkohol. Zersetzt sich mit siedender, wässeriger Natronlauge zu Phenylsulfonessigsäure, CO_2 und NH_3, mit kalter, alkoholischer Kalilauge zu Phenylsulfonessigsäure und Harnstoff, mit siedender, alkoholischer Kalilauge zu Methylphenylsulfon (Hptw. Bd. II, S. 780), CO_2 und NH_3.

Phenylsulfonacetylmethylharnstoff $C_{10}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH.CO.NH.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 207° (F., *Ar.* **237**, 295).

α-Phenylthio-α-Acetaminopropionsäure $CH_3.CO.NH.C(S.C_6H_5)(CH_3).CO_2H$ u. s. w. *s. Hptw. Bd. II, S. 789—790.*

***Phenylsulfonpropionsäure** $C_9H_{10}O_4S$ (*S. 786—787*). a) **α-Säure* $CH_3.CH(SO_2.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 786*). Einwirkung von Brom: Ramberg, *Ph. Ch.* **34**, 587.

Phenylsulfonbuttersäure** $C_{10}H_{12}O_4S$ (*S. 787*). a) ****α-Phenylsulfon-n-Buttersäure $C_6H_5.SO_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 787*). *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch alkoholisches Kali (Tröger, Uhde, *J. pr.* [2] **59**, 322). — Natriumsalz. Syrup. Spaltet bei 110° CO_2 ab. — $Ca.\bar{A}_2$. Glasartige Masse. — $*Ba.\bar{A}_2$. Ebenso. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen aus Wasser.

***Aethylester** $C_{12}H_{16}O_4S = C_{10}H_{11}SO_4(C_2H_5)$ (*S. 787, Z. 21 v. o.*). *B.* Aus benzolsulfinsaurem (S. 66) Natrium und α-Brom-n-Buttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 483) bei längerem Kochen mit Alkohol (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 321). — Glänzende Körner aus Alkohol. Schmelzp.: 60—61°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Chlorid $C_{10}H_{11}O_3ClS = C_6H_5.SO_2.CH(C_2H_5).CO.Cl$. Krystalle aus Benzol. Schmelzpunkt: 48° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 347).

Phenylsulfon-Monobrombuttersäure $C_{10}H_{11}O_4BrS = C_6H_5.SO_2.CBr(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus Phenylsulfon-n-Buttersäure und trocknem Brom bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 338). — Pulver. Schmelzp.: 114—115°. Löslich in Alkohol und Aether. Spaltet beim Kochen mit Wasser CO_2 ab.

Aethylester $C_{12}H_{15}O_4BrS = C_{10}H_{10}BrO_4S(C_2H_5)$. *B.* Aus Phenylsulfon-n-Buttersäureester und Brom bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 343). — Krystalle. Wird beim Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol verseift.

b) **α-*Phenylsulfonisobuttersäure*** $C_6H_5.SO_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Durch längeres Kochen des Esters (s. u.) mit alkoholischem Kali (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 330). — Na. $C_{10}H_{11}O_4S + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $(C_{10}H_{11}O_4S)_2Ba$. Blättchen.

Aethylester $C_{12}H_{16}O_4S = C_{10}H_{11}SO_4(C_2H_5)$. *B.* Durch langes Kochen aus benzolsulfinsaurem (S. 66) Salz und α-Bromisobuttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 484) oder unter Druck bei 140—150° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 329). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 38—39°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{11}O_3ClS = C_6H_5.SO_2.C(CH_3)_2.COCl$. Krystalle aus Benzol. Schmelzpunkt: 37° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 349).

Dithiodiphenylessigsäure $(C_6H_5.S)_2CH.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 786.*

S. 789, Z. 12 v. o. statt: „A. ***200****" lies: „A.* ***260****".*

S. 789, Z. 27 v. u. statt: „$C_6H_5.S.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$*" lies: „*$C_6H_5.S.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$*".*

Phenylthio-Fumarsäurediäthylester $C_{14}H_{16}O_4S = C_2H_5.CO_2.C(S.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Thiophenol und Acetylendicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 347) bei gewöhnlicher Temperatur (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* **77**, 1182). — Gelbliches Oel. Kp_{12}: 201° bis 202°. D^{21}_{21}: 1,1618.

αα-Bisphenylthio-Bernsteinsäurediäthylester $C_{20}H_{22}O_4S_2 = C_2H_5.CO_2.C(S.C_6H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumthiophenol und Acetylendicarbonsäureester (neben Phenylthiofumarsäureester, s. o.) (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* **77**, 1183). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 82—83°. Leicht löslich in Alkohol.

***Aethylidendiphenylsulfon** $C_{14}H_{14}O_4S_2 = CH_3.CH(SO_2.C_6H_5)_2$ (*S. 790*). *B.* Bei allmählichem Eintragen von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. gepulvertem $KMnO_4$ in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Aethylidenthiophenol [erhalten aus 1,1-Dichloräthan (Spl. Bd. I, S. 33) und Natriumthiophenol] in dem mehrfachen Volumen Eisessig (Otto, Mühle, *B.* **28**, 1121). Bei der Spaltung von Phtalimidoacetondiphenylsulfon (Spl. zu Bd. II, S. 1814) mit Salzsäure oder Kalilauge (Posner, Fahrenhorst, *B.* **32**, 2768).

***Diphenylsulfondimethylmethan** $(C_6H_5.SO_2)_2C(CH_3)_2$ (*S. 790, Z. 29—32 v. o.*). *Die an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist identisch mit dem im Hptw. Bd. II, S. 784, Z. 18 v. o. (vgl. Spl. Bd. II, S. 470) aufgeführtem Diphenylsulfondimethylmethan und daher hier zu streichen* (Fromm, Privatmitth.).

Aminoacetondiphenylsulfon $NH_2.CH_2.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH_3$ *s. 2,2-Bisphenylsulfon-1-Aminopropan, S. 470.*

S. 792, Z. 6 v. o. statt: „$C_{21}H_{21}S_3 = C_6H_5.CH_2.C(CH_3)(S.C_6H_5)_2$*" lies: „*$C_{21}H_{20}S_3 = C_6H_5.S.CH_2.C(CH_3)(S.C_6H_5)_2$*".*

***Phenylrhodanid** $C_7H_5NS = C_6H_5.S.CN$ (*S. 792*). Mol. Verbrennungswärme (const. Druck): 1037,4 Cal. (Berthelot, *C. r.* **132**, 58).

***p-Chlorthiophenol** $C_6H_5ClS = C_6H_4Cl.SH$ (*S. 792*). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 531.

p-Chlorphenylrhodanid $C_7H_4NClS = C_6H_4Cl.S.CN$. *B.* Beim Eintragen von salzsaurer Cu_2Cl_2-Lösung in die Lösung von p-Rhodandiazobenzolchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1527) (Hantzsch, Hirsch, *B.* **29**, 951). Man destillirt die filtrirte Lösung mit Wasserdampf. — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 35—36°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Wasser.

***p-Bromphenylmercaptursäure** $C_{11}H_{12}O_3NBrS = CH_3.CO.NH.C(S.C_6H_4Br)(CH_3).CO_2H$ (*S. 793*). **Aethylester** $C_{13}H_{16}O_3NBrS = C_{11}H_{11}BrNSO_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (Fränkel, *H.* **20**, 436).

Phenylester $C_{17}H_{16}O_3NBrS = C_{11}H_{11}BrNSO_3.C_6H_5$. Schmelzp.: 96° (F.).

Amid $C_{11}H_{13}O_2N_2BrS = C_{11}H_{11}BrNSO_2.NH_2$. Schmelzp.: 174° (F.). Schwer löslich in Alkohol.

S. 793, Z. 3 v. u. statt: „$C_9H_{11}BrNSO_4$*" lies: „*$C_9H_{10}BrNSO_4$*".*

p-Jodthiophenol $C_6H_5JS = C_6H_4J.SH$. *B.* Durch Reduction von p-Jodbenzolsulfonsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 124) (BAUMANN, SCHMITZ, *H.* **20**, 593). Beim Kochen von p-Jodphenylmercaptursäure (s. u.) mit Natronlauge von 10% (B., S.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

p-Jodphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}O_3NJS = CH_3.CO.NH.C(S.C_6H_4J)(CH_3)CO_2H$. *B.* Tritt im Harn von Hunden auf, denen Jodbenzol (S. 35) eingegeben wurde (B., S., *H.* **20**, 587). — Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Löslich in 120 Thln. kochendem Wasser. Für 2,5%ige Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D$: —10° 40′. Die Salze sind rechtsdrehend. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Jodthiophenol (s. o.), NH_3, Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) und Essigsäure. H_2SO_4 bewirkt Spaltung in p-Jodphenylcysteïn (s. u.) und Essigsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blumenkohlartige Gebilde. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3NJS = C_{11}H_{11}JNSO_3.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 104—105° (B., S.).

p-Jodphenylcysteïn $C_9H_{10}O_2NJS = {}^{C_6H_4J.S}_{CH_3}{>}C{<}^{NH_2}_{CO_2H}$. *B.* Bei 1½-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Jodphenylmercaptursäure (s. o.) mit einem Gemisch aus 9 Thln. H_2O und 6 Thln. H_2SO_4 (B., S., *H.* **20**, 590). — Nadeln und Schüppchen. Schmelzp.: 200° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

Ureïdoderivat $C_{10}H_{11}O_3N_2JS = {}^{C_6H_4J.S}_{CH_3}{>}C{<}^{NH.CO.NH_2}_{CO_2H}$. *B.* Beim Erwärmen von Jodphenylcysteïn mit KCNO (B., S.). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 195—196°. Schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Bis-m-nitrophenylsulfonäthyl-Amin $C_{16}H_{17}O_8N_3S_2 = (NO_2.C_6H_4.SO_2.CH_2.CH_2)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylen-Bis-m-nitrophenylsulfon (s. u.) mit NH_3 auf 110° (LIMPRICHT, *A.* **294**, 251). — Nadeln. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{17}O_8N_3S_2.HNO_3$. Atlasglänzende Blättchen und Prismen. Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

m-Nitrophenylsulfonäthylalkohol $C_8H_9O_5NS = NO_2.C_6H_4.SO_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Kochen von Aethylen-Bis-m-nitrophenylsulfon (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. verdünnter Natronlauge (L., *A.* **294**, 246). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 78,5°. Löslich in heissem Wasser.

Methyläther $C_9H_{11}O_5NS = C_8H_8NSO_4.O.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Aethylen-Bis-m-nitrophenylsulfon mit methylalkoholischer Kalilauge (L.). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 72°.

Aethyläther $C_{10}H_{13}O_5NS = C_8H_8NSO_4.O.C_2H_5$. Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 93° (L.).

Aethylen-Bis-m-nitrophenylsulfon $C_{14}H_{12}O_8N_2S_2 = (NO_2.C_6H_4.SO_2)_2C_2H_4$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. m-nitrobenzolsulfinsaurem Natrium (S. 66), 1 Mol.-Gew. Aethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 41) und wenig Alkohol bei 100° (L., *A.* **294**, 244). — Nadeln. Schmelzpunkt: 226°. Kaum löslich in siedendem Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol u. s. w. Wird von conc. Säuren nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in m-Nitrophenylsulfonäthylalkohol (s. o.) und m-Nitrobenzolsulfinsäure. Mit einer Lösung von KOH in Holzgeist entsteht der Methyläther jenes Alkohols (s. o.).

m-Nitrophenylsulfonessigsäure $C_8H_7O_6NS = NO_2.C_6H_4.SO_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von Nitrophenylsulfonäthylalkohol (s. o.), gelöst in verdünnter Kalilauge, mit der berechneten Menge $KMnO_4$ (L., *A.* **294**, 250). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. — $K.C_8H_6O_6NS$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln aus heissem Wasser.

S. 794, Z. 6 v. u. statt: „$C_7H_7N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.CH_3$“ *lies:* „$C_7H_6N_2SO_4 = C_6H_3N_2SO_4.CH_3$“.

S. 794, Z. 3 v. u. statt: „$C_8H_9N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.C_2H_5$“ *lies:* „$C_8H_8N_2SO_4 = C_6H_3N_2SO_4.C_2H_5$“.

S. 795, Z. 1 v. o. statt: „$C_9H_{11}N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.CH(CH_3)_2$“ *lies:* „$C_9H_{10}N_2SO_4 = C_6H_3N_2SO_4.CH(CH_3)_2$“.

S. 795, Z. 3 v. o. statt: „$C_{10}H_{13}N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.CH_2.CH(CH_3)_2$“ *lies:* „$C_{10}H_{12}N_2SO_4 = C_6H_3N_2SO_4.CH_2.CH(CH_3)_2$“.

Aminothiophenol** $C_6H_7NS = NH_2.C_6H_4.SH$ (*S. 795—800*). a) ****2-Aminothiophenol (*S. 795—799*). Einwirkung von α-bromsubstituirten Säuren, Bromacetessigester, Bromacetylbromid, von ω-Bromacetophenon und von Aethylenbromid: UNGER, *B.* **30**, 607; U., GRAFF, *B.* **30**, 2389. — $C_6H_7NS.H_3PO_4$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in seine Componenten (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 245).

Pikrylaminothiophenol $C_{12}H_8O_6N_4S = (NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.SH$. *B.* Aus Pikrylchlorid (S. 51) und salzsaurem o-Aminothiophenol in conc., wässerig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (KEHRMANN, SCHILD, *B.* **32**, 2606). — Orangegelbes Krystallpulver. Durch Erwärmen mit alkoholischem Alkali entsteht Dinitrothiodiphenylamin (S. 476).

***Methenylaminothiophenol, Benzothiazol** $C_7H_5NS = C_6H_4<{N \atop S}>CH$ (*S. 796*). *B.* Durch Erhitzen von Iso-μ-Methylbenzothiazol (s. u.) mit Schwefel, neben CS_2 und H_2S (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **31**, 3166).

* **Verbindung** $C_8H_7NS_2 = C_6H_4<{N.CH_2 \atop S.CH}>S$? (*S. 796, Z. 22 v. o.*). *B.* {..... (MÖHLAU, KROHN, ...}; vgl. M., KL., *B.* **31**, 3164). — Kp_{757}: 335°. Liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure Iso-μ-Methylbenzothiazol (s. u.). — $(C_8H_7NS_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Prismen aus alkoholischer Salzsäure.

* **Iso-μ-Methylbenzothiazol** $C_8H_7NS = C_6H_4<{N \atop S}>CH{=}CH_2$? (*S. 796, Z. 33 v. o.*). Derbe, plattenförmige Krystalle aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 202°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Säuren und organischen Solventien. Liefert beim Erhitzen mit Schwefel Benzothiazol, CS_2 und H_2S (M., K., *B.* **31**, 3165).

* **Oxäthenylaminothiophenol** C_8H_7ONS (*S. 798, Z. 26 v. o.*). Wohl identisch mit UNGER's „Ketodihydrobenzo-p-Thiazin" $C_6H_4<{NH.CO \atop S—CH_2}$, s. Spl. zu Bd. IV, S. 219.

μ-o-Aminophenylthiomethyl-Benzothiazol $C_{14}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4<{S \atop N}>C.CH_2.S.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus Bromessigsäurebromid (Hptw. Bd. I, S. 478) und o-Aminothiophenol (UNGER, GRAFF, *B.* **30**, 2398; vgl. U., *B.* **30**, 607). — Die in conc. Salzsäure durch $NaNO_2$ erhaltene Diazolösung giebt mit β-Naphtolnatrium einen orange Azofarbstoff. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in verdünnter, schwefelsaurer Lösung entsteht Benzothiazol (s. o.). — Das Chlorhydrat lässt sich aus Alkohol unzersetzt umkrystallisiren.

2-Methylbenzothiazin-3-Carbonsäureäthylester $C_{12}H_{13}O_2NS = C_6H_4<{S.CH.CO_2.C_2H_5 \atop N:C.CH_3}$ (?) *B.* Aus o-Aminothiophenol und Chloracetessigester (Spl. Bd. I, S. 238) in ätherischer Lösung (U., G., *B.* **30**, 2396). — Goldgelbe Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, sonst leicht löslich. In der conc. salzsauren Lösung entsteht auf Zusatz von $NaNO_2$ ein Niederschlag von Phenylendiazosulfid (Hptw. Bd. IV, S. 1548). Beim Kochen mit conc. Kalilauge entsteht eine Säure $(C_2H_2O)_x$ vom Schmelzp.: 159° [Isodehydracetsäure?, (Spl. Bd. I, S. 386)]. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin bilden sich Benzolazophenylmethylpyrazolon (Hptw. Bd. IV, S. 1488) und Diaminodiphenyldisulfid (S. 480).

* **Oxalaminothiophenol** $C_{14}H_8N_2S_2 = C_6H_4<{N \atop S}>C.C<{N \atop S}>C_6H_4$ (*S. 798*). Mit Salpeter-Schwefelsäure entstehen zwei Dinitroderivate (LAUTH, *Bl.* [3] **15**, 83).

b) * ***3-Aminothiophenol*** (*S. 799*). **Bis-m-aminophenylsulfonäthyl-Amin** $C_{16}H_{21}O_4N_3S_2 = (NH_2.C_6H_4.SO_2.CH_2.CH_2)_2NH$. *B.* Bei der Reduction des entsprechenden Nitroderivats (S. 473) mit $SnCl_2$ (LIMPRICHT, *A.* **294**, 252). — $C_{16}H_{21}O_4N_3S_2.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 235°. Unlöslich in Alkohol.

m-Aminophenylsulfonäthylalkohol $C_8H_{11}O_3NS = NH_2.C_6H_4.SO_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Beim Kochen von Aethylen-Bis-m-aminophenylsulfon (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. verdünnter Kalilauge und Extrahiren des Products mit Aether (L., *A.* **294**, 248). Bei der Reduction des entsprechenden Nitroderivates (S. 473) mit $SnCl_2$ (L.). — $C_8H_{11}O_3NS.HCl$. Prismen. Schmelzpunkt: 210°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_8H_{11}O_3NS.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Prismen.

Aethylen-Bis-m-aminophenylsulfon $C_{14}H_{16}O_4N_2S_2 = (NH_2.C_6H_4.SO_2)_2C_2H_4$. *B.* Bei der Reduction des Aethylen-Bis-m-nitrophenylsulfons (S. 473) mit $SnCl_2$ (L., *A.* 245). **294**, — Krystalle. Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in kochendem Alkohol. — $C_{14}H_{16}O_4N_2S_2.HCl$. Schuppen. Schmelzp.: 295° unter Zersetzung. Fast unlöslich in siedendem Alkohol.

c) * ***4-Aminothiophenol*** (*S. 799–800*). *B.* Beim Einleiten von H_2S in die warme Lösung von p-Diaminophenyldisulfid (S. 480) in conc. Salzsäure (K. HOFMANN, *B.* **27**, 2814).

Acetylderivat $C_8H_9ONS = C_6H_6(C_2H_3O)NS$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 182° (H.).

p(?)-Dimethylaminophenylmethylsulfon $C_9H_{13}O_2NS = CH_3.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus äquivalenten Mengen dimethylanilinsulfinsaurem Natrium (S. 321) und Methylbromid in absolut-alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur (MICHAELIS, SCHINDLER, *A.* **310**, 148). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 166—167°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

p(?)-Dimethylaminophenyläthylsulfon $C_{10}H_{15}O_2NS = C_2H_5.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 116° (M., S., *A.* **310**, 147). Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — $C_{10}H_{15}O_2NS.HCl$. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt: 139—140°. Leicht zersetzbar durch Wasser.

S. 799, Z. 12 v. u. statt: „Dimethyl-p-Aminophenylxanthogenessigsäureäthylester" lies: „Dimethyl-p-Aminophenylxanthogensäureäthylester".

* **2-Amino-5-Dimethylanilinmercaptan** $C_8H_{12}N_2S = [(CH_3)_2N]^5C_6H_3(NH_2)^2(SH)^1$ (*S. 800*). *B.* {Beim Behandeln von Methylenroth ..... (BERNTHSEN, *A.* **251**, 23}; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 45839; *Frdl.* **II**, 146).

* **Aminodimethylanilinthiosulfonsäure** $C_8H_{12}O_3N_2S_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$ (*S. 800—801*). *B.* {.... (B., *A.* **251**, 50}; vgl. B. A. u. S., D.R.P. 45839; *Frdl.* **II**, 145). Durch Einwirkung von Natriumthiosulfat auf p-Nitrosodimethylanilin bei Gegenwart von schwachen Säuren (BAYER & Co., D.R.P. 84849; *Frdl.* **III**, 1016). — Condensation mit Dinitrochlorbenzol: KALLE & Co., D.R.P. 110987; *C.* **1900** II, 548. Anwendung zur Darstellung von blauen Thiazinfarbstoffen durch Condensation mit Nitrosonaphtolen, Dinitronaphtolsulfonsäure, Aminonaphtolen oder deren Sulfonsäuren bezw. Carbonsäuren, Diimino-α-Naphtolsulfonsäure unter Zusatz eines Oxydationsmittels: B. & Co., D.R.P. 91232; *Frdl.* **IV**, 460; Höchster Farbw., D.R.P. 94502, 95738; *C.* **1898** I, 358, 870.

S. 800, Z. 16 v. u. statt: „p-Aminomethylanilin" lies: „p-Aminodimethylanilin".

***Tetramethylindaminsulfid, Sulfidgrün** $C_{16}H_{19}N_3S$ (*S. 801*). *B.* {.... (BERNTHSEN, *A.* **251**, 73}; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 45839; *Frdl.* **II**, 147).

* **Tetramethylindaminthiosulfonat, Sulfonsäuregrün** $C_{16}H_{19}O_3N_3S_2 + {}^1/_2H_2O$ (*S. 801*). *B.* {Beim Eintragen von ...... salzsaurem Dimethylanilin (B., *A.* **251**, 69}; vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 46805; *Frdl.* **II**, 152).

Ueber Homologe dieser Verbindung vgl. H. F., D.R.P. 47345; *Frdl.* **II**, 153.

* **2,5-Aminodiäthylanilinthiosulfonsäure** $C_{10}H_{16}O_3N_2S_2 = (C_2H_5)_2N.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$ (*S. 801*). *B.* {.... (B., *A.* **251**, 54}; vgl. B. A. u. S., D.R.P. 43374; *Frdl.* **II**, 150).

***p-Amino-5-Diäthylanilinmercaptan** $C_{10}H_{16}N_2S = (C_2H_5)_2N.C_6H_3(NH_2).SH$ (*S. 801*). *B.* {.... (B., *A.* **251**, 55}; vgl. B. A. u. S., D.R.P. 43374; *Frdl.* **II**, 150).

* **Dimethyldiäthylindaminsulfid** $C_{18}H_{23}N_3S$ (*S. 801—802*). *B.* {.... (B.}; B. A. u. S., D.R.P. 43374; *Frdl.* **II**, 150).

* **Phenylsulfid** $C_{12}H_{10}S = (C_6H_5)_2S$ (*S. 802—803*). Kp: 296°. Kp_{50}: 189,5°. Kp_{11}: 151,5° (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2321). Kp: 296,5° (i. D.). D^4_4: 1,1266. D^{15}_{15}: 1,1185. D^{25}_{25}: 1,1125. D^{50}_{50}: 1,1017. D^{100}_{100}: 1,0924. Magnetisches Drehungsvermögen: 29,65 bei 16,4° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1243).

S. 802, Z. 2 v. u. statt: „241" lies: „2471".

Bromphenylsulfid $C_{12}H_9BrS = C_6H_4Br.S.C_6H_5$. *B.* Beim Bromiren von Phenylsulfid (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2321). — Schmelzp.: 25,7°.

***p-Dibromphenylsulfid** $C_{12}H_8Br_2S = (C_6H_4Br)_2S$ (*S. 803*). Schmelzp.: 111,5°. Kp_{11}: 225—226° (B., *B.* **28**, 2321).

Chlorbromphenylsulfid $C_{12}H_8ClBrS$. *B.* Durch Bromiren von Chlorphenylsulfid (Hptw. Bd. II, S. 803) (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2547). — Täfelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

4-Nitrophenylsulfid $C_{12}H_9O_2NS = C_6H_5.S.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-4'-Aminophenylsulfid (S. 476), gelöst in wenig Alkohol, mit 4 Mol.-Gew. verdünnter Schwefelsäure und 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in conc. wässeriger Lösung (KEHRMANN, BAUER, *B.* **29**, 2364). — Hellgelbe Prismen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 55°.

Dinitrophenylsulfid $C_{12}H_8O_4N_2S = (NO_2.C_6H_4)_2S$. a) ***2,2'-Bisnitrophenylsulfid.*** *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln von Na_2S-Lösung in die Lösung von o-Chlornitrobenzol in Alkohol (NIETZKI, BOTHOF, *B.* **29**, 2774). Man erhitzt bis zum Auftreten von Krystallen. — Goldglänzende Blättchen aus Essigester + Alkohol. Schmelzp.: 122—123°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung.

b) ***4,4'-Bisnitrophenylsulfid.*** *B.* Man trägt allmählich eine conc. wässerige Lösung von 1 Mol.-Gew. Na_2S in die heisse alkalische Lösung von 2 Mol.-Gew. p-Chlornitrobenzol ein und kocht 5—6 Stunden lang (N., B., *B.* **27**, 3261). — Gelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 154°. Schwer löslich in Alkohol.

*Tetranitrophenylsulfid $C_{12}H_6O_8N_4S = [(NO_2)_2C_6H_3]_2S$ (*S. 803*). a) ***2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylsulfid*** (*S. 803*). *B.* Aus 2,4-Dinitrochlorbenzol und Natriumthiosulfat in heisser, alkoholischer Lösung (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 94077; *Frdl.* **IV.** 1058).

S. 803, Z. 19 v. u. statt: „$C_{12}H_6Cl_2N_2O_4$“ lies: „$C_{12}H_6Cl_2N_2SO_4$“.

4-Aminophenylsulfid $C_{12}H_{11}NS = C_6H_5.S.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei der Reduction von 4-Nitrophenylsulfid (S. 475), gelöst in Alkohol, mit $SnCl_2 + HCl$ (KEHRMANN, BAUER, *B.* **29**, 2364). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 93°. Wird durch conc. Schwefelsäure nicht gefärbt (Unterschied von Thioanilin, s. u.).

Acetylderivat $C_{14}H_{13}ONS = C_6H_5.S.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 146° (K., B.).

*Diaminophenylsulfid $C_{12}H_{12}N_2S = (NH_2.C_6H_4)_2S$ (*S. 803—804*). a) ****p-Diaminophenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, Thioanilin.*** *B.* Beim Kochen von o-Diaminophenyldisulfid $(C_6H_4.NH_2)_2S_2$ (S. 480) mit PbO und Anilin (K. HOFMANN, *B.* **27**, 2810). Beim Erwärmen auf dem Wasserbad von 4-Nitro-4'-Aminophenylsulfid (s. u.), gelöst in Alkohol, mit $SnCl_2 + HCl$ (K., B., *B.* **29**, 2363). Durch Reduction von 4,4'-Bisnitrophenylsulfid (S. 475) in Eisessig mittels Zinkstaub (NIETZKI, BOTHOF, *B.* **27**, 3261). — Schmelzp.: 108° (N., B.).

b) ***2,2'-Diaminodiphenylsulfid.*** *B.* Bei der Reduction von 2,2'-Bisnitrophenylsulfid (S. 475) (N., B., *B.* **29**, 2774). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 85° bis 86°. Das Diacetylderivat schmilzt bei 160°, das Dibenzoylderivat bei 162—163°.

c) ***o-p-Diaminophenylsulfid (?).*** *B.* Entsteht neben anderen Producten bei 5-stdg. Erhitzen auf 175° von 100 g Anilin mit 50 g salzsaurem Anilin und 45 g Schwefel (K. HOFMANN, *B.* **27**, 2810). Man reinigt die Base durch Darstellung des Hydrochlorids. — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 85,5° (H.); 80° (N., B., *B.* **29**, 2775). — $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl$. Nadeln. Die alkoholische, salzsaure Lösung wird durch wenig PbO_2 erst grün, dann blau.

Diacetylderivat $C_{12}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2S$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185° (H.); 180° (N., B.).

*Thiodimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2S = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2S$ (*S. 804*). *B.* Entsteht durch Zersetzung des Reactionsproductes zwischen {$SOCl_2$ und Dimethylanilin} (vgl. S. 149) mit Wasser {(MICHAELIS, GODCHAUX, ... }; M., SCHINDLER, *A.* **310**, 139). Durch Reduction von Thionyldimethylanilin (S. 479) in Alkohol mittels Natrium (M., SCH., *A.* **310**, 150). — Schmelzp.: 126°.

Thiodimethylanilin vom Schmelzpunkt 178°. (*Verschieden von der im Hptw. enthaltenen Verbindung*) $C_{16}H_{20}N_2S = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2S$. *B.* Durch Erhitzen von 4 Thln. CS_2, 30—40 Thln. Dimethylanilin und 20 Thln. $ZnCl_2$ auf 130—140°, neben Tetramethyldiaminodiphenylmethan (WEINMANN, *C.* **1898** I, 1029). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178° (uncorr.). — Chlorhydrat. Farblose Blättchen. Dissociirt in Wasser.

*Thiodiäthylanilin $C_{20}H_{28}N_2S = [(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2S$ (*S. 804*). *B.* Analog dem Thiodimethylanilin (s. o.) ({M., G., ... }; M., SCH., *A.* **310**, 153).

4-Nitro-4'-Aminophenylsulfid $C_{12}H_{10}O_2N_2S = NO_2.C_6H_4.S.C_6H_4.NH_2$. *B.* Entsteht neben p-Nitrothiophenolnatrium (Hptw. Bd. II, S. 794) und p-Dichlorazoxybenzol bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Na_2S, gelöst in Alkohol, in 1 Mol.-Gew. p-Nitrochlorbenzol (KEHRMANN, BAUER, *B.* **29**, 2362). Man versetzt das Product mit Wasser und kocht den entstandenen Niederschlag wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus, wobei nur Nitroaminophenylsulfid gelöst wird. — Durch $^1/_2$-stdg. Digeriren bei 50° und dann 5-stdg. Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur von 4,4'-Bisnitrophenylsulfid (S. 475) mit einer gesättigten, alkoholischen $(NH_4)_2S$-Lösung (K., B., *B.* **29**, 2365) — Orangefarbene, bläulich schimmernde Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Bei der Reduction mit $SnCl_2 + HCl$ (+ Alkohol) entsteht 4,4'-Diaminodiphenylsulfid (s. o.). Salpetrige Säure erzeugt 4-Nitrophenylsulfid (S. 475). — $C_{12}H_{10}O_2N_2S.HCl$ (über CaO). Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

Acetylderivat $C_{14}H_{12}O_3N_2S = C_{12}H_9(C_2H_3O)O_2N_2S$ (bei 110°). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 193° (K., B.).

*Thiodiphenylamin, Phenthiazin $C_{12}H_9NS = S{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}NH$ (*S. 805—806*). {*B.* . . . . . Diphenylamin mit . . . . Schwefel (BERNTHSEN, *A.* **230**, 77}; vgl. D.R.P. 25150; *Frdl.* I, 253). Entsteht neben Phenyldiaminophenyldisulfid $C_{18}H_{16}N_2S_2$ (S. 480) bei 5—6-stdg. Erhitzen auf 195° von 150 g Anilin, 100 g salzsaurem Anilin und 45 g Schwefel (K. HOFMANN, *B.* **27**, 3321). Bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° von salzsaurem o- oder p-Diaminophenyldisulfid (s. o.) mit Anilin (H.). — Dünne Rhomben. Die schwefelsaure Lösung zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Salpetrige Säure erzeugt eine Ver-

bindung, die mit alkoholischer Salzsäure Mono-, Di- und Tetrachlor-Thiodiphenylamin (s. u.) liefert. Giebt mit Tetraalkyldiaminobenzophenonen und PCl_3O blaue und blaugrüne Farbstoffe vom Typus des Rosanilins (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 36818; *Frdl.* I, 87).

Dichlorthiodiphenylamin $C_{12}H_7NCl_2S$. *B.* Siehe unten Tetrachlorthiodiphenylamin. Man fällt die alkoholischen Auszüge von der Darstellung des Tetrachlorthiodiphenylamins durch Wasser und krystallisirt den entstandenen Niederschlag wiederholt aus Benzol und Alkohol um (UNGER, HOFMANN, *B.* **29**, 1365). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 225—227° (unter theilweiser Zersetzung). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in conc. Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. Salpetersäure erzeugt Dichlordinitrodiphenylaminsulfoxyd (S. 479).

Tetrachlorthiodiphenylamin $C_{12}H_5NCl_4S$. *B.* Beim Erwärmen des aus Thiodiphenylamin und salpetriger Säure erhaltenen Products mit alkoholischer Salzsäure (H., U., *B.* **29**, 1363). Man entfernt mitgebildetes Mono- und Dichlor-Thiodiphenylamin durch warmen Alkohol. — Durch Einleiten bei 30° von Chlor in die Lösung von Thiodiphenylamin in Chloroform (H., U.). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heissem, fast unlöslich in kaltem Benzol, löslich in warmer, conc. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe. Beim Erwärmen mit einem Gemisch von 1 Thl. HNO_3 und 1 Thl. Eisessig entsteht ein Sulfoxyd $C_{12}H_5ONCl_4S$.

4,6-Dinitro-2-Thiodiphenylamin $C_{12}H_7O_4N_3S = NH^1<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_2(NO_2)_2^{4,6}}{C_6H_4}>S^2$. *B.* Durch Erwärmen von o-Pikrylaminothiophenol (S. 474) mit alkoholischer Kalilauge (KEHRMANN, SCHILD, *B.* **32**, 2606). — Dunkelrothbraune, metallisch grün glänzende Nadeln aus viel Alkohol. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter löslich in Eisessig. NaOH färbt die alkoholische Lösung blauviolett.

* **Aminothiodiphenylamin** $C_{12}H_{10}N_2S = NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_3(NH_2)}>S$ (*S. 807*). {*B.* .... Nitrodiphenylaminsulfoxyd .... (BERNTHSEN, *A.* **230**, 101}; D.R.P. 25150; *Frdl.* I, 253).

* **Diaminothiodiphenylamin** $C_{12}H_{11}N_3S$ (*S. 807*). a) * ***4,4'-Diamino-2-Thiodiphenylamin, Leukothionin*** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(NH_2)}{C_6H_3(NH_2)}>S$ (*S. 807*). Einwirkung von Schwefel auf ein Gemisch von Leukothionin und p-Oxyaminothiodiphenylamin: VIDAL, D.R.P. 99039; *C.* **1898** II, 1151.

c) ***4,6-Diamino-2-Thiodiphenylamin*** $NH^1<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_2(NH_2)_2^{4,6}}{C_6H_4}>S^2$. *B.* Durch Kochen von 4,6-Dinitro-2-Thiodiphenylamin (s. o.) mit $SnCl_2$ + HCl in Alkohol (KEHRMANN, SCHILD, *B.* **32**, 2607). — $SnCl_4$-Doppelsalz. Graugelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

* **Tetramethyl-4,4'-Diaminothiodiphenylamin, Leukomethylenblau** $C_{16}H_{19}N_3S = NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3.N(CH_3)_2}{C_6H_3.N(CH_3)_2}>S$ (*S. 807*). *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Condensation von p-Thionylaminodimethylanilin (Spl. zu Bd. IV, S. 588) und Dimethylanilin mittels $ZnCl_2$ (FRANCKE, *B.* **31**, 2181).

4,6-Bisacetamino-2-Thiodiphenylamin $C_{16}H_{15}O_2N_3S = NH^1<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_2(NH.C_2H_3O)_2^{4,6}}{C_6H_4}>S^2$. *B.* Durch Erhitzen einer Mischung des Sn-Doppelsalzes des 4,6-Diamino-2-Thiodiphenylamins (s. o.) und Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, SCHILD, *B.* **32**, 2608). — Grünlichgelbe Nadeln aus Alkohol. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung grün und fällt dann ein schwer lösliches Oxydationsproduct.

Acetylleukomethylenblau $C_{18}H_{21}ON_3S = CH_3CO.N:[C_6H_3.N(CH_3)_2]_2:S$. *B.* Salzsaures Methylenblau (S. 478) wird mit Eisessig, Acetanhydrid (dreifache Menge) und Zinkstaub reducirt und die entfärbte Flüssigkeit einige Stunden unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat gekocht (COHN, *Ar.* **237**, 387; D.R.P. 103147; *C.* **1899** II, 503). Durch Kochen von Chlorzink-Leukomethylenblau (Hptw. Bd. II, S. 808, Z. 1 v. o.) mit Acetanhydrid und Pyridin (C., *B.* **33**, 1568; D.R.P. 113721; *C.* **1900** II, 883). — Harte, an der Luft sich grünlich färbende Nadeln. Schmelzp.: 179—181°. Leicht löslich in heissem Eisessig, sehr wenig in Benzol und Aether. Giebt in salzsaurer Lösung mit $HgCl_2$ einen weissen Niederschlag vom Schmelzp.: 127°. — Pikrat. Schmelzp.: ca. 184—185° unter Zersetzung.

Acetylleukoäthylenblau $C_{22}H_{29}ON_3S = CH_3.CO.N:[C_6H_3.N(C_2H_5)_2]_2:S$. Fast weisse Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 179—180° (C., *Ar.* **237**, 390; D.R.P. 103147; 113721; *C.* **1899** II, 503; **1900** II, 883).

Propionylleukomethylenblau $C_{19}H_{23}ON_3S = C_{16}H_{18}SN_3(CO.C_2H_5)$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 145—146° (C., *B.* **33**, 1568; D.R.P. 113721; *C.* **1900** II, 883).

Butyrylleukomethylenblau $C_{20}H_{25}ON_3S = C_{16}H_{18}SN_3(CO.C_3H_7)$. Gelbliches, krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 143° (C., *B.* **33**, 1568; D.R.P. 113 721.

Valerylleukomethylenblau $C_{21}H_{27}ON_3S = C_{16}H_{18}SN_3(CO.C_4H_9)$. Schmelzp.: 155° bis 156° (C., *B.* **33**, 1568; D.R.P. 113 721; *C.* **1900** II, 883).

***4-Nitrodiphenylamin-2-Sulfoxyd** $C_{12}H_8O_3N_2S = NH^1{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_3(NO_2)^4}{>}SO^2$ (*S. 808, Z. 11 v. o.*). *B.* Durch Nitriren von Thiodiphenylamin (S. 476) mit Salpetersäure (D: 1,240) in der Kälte neben Dinitrodiphenylaminsulfoxyd (SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* **32**, 232; *C.* **1900** II, 340). — Schwerer löslich in heissem Eisessig als das letztere Product. Schmelzpunkt: 259°.

***Iminothiodiphenylimid, Phenthiazim** $C_{12}H_8N_2S = C_6H_4{<}{}^{N^{(1)}}_{S}{>}C_6H_3{:}NH^{(4)}$ (*S. 808*). *B.* Aus dem Thionin (s. u.) mittels Eliminirung einer Aminogruppe [durch Diazotiren und Behandlung des Diazoproductes mit Alkohol] (SCH., *Ж.* **32**, 238; *C.* **1900** II, 340). Man reducirt 4-Nitrodiphenylaminsulfoxyd (s. o.) mit Sn + HCl und oxydirt dann mit $FeCl_3$ (SCH.). — Giebt kein Acetylderivat. Reagirt mit Aminen unter Bildung substituirter Thionine (s. u.) (KEHRMANN, SCH., D.R.P. 96 859; *C.* **1898** II, 565). — Zur Constitution der Salze vgl.: K., SCH., *B.* **30**, 1571; K., *B.* **32**, 2601. — Dichromat $(C_{12}H_8N_2S)_2H_2Cr_2O_7$. — $(C_{12}H_9N_2SCl)_2PtCl_4$.

Phenylenviolett** $C_{12}H_9N_3S$ (*S. 809*). a) ****Thionin, Lauthsches Violett $NH_2^{(4')}.C_6H_3{<}{}^{N^{(1)}}_{S}{>}C_6H_3{:}NH^{(4)}$. {*B.* Beim Behandeln von p-Diaminothiodiphenylamin mit $FeCl_3$ (BERNTHSEN, *A.* **230**, 123}; D.R.P. 25 150; *Frdl.* **I**, 253).

4,6-Diaminophenazthioniumchlorid $C_{12}H_{10}N_3SCl = (NH_2)_2^{(4,6)}C_6H_2{<}{}^{N^{(1)}}_{SCl}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Oxydation des 4,6-Diaminothiodiphenylamins (S. 477) mit $FeCl_3$ (KEHRMANN, SCHILD, *B.* **32**, 2607). — Chlorid $C_{12}H_{10}N_3SCl + H_2O$. Dunkelrothbraune, metallisch grün glänzende Nadeln aus Wasser + Salzsäure. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit oliven- bis lauch-grüner Farbe. Die durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base löst sich in Aether orangegelb. — $(C_{12}H_{10}N_3SCl)_2PtCl_4$. — $(C_{12}H_{10}N_3S)_2Cr_2O_7$.

Dimethylthionin** $C_{14}H_{13}N_3S$ (*S. 809*). b) ****Unsymmetrisches Dimethylthionin $C_{14}H_{13}N_3S = (CH_3)_2N.C_6H_3{<}{}^{N}_{S}{>}C_6H_3{:}NH$ (*S. 809*). *B.* Durch Einwirkung eines Ueberschusses von Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) auf eine alkoholische Lösung von Iminothiodiphenylimid (s. o.) (SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* **32**, 244; *C.* **1900** II, 340; K., SCH., *B.* **33**, 3294). — Blauer Farbstoff mit violetter Nüance. — $(C_{14}H_{14}N_3ClS)_2PtCl_4$. — Dichromat $(C_{14}H_{14}N_3S)_2Cr_2O_7.H_2O$.

***Methylenblau, Tetramethylthioninchlorid** $C_{16}H_{18}N_3ClS + 3H_2O = (CH_3)_2N.C_6H_3{<}{}^{N}_{S}{>}C_6H_3{:}N(CH_3)_2Cl + 3H_2O$ bezw. $(CH_3)_2N.C_6H_3{<}{}^{N}_{SCl}{>}C_6H_3.N(CH_3)_2$ (vgl. K., SCH., *B.* **30**, 1571) (*S. 809—810*). Die Darstellung des Methylenblaus behandeln folgende deutsche Reichspatente: Nr. 1886, 13281, 24125, 25150, 31852, 38573, 39757, 45839, 46805, 47374; *Frdl.* **I**, 244—245, 247—257; *Frdl.* **II**, 148, 149, 152.

Ueber Homologe des Methylenblaus vgl. auch Höchster Farbw., D.R.P. 47 345; *Frdl.* **II**, 153. Ueber naphtalinhaltige Analoga des Methylenblaus vgl.: CASSELLA & Co., D.R.P. 68 141; *Frdl.* **III**, 359.

Ebullioskopisches Verhalten in Wasser und Alkohol: KRAFFT, *B.* **32**, 1610. Fluorescenz: R. MEYER, *Ph. Ch.* **24**, 507. μ_∞ bei 25°: 99,4 (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 316; vgl. auch: MIOLATI, *B.* **28**, 1582, 1697. Einwirkung von salpetriger Säure (Bildung grüner Farbstoffe): vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 38 979; *Frdl.* **I**, 266.

*S. 810, Z. 1 v. o. hinter: „Base $C_{16}H_{19}N_3$" füge hinzu: „(Möhlau, B. **16**, 2729)".*
S. 810, Z. 19 v. u. statt: „H_2O" lies: „$2H_2O$".

***Dimethyldiäthylthioninchlorid** $C_{18}H_{22}N_3ClS$ (*S. 811*). *B.* {..... (BERNTHSEN, *A.* **251**, 86}; D.R.P. 43 374; *Frdl.* **II**, 151).

***Tetraäthylthioninchlorid** $C_{20}H_{26}N_3ClS$ (*S. 811*). *B.* {..... (B., *A.* **251**, 89}; D.R.P. 43 374; *Frdl.* **II**, 151).

Phenylthionin $C_{18}H_{13}N_3S = C_6H_5.NH.C_6H_3{<}{}^{N}_{S}{>}C_6H_3{:}NH$. *B.* Aus Iminothiodiphenylimid (s. o.) und Anilin bei Gegenwart von Luftsauerstoff (SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* **32**, 240; *C.* **1900** II, 340). — Die Salze (KEHRMANN, SCH., *B.* **33**, 3293) krystallisiren, sind löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig und schmelzen ohne Zersetzung. — $C_{18}H_{14}N_3SCl.H_2O$. — $(C_{18}H_{14}N_3SCl)_2PtCl_4$. — $C_{18}H_{14}N_3SBr.H_2O$. — Nitrat $C_{18}H_{14}O_3N_4S.H_2O$. — Dichromat $(C_{18}H_{14}N_3S)_2Cr_2O_7.H_2O$.

o-Tolylthionin $C_{19}H_{15}N_3S = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3<\substack{N\\S}>C_6H_3:NH$. *B.* Aus Iminothiodiphenylimid (S. 478) und o-Toluidin (S. 245) bei Gegenwart von Luftsauerstoff (Sch., *Ж.* **32**, 244; *C.* **1900** II, 340; K., Sch., *B.* **33**, 3294). — Die blaue, wässerige Lösung der Salze hat eine grünliche Nuance. — $C_{19}H_{15}N_3S.HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

S. 811, Z. 24 v. u. statt: „B. 230" lies: „A. 230".

*__Thionolin__ $C_{12}H_8ON_2S = NH_2^{(4')}C_6H_3<\substack{N^{(1)}\\S}>C_6H_3:O^{(4)}$ (*S. 811*). *B.* Leukothionolin entsteht durch Einwirkung von Schwefel auf gleiche Theile von Hydrochinon (Hptw. Bd. II, S. 938) und p-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 579) bei ca. 200° (Vidal, D.R.P. 103301; *C.* **1899** II, 548).

Dimethylthionolin $C_{14}H_{12}ON_2S = (CH_3)_2N.C_6H_3<\substack{N\\S}>C_6H_3:O$. *B.* Beim Kochen von unsymmetrischem Dimethylthionin (S. 478) mit einer wässerigen Lösung von NaOH (Schaposchnikow, *Ж.* **32**, 247; *C.* **1900** II, 342). — Kupferfarbene Krystalle, die in Alkalien unlöslich sind, in Alkohol leicht löslich mit dunkelrother Fluorescenz. In conc. Schwefelsäure erhält man eine violettblaue Lösung, in Chloroform eine carminrothe mit feuriger Fluorescenz.

*__4,4'-Dioxythiodiphenylamin, Leukothionol__ $C_{12}H_9O_2NS = HO.C_6H_3<\substack{NH\\S}>C_6H_3.OH$ (*S. 812*). Einwirkung von Schwefel + Ammoniak bei ca. 170°: Vidal-Act.-Ges., D.R.P. 111385; *C.* **1900** II, 547.

*__Dioxythiodiphenylimid, Thionol, Oxyphenthiazon__ $C_{12}H_7O_2NS = HO^{(4')}.C_6H_3<\substack{N^{(1)}\\S}>C_6H_3:O^{(4)}$ (*S. 812*). *B.* Durch Einwirkung von Schwefel auf gleiche Theile von Hydrochinon und p-Aminophenol (S. 397) bei ca. 200° (V., D.R.P. 103301; *C.* **1899** II, 548; vgl. auch *C.* **1897** II, 747). Beim Kochen von unsymmetrischem Dimethylthionin (S. 478) mit einer wässerigen Lösung von NaOH (Sch., *Ж.* **32**, 247; *C.* **1900** II, 342). — In Alkalien mit carminrother Farbe löslich, die durch Säuren in gelbroth übergeht.

*__Diphenylsulfoxyd, Thionylbenzol__ $C_{12}H_{10}OS = (C_6H_5)_2SO$ (*S. 812*). *B.* Bei 15-stdg. gelindem Sieden von 1 Thl. Phenylsulfid (S. 475) mit 5 Thln. Salpetersäure (D: 1,1) (Krafft, Lyons, *B.* **29**, 441). — Kp: 340° unter Zersetzung. Kp_{10}: 199—200°. Kp_{15}: 210°. $SOCl_2$ wirkt heftig ein und erzeugt Chlor- und Dichlor-Phenylsulfid (Hptw. Bd. II, S. 803) (Loth, Michaelis, *B.* **27**, 2547). Verliert bei längerem Kochen sämmtlichen Sauerstoff (K., Ly., *B.* **29**, 425).

Thionylmethylanilin $(CH_3.NH.C_6H_4)_2SO$ *s. Hptw. Bd. II, S. 805, Z. 10 v. o.*

Thionyldimethylanilin, Bis-dimethylaminophenylsulfoxyd $C_{16}H_{20}ON_2S = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2SO$. *B.* Beim Behandeln von Dimethylanilinsulfinsäure mit Säuren (Michaelis, Schindler, *A.* **310**, 148). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 151—152°. Sehr leicht löslich in Chloroform, heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Petroleumäther. Wird bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure quantitativ in SO_2 und Dimethylanilin gespalten, durch Natrium in alkoholischer Lösung zu Thiodimethylanilin (S. 476) reducirt. — $C_{16}H_{20}ON_2S.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 174°. Giebt mit $PtCl_4$: $C_{16}H_{20}ON_2S.H_2PtCl_6 + 8H_2O$ bezw. $2H_2O$ (M., Sch.). — Pikrate $C_{16}H_{20}ON_2S.C_6H_3O_7N_3$. Bräunliche Warzen. Schmelzp.: 119° (M., Sch.). — $C_{16}H_{20}ON_2S.2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus heissem Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 155—156° (M., Sch.).

Thionyldiäthylanilin $C_{20}H_{28}ON_2S = [(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2SO$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylanilinsulfinsäure in wässeriger Lösung mit Säuren (M., Sch., *A.* **310**, 154). — Farblose Kryställchen. Schmelzp.: 128—129°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform. — $C_{20}H_{28}ON_2S.H_2PtCl_6 + 8H_2O$ bezw. $2H_2O$. Bräunlich gelber Niederschlag, bezw. bräunlichrothe, strahlige Krystallaggregate.

Nitroiminoderivate des Thionylbenzols *s. Hptw. Bd. II, S. 808 u. Spl. dazu.*

Dichlordinitrodiphenylaminsulfoxyd $C_{12}H_5O_5Cl_2N_3S = C_{12}H_5Cl_2(NO_2)_2:SO$. *B.* Beim Nitriren von Dichlorthiodiphenylamin (S. 477) (Unger, K. Hofmann, *B.* **29**, 1366). — Gelbe Nadeln aus HNO_3. Bei der Reduction mit $SnCl_2 + HCl$ entsteht Leukoisothionin (Hptw. Bd. II, S. 807, Z. 15 v. u.).

*__Diphenylsulfon, Sulfobenzid__ $C_{12}H_{10}O_2S = (C_6H_5)_2SO_2$ (*S. 812—813*). Schmelzp.: 122,5—123,5° (Remsen, Saunders, *Am.* **17**, 364). Kp_{15}: 230°. Kp_0: 140° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1327). — $C_{12}H_{10}O_2S.AlCl_3$ (Boeseken, *R.* **19**, 25).

S. 812, Z. 6 v. u. statt: „208" lies: „308".

*__p-Dibromsulfobenzid__ $C_{12}H_8O_2Br_2S = (C_6H_4Br)_2SO_2$ (*S. 813*). Krystallisirt aus Essigäther in monoklinen Tafeln (Brugnatelli, *Z. Kr.* **28**, 197).

Dijoddiphenylsulfon $C_{12}H_8O_2J_2S = J.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.J$. *B.* In je 5 g Jodbenzol wird eine Schwefelsäure-Lösung von Pyroschwefelsäure eingetropft, bis die ganze Masse fest wird; beim Versetzen mit eiskaltem Wasser scheidet sich die Verbindung in Flocken ab (WILLGERODT, WALDEYER, *J. pr* [2] **59**, 194). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 197°.

Beim Einleiten von Chlor in die heisse Lösung von Dijoddiphenylsulfon in Eisessig entsteht ein Jodidchlorid, welches sich in wenigen Stunden wieder zersetzt.

Jodjodosodiphenylsulfon $C_{12}H_8O_3J_2S = J.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.JO$. *B.* Frisch dargestelltes Jodidchlorid des Diphenylsulfons (s. o.) wird mit verdünnter Natronlauge verrieben und geschüttelt (W., W., *J. pr.* [2] **59**, 195). — Hellgelb, amorph. Bei 184° Zersetzung.

Jodjododiphenylsulfon $C_{12}H_8O_4J_2S = J.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.JO_2$. *B.* Jodjodosodiphenylsulfon (s. o.) wird bis zum Verschwinden der gelben Farbe mit Wasser gekocht und das entstandene Gemenge mit Eisessig von Dijoddiphenylsulfon befreit (W., W., *J. pr.* [2] **59**, 196). — Weisse, amorphe Masse. Verpufft bei 200°.

Dijododiphenylsulfon $C_{12}H_8O_6J_2S = SO_2(C_6H_4.JO_2)_2$. *B.* Beim Verreiben von Jodjodosodiphenylsulfon (s. o.) mit unterchloriger Säure (W., W., *J. pr.* [2] **59**, 196). — Weisses Product. Sehr wenig löslich. Explodirt bei 212°.

***Diaminosulfobenzid** $C_{12}H_{12}O_2N_2S = (NH_2.C_6H_4)_2SO_2$ (*S. 814, Z. 4 v. o.; die Bezifferung „2,4" ist zu streichen).* Ueber Azofarbstoffe aus diazotirtem Diaminosulfbenzid, bezw. dessen Alkyloxyderivaten: Höchster Farbw., D.R.P. 61 826; *Frdl.* **III**, 648).

Methyldiphenylaminsulfon $CH_3.N{<}{\substack{C_6H_4\\C_6H_4}}{>}SO_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 808.*

***Phenyldisulfid** $C_{12}H_{10}S_2 = (C_6H_5)_2S_2$ (*S. 815*). *B.* Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzolsulfinsäureester (CURTIUS, LORENZEN, *J. pr.* [2] **58**, 161, 188). Aus Benzolsulfonhydrazid durch Einwirkung von Jod oder beim Erhitzen für sich (C., L., *J. pr.* [2] **58**, 169). — Wird von alkoholischem Ammoniak bei 240° nicht verändert (BUSCH, STERN, *B.* **29**, 2149).

p-Dijodphenyldisulfid $C_{12}H_8J_2S_2 = (C_6H_4J.S.)_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 124° (BAUMANN, SCHMITZ, *H.* **20**, 593). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Dinitrophenyldisulfid** $C_{12}H_8O_4N_2S_2 = (NO_2.C_6H_4)_2S_2$ (*S. 815—816*). c) ****p-Nitroderivat (*S. 816*). *B.* Entsteht in kleiner Menge aus Bis-p-nitrophenyldiazosulfid (Hptw. Bd. IV, S. 1525) und Benzol (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **29**, 278). Entsteht neben p-Nitrophenyltolyl aus Bis-p-nitrophenyldiazosulfid und Toluol (B., K.). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von p-Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid (Hptw. Bd. IV, S. 1525) für sich oder mit Alkohol u. s. w. (B., K., *B.* **29**, 282). Aus p-Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid mit Jod oder beim Durchleiten von Luft durch die NH_3-Lösung (B., K.). — Prismen. Schmelzp.: 180,5°.

Diaminophenyldisulfid** $C_{12}H_{12}N_2S_2 = (NH_2.C_6H_4)_2S_2$ (*S. 816*). a) ****o-Diaminophenyldisulfid (*S. 816*). *B.* Entsteht neben anderen Producten bei 12-stdg. Erhitzen von 100 g Anilin und 35 g Schwefel auf 175° (K. HOFMANN, *B.* **27**, 2807). Man verjagt das Anilin im Dampfstrom und versetzt den Rückstand mit 400 ccm HCl von 8%. Nach dem Erkalten wird filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit 400 ccm Wasser gekocht. Das Ungelöste wird aus Alkohol und dem fünffachen Volumen HCl umkrystallisirt. — Beim Erhitzen mit PbO und Anilin entsteht Thioanilin (S. 476). — $C_{12}H_{12}N_2S_2.2HCl$. Nadeln.

c) ****p-Diaminophenyldisulfid*** (*S. 816*). *B.* Man erhitzt allmählich im Laufe von 3 Stunden bis auf 150° 100 g Anilin mit 50 g Salzsäure von 36% und 35 g Schwefel und lässt 6 Stunden lang gelinde kochen (H., *B.* **27**, 2813). — Fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Beim Behandeln mit H_2S in der Wärme entsteht 4-Aminothiophenol (S. 474). — $C_{12}H_{12}N_2S_2.2HCl$. Nadeln.

Aminoanilinophenyldisulfid, Phenyldiaminophenyldisulfid $C_{18}H_{16}N_2S_2 = C_6H_5.NH.C_6H_4.S.S.C_6H_4.NH_2$. *B.* Siehe Thiodiphenylamin (S. 476) (H., *B.* **27**, 3321). — *Darst.* Man erhitzt 200 g Anilin mit 60 g Schwefel und 80 g Salzsäure (von 36%) erst 1 Stunde bis auf 170°, dann 5 Stunden bis auf 200° (H.). — Gelbe Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: gegen 120°. — Die salzsaure, alkoholische Lösung wird durch PbO_2 erst smaragdgrün, dann blau gefärbt. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Thiodiphenylamin. Mit Sn + HCl entstehen 4-Aminothiophenol (S. 474) und eine Verbindung $C_{12}H_{12}NSCl$. — $C_{18}H_{16}N_2S_2.2HCl$. Gelbe Nadeln.

***Dithioacetanilid, 4,4'-Bisacetaminophenyldisulfid** $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2 = (C_2H_3O.NH.C_6H_4)_2S_2$ (*S. 817*). Schmelzp.: 205° (H., *B.* **27**, 2814).

Dithiodiphenylamin $\cdot\begin{matrix}S.C_6H_4\\ \cdot \\ S.C_6H_4\end{matrix}>NH$ s. *Hptw. Bd. II, S. 812.*

* **2-Amino-5-Dimethylanilinmercaptandisulfid** $C_{16}H_{22}N_4S_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3(NH_2).S.S.C_6H_3(NH_2).N(CH_3)_2$ (*S. 817*). *B.* {Bei der Oxydation des entsprechenden Thiophenols . . . . (BERNTHSEN, *A.* **251**, 34}; vgl. D.R.P. 45 839; *Frdl.* **II**, 146). Wässerige Lösungen nehmen auf Zusatz von Oxydationsmitteln eine gegen HCl beständige Rothfärbung an.

* **Aminodimethylanilinsupersulfid** $C_{32}H_{40}N_8S_5$ (*S. 817*). *B.* {. . . . (B., *A.* **251**, 40}; vgl. D.R.P. 47 374; *Frdl.* **II**, 149). — Vereinigt sich mit SO_2 unter Schwefelabscheidung zur Aminodimethylanilinthiosulfonsäure.

* **2-Amino-5-Diäthylanilinmercaptandisulfid** $C_{20}H_{30}N_4S_2 = (C_2H_5)_2N.C_6H_3(NH_2).S.S.C_6H_3(NH_2).N(C_2H_5)_2$ (*S. 817*). *B.* {(. . . . B., *A.* **251**, 57)}; vgl. D.R.P. 43 374; *Frdl.* **II**, 150.

S. 817, Z. 8 v. u. statt: „$[C_6H_3(NO_2)(NH_2)]_2$“ *lies:* „$[C_6H_3(NO_2)(NH_2)]_2S_2$.“

Oxydithiodiphenylamin $C_{12}H_9ONS_2 = OH.C_6H_3<\begin{matrix}S.S\\NH\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus m-Oxydiphenylamin und Schwefel (LANGE, D.R.P. 52 827; *Frdl.* **II**, 535). — Hellgelbes Pulver. Schmelzp.: ca. 155°. Leicht löslich, auch in Alkalisulfiden, weniger in kohlensauren Alkalien und NH_3, unlöslich in Benzin. — Acetylverbindung: Schmelzp.: ca. 130—133°.

Benzoldidisulfoxyd $C_{12}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5$ (*S. 817, Z. 5 v. u.*). *B.* Aus Benzolsulfochlorid durch Einwirkung von Thioharnstoff, sowie aus benzolsulfinsaurem Kalium durch Einwirkung von Dithioharnstoffdichlorid in Alkohol (REMSEN, TURNER, *Am.* **25**, 196).

Diphenyltrisulfid $C_{12}H_{10}S_3 = (C_6H_5)_2S_3$. *B.* Aus Phenylmercaptan (S. 467) und SCl_2 (TRÖGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 134). — Goldgelbes, leicht bewegliches Oel von schwachem Geruch. Leicht löslich in Aether, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Phenylselenige Säure $C_6H_6O_2Se = C_6H_5.SeO_2H$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Eintragen von gepulvertem Diphenyldiselenid (s. u.) in 40 Thle. Salpetersäure (D: 1,4) (KRAFFT, LYONS, *B.* **29**, 427). — $Ag.C_6H_5O_2Se$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_6H_6O_2Se.HNO_3$. Nadeln.

* **Phenylselenid** $C_{12}H_{10}Se = (C_6H_5)_2Se$ (*S. 818—819*). *B.* Entsteht neben Diphenyldiselenid beim Eintragen von 18 g $AlCl_3$ in die Lösung von 30 g $SeCl_4$ in 80 g Benzol (KRAFFT, KASCHAU, *B.* **29**, 429). Man erwärmt nach 48 Stunden auf 25—27° und giesst nach 100 Stunden in angesäuertes Wasser.

* **Phenylselenoxyd** $C_{12}H_{10}OSe = (C_6H_5)_2SeO$ (*S. 819*). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Diphenylselenon (s. u.).

Diphenylselenon $C_{12}H_{10}O_2Se = C_6H_5.SeO_2.C_6H_5$. *B.* Bei 1/2-stdg. Kochen von Phenylselenoxyd (s. o.) mit $KMnO_4$ (K., LYONS, *B.* **29**, 425). — Täfelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 155°. $Kp_{9,5}$: 270—271° unter Zersetzung. Verpufft beim Erhitzen. Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Phenylselenid (s. o.). Mit conc. Salzsäure entsteht schon in der Kälte Phenylselenidchlorid (Hptw. Bd. II, S. 819).

* **Diphenylselenin** *und seine Halogenderivate* (*S. 819*) *sind zu streichen; vgl. K., K., B.* ***29****, 434.*

* **Diphenyldiselenid** $C_{12}H_{10}Se_2 = (C_6H_5)_2Se_2$ (*S. 819*). *B.* Entsteht neben Phenylselenid (s. o.) beim Eintragen von $AlCl_3$ in die Lösung von $SeCl_4$ in Benzol (KRAFFT, KASCHAU, *B.* **29**, 431). — HNO_3 erzeugt phenylselenige Säure (s. o.).

* **Phenyltellurid** $C_{12}H_{10}Te = (C_6H_5)_2Te$ (*S. 819*). Brechungsvermögen: PELLINI, MENIN, *G.* **30** II, 472.

2. *Thiokresole $C_7H_8S = CH_3.C_6H_4.SH$ (*S. 820—826*).

1) * ***Thio-2-Kresol, 1-Methylthiophenol(2), o-Tolylmercaptan*** $(CH_3)^1C_6H_4(SH)^2$ (*S. 820*). *Darst.* Durch Verseifung des Aethylxanthogensäure-o-Tolylesters (Hptw. Bd. II, S. 820) mittels alkoholischen Kalis (BOURGEOIS, *R.* **18**, 447). — Kp_{50}: 106°. Kp_{100}: 124,7°. Kp_{760}: 194,3°.

Methyl-o-Tolylsulfon $C_8H_{10}O_2S = C_7H_7.SO_2.CH_3$. *B.* Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium (S. 67) und CH_3J bei 100° (TRÖGER, VOIGTLÄNDER, *J. pr.* [2] **54**, 524). — Goldgelbes Oel. Wird beim Erwärmen mit Natronlauge oder durch Zn + HCl nicht angegriffen.

Aethyl-o-Tolylsulfon $C_9H_{12}O_2S = C_7H_7.SO_2.C_2H_5$. Goldgelbes Oel (T., V.).

Normalpropyl-o-Tolylsulfon $C_{10}H_{14}O_2S = C_7H_7.SO_2.C_3H_7$. Oel (T., V.).

βγ-Dichlorpropyl-o-Tolylsulfon $C_{10}H_{12}O_2Cl_2S = C_7H_7.SO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Allyl-o-Tolylsulfon (s. u.) (T., HINTZE, *J. pr.* [2] **55**, 205). — Goldgelbes Oel.

βγ-Dibrompropyltolylsulfon $C_{10}H_{12}O_2Br_2S = C_7H_7.SO_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Allyl-o-Tolylsulfon (s. u.) und Brom in Eisessig (T., V., *J. pr.* [2] **54**, 530). — Oel. Erstarrt im Kältegemisch theilweise krystallinisch. Verhalten beim Erhitzen mit Wasser: T., H., *J. pr.* [2] **55**, 214.

o-Tolylsulfonpropylendithioglykoldiamyläther $C_{20}H_{34}O_2S_3 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH(S.C_5H_{11}).CH_2.S.C_5H_{11}$. *B.* Aus dem *βγ*-Dibrompropyltolylsulfon (s. o.) und Natrium-Isoamylmercaptid (Hptw. Bd. I, S. 350) (T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 463). — Dunkelbraunes Oel.

Isopropyl-o-Tolylsulfon $C_{10}H_{14}O_2S = C_7H_7.SO_2.CH(CH_3)_2$. Gelbes Oel (T., V., *J. pr.* [2] **54**, 524).

Normalbutyl-o-Tolylsulfon $C_{11}H_{16}O_2S = C_7H_7.SO_2.C_4H_9$. Gelbes Oel (T., V.).

Isobutyl-o-Tolylsulfon $C_{11}H_{16}O_2S = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Gelbes Oel (T., V.).

Isoamyl-o-Tolylsulfon $C_{12}H_{18}O_2S = C_7H_7.SO_2.C_5H_{11}$. Hellbraunes Oel (T., V.).

Sec.-Hexyl-o-Tolylsulfon $C_{13}H_{20}O_2S = C_7H_7.SO_2.C_6H_{13}$. Braunes Oel (T., V.).

Cetyl-o-Tolylsulfon $C_{23}H_{40}O_2S = C_7H_7.SO_2.C_{16}H_{33}$. Feine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 65° (T., V., *J. pr.* [2] **54**, 526).

Allyl-o-Tolylsulfon $C_{10}H_{12}O_2S = C_7H_7.SO_2.C_3H_5$. Braunes Oel (T., V., *J. pr.* [2] **54**, 529). Mit HBr + Eisessig bei 150° entsteht $C_7H_7.SO_2.C_3H_6Br$ (Oel).

* Thio-2-Kresol-Phenyläther, Phenyl-o-Tolylsulfid $C_{13}H_{12}S = C_7H_7.S.C_6H_5$ (*S. 820*). Kp_{100}: 222,5° (corr.). Kp_{11}: 160,5° (corr.). D^0_4: 1,1131. D^{30}_4: 1,0893 (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2322).

Phenyl-o-Tolylsulfon $C_{13}H_{12}O_2S = C_7H_7.SO_2.C_6H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 67,5° (CANTER, *Am.* **25**, 97).

Aethylen-Di-o-tolylsulfon $C_{16}H_{18}O_4S_2 = (C_7H_7.SO_2)_2C_2H_4$. Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 94—95° (TRÖGER, VOIGTLÄNDER, *J. pr.* [2] **54**, 527). — Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Wird von Zn + HCl nicht verändert. Beim Kochen mit Kalilauge von 33°/₀ entstehen o-Toluolsulfinsäure (S. 67) und Tolylsulfonäthylalkohol $C_7H_7SO_2.CH_2.CH_2.OH$ (Syrup; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol).

Propylen-Di-o-tolylsulfon $C_{17}H_{20}O_4S_2 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH(CH_3).SO_2.C_7H_7$. Oel (T., V.).

Trimethylen-Di-o-tolylsulfon $C_{17}H_{20}O_4S_2 = CH_2(CH_2.SO_2.C_7H_7)_2$. Oel (T., V.).

Allyl-Tri-o-tolylsulfon $C_{24}H_{26}O_6S_3 = C_3H_5(SO_2.C_7H_7)_3$. Oel (TRÖGER, VOIGTLÄNDER, *J. pr.* [2] **54**, 529).

Phenyl-4-Nitro-o-tolylsulfon $C_{13}H_{11}O_4NS = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^4(SO_2.C_6H_5)^2$. *B.* Aus dem 4-Nitrotoluol-2-Sulfonsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 139) und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (NORRIS, *Am.* **24**, 475). — Blätter. Schmelzp.: 158°.

Phenyl-4-Nitro-o-tolylsulfon-Sulfonsäure $C_{13}H_{11}O_7NS_2$. *B.* Aus dem Sulfon durch rauchende Schwefelsäure (N., *Am.* **24**, 478). — $Ba(C_{13}H_{10}O_7NS_2)_2 + 6H_2O$.

Phenyl-4-Amino-o-tolylsulfon $C_{13}H_{13}O_2NS = (CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^4(SO_2.C_6H_5)^2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 156° (NORRIS, *Am.* **24**, 480).

Aethyl-o-Tolylsulfid-Sulfonsäure(4) $C_9H_{12}O_3S_2 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)^4(S.C_2H_5)^2$. — $K.C_9H_{11}O_3S_2 + 1^1/_2H_2O$. Schuppen. Sehr löslich in Wasser (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 757).

Aethyl-o-Tolylsulfon-Sulfonsäure(4) $C_9H_{12}O_5S_2 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)^4(SO_2.C_2H_5)^2$. — $K.C_9H_{11}O_5S_2 + 1^1/_2H_2O$. Prismen. Sehr löslich in Wasser (W., B., *Soc.* **73**, 757).

Chlorid $C_9H_{11}O_4ClS_2 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_2Cl)^4(SO_2.C_2H_5)^2$. Platten. Schmelzp.: 77°. Sehr wenig löslich in Petroleumäther (W., B., *Soc.* **73**, 757).

Aethyl-o-Tolylsulfon-Sulfonsäure(5) $C_9H_{12}O_5S_2 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)^5(SO_2.C_2H_5)^2$. — $K.C_9H_{11}O_5S_2$. Wasserfreie Rhomben (W., B., *Soc.* **73**, 758).

Chlorid $C_9H_{11}O_4ClS_2 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_2Cl)^5(SO_2.C_2H_5)^2$. Prismen. Schmelzp.: 73° (W., B., *Soc.* **73**, 758).

o-Tolylxanthogenat-Sulfonsäure(5) $C_{10}H_{12}O_4S_3 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)^5(S.CS.O.C_2H_5)^2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus o-Toluidin-5-Sulfonsäure durch Diazotiren und Behandeln mit xanthogensaurem Kalium (W., B., *Soc.* **73**, 757). — $K.C_{10}H_{11}O_4S_3 + H_2O$. Hexagonale Schuppen. Leicht löslich in Wasser.

* o-Tolylsulfid $C_{14}H_{14}S = (C_7H_7)_2S$ (*S. 820*). *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen eines innigen Gemenges aus 5 Thln. Quecksilberdi-o-tolyl mit 0,8 Thln. Schwefel (ZEISER, *B.* **28**, 1674). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 64°. Kp_{16}: 175°.

o-Tolyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (C_7H_7)_2S_2$. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluoldisulfoxyd (s. u.) mit Kalilauge (TRÖGER, VOIGTLÄNDER, *J. pr.* [2] **54**, 520). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 38°.

o-Toluoldisulfoxyd $C_{14}H_{14}O_2S_2 = C_7H_7S.SO_2.C_7H_7$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von o-Toluolsulfinsäure mit Wasser (T., V., *J. pr.* [2] **54**, 518). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

o-Tolyldisulfiddisulfonsäuren $C_{14}H_{14}O_6S_4 = [(CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)]_2S_2{}^2$. a) ***4,4'-Disulfonsäure.*** — Kaliumsalz $K_2.C_{14}H_{12}O_6S_4 + H_2O$ (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 756).

b) ***5,5'-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Zersetzen der o-Tolylxanthogenat-5-Sulfonsäure (S. 482) mit alkoholischer Kalilauge (W., B., *Soc.* **73**, 758). — $K_2.C_{14}H_{12}S_4O_6 + 2H_2O$. Dünne Nadeln.

o-Tolyltrisulfid $C_{14}H_{14}S_3 = (C_7H_7)_2S_3$. *B.* Aus o-Tolylmercaptan und SCl_2 (TRÖGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 135). — Gelbes Oel, schwerer als Wasser.

o-Tolyltetrasulfid $C_{14}H_{14}S_4 = (C_7H_7)_2S_4$. *B.* Entsteht neben o-Tolylpentasulfid bei 40-stdg. Einleiten von H_2S in die Lösung von o-Toluolsulfinsäure in Holzgeist (T., VOIGTLÄNDER, *J. pr.* [2] **54**, 522). Aus o-Tolylmercaptan und Chlorschwefel (T., V.). — Oel.

S. 820, Z. 31 v. o. statt: „$CH_3.C_6H_3<^S_N>CH$ ...“ *lies:* „$CH_3.C_6H_3<^S_N>C$ ...“

S. 820, Z. 34 v. o. statt: „Dibromdehydrothio-o-Toluidin“ lies: „Dibromid“.

S. 820, Z. 35 v. o. Füge hinzu: „Nadeln. Schmelzp.: 190°“.

2) * ***Thio-3-Kresol, m-Tolylmercaptan*** $(CH_3)^1C_6H_4(SH)^3$ (*S. 820—822*). *Darst.*: BOURGEOIS, *R.* **18**, 447. — Kp_{50}: 107,5°. Kp_{100}: 126°. Kp_{760}: 195,4°. D^0_4: 1,06251.

Thio-3-Kresolphenyläther, Phenyl-m-Tolylsulfid $C_{13}H_{12}S = C_7H_7.S.C_6H_5$. Flüssig. Erstarrt bei —18°. Schmelzp.: —6,5° (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2323). Kp: 309,5°. Kp_{100}: 226°. Kp_{11}: 164,5° (corr.). D^0_4: 1,1058. D^{15}_4: 1,0937.

* **4-Diaminotolylsulfid(3) (Thiotoluidin)** $C_{14}H_{16}N_2S = [(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^4]_2S^3$ (*S. 821*). Ueber Azofarbstoffe aus der diazotirten Verbindung vgl.: DAHL & Co., D.R.P. 34299; *Frdl.* **I**, 534.

Dimethyl-o-Toluthionin *s. Hptw. Bd. II, S. 811.*

* **Dehydrothiotoluidin, p-Aminobenzenyl-4-amino-Thiokresol(3)** $C_{14}H_{12}N_2S = CH_3.C_6H_3<^N_S>C.C_6H_4.NH_2$ (*S. 822*). *B.* Aus $[CH_3.CO.S.As(NH.C_7H_7)-S-]_2$ — erhalten durch Einwirkung von p-Toluidin auf die Verbindung $(CH_3.COS)_2As_2S_3$ (Spl. Bd. I, S. 453, Z. 24 v. u.) — durch verdünnte Salzsäure (TARUGI, *G.* **27** II, 165). Durch Erhitzen von p-Aminobenzyl-p-Toluidin mit Schwefel (Höchster Farbw., D.R.P. 104230; *C.* **1899** II, 950). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit SO_2 oder sauren, schwefligsauren Salzen auf 180—230° (PICK, LANGE & Co., D.R.P. 52509; *Frdl.* **II**, 292). — *Darst.* Man erhitzt 107 Thle. p-Toluidin mit 100 Thln. Naphtalin und 60 Thln. Schwefel langsam auf 180° und steigert dann die Temperatur allmählich bis 210° (CASSELLA & Co., D.R.P. 53938; *Frdl.* **II**, 293). — Liefert beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Schwefel auf 250° eine „Chrominbase“ genannte Verbindung von der Zusammensetzung $C_{28}H_{18}N_4S_3$, die sich zwischen 230—250° zersetzt und in sehr viel Alkohol mit blassgelber Farbe und intensiv grünlicher Fluorescenz löslich ist; durch Sulfuriren dieser Verbindung, sowie ihrer Alkylderivate entstehen gelbe Farbstoffe (KALLE & Co., D.R.P. 61204; *Frdl.* **III**, 750). Behandlung mit Schwefel und Schwefelalkali bei höherer Temperatur: BAYER & Co., D.R.P. 97285; *C.* **1898** II, 589. Verwendung der Diazoverbindung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D.R.P. 69265, 74059, 74060, 73251, 73349, 88846, 92708, 96768; *Frdl.* **III**, 753—762; **IV**, 841, 844, 845; vgl. auch DAHL & Co., D.R.P. 35790; *Frdl.* **I**, 536.

S. 822, Z. 3 v. o. schalte vor „Jacobson“ ein: „Dahl & Co., D.R.P. 35790; Frdl. I, 535“.

Ueber alkylirte Dehydrothio-p-Toluidine und ihre Sulfonsäuren (Thioflavine) vgl. C. & Co., D.R.P. 51738, 55333; *Frdl.* **II**, 299, 300.

m-Oxyphenylderivat des Dehydrothiotoluidins $C_{20}H_{16}ON_2S = CH_3.C_6H_3<^N_S>C.C_6H_4.NH^1.C_6H_4.OH^3$. *B.* Durch Erhitzen von 24 Thln. Dehydrothiotoluidin mit 11 bis 12 Thln. Resorcin und ca. ½ Thl. Schwefelsäure von 66° B. auf 220—240° (B. & Co., D.R.P. 79093; *Frdl.* **IV**, 830). — Hellgelbe Blättchen (aus Xylol). Schmelzp.: ca. 200°. Leicht löslich in Alkohol und verdünntem Alkali. Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co.

Nitrodehydrothiotoluidin $C_{14}H_{11}O_2N_3S = (CH_3)(NO_2)C_6H_2<^N_S>C.C_6H_4.NH_2$. *B.*

Man nitrirt Dehydrothiotoluidin als solches oder besser in Form seiner Acetyl- oder Benzyliden-Verbindung. In den beiden letzteren Fällen spaltet man nach der Nitrirung die Acetyl- oder Benzylidengruppe wieder ab (B. & Co., D.R.P. 81711; *Frdl.* **IV**, 831). — Gelbrothe Krystalle (aus Xylol). Schmelzp.: 216—217°. Durch folgeweises Diazotiren, Reduciren zum Aminohydrazin, Oxydiren mit Kupfersulfat und Spalten mit Alkali erhält man Benzoësäure (nicht Aminobenzoësäure).

* **Dehydrothiotoluidinsulfonsäure** $C_{14}H_{12}O_3N_2S_2 = C_{14}H_9NS(NH_2).SO_3H$ (*S. 822*). Trennung von der Primulinsulfosäure durch das NH_4-Salz: Kalle & Co., D.R.P. 92011; *Frdl.* **IV**, 824. — Bei der Einwirkung alkalischer Oxydationsmittel entstehen gelbe, substantive Farbstoffe: B. & Co., D.R.P. 65402; *Frdl.* **III**, 752. Ueber gelbe Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Alkalien auf ein Gemisch von p-Nitrotoluolsulfonsäure und Dehydrothiotoluidinsulfonsäure entstehen, vgl.: Leonhardt & Co., D.R.P. 99575, 100421; *C.* **1899** I, 159, 656. Liefert bei der Einwirkung von NH_3 auf ihre Diazoverbindung einen gelben Baumwollfarbstoff (Geigy & Co., D.R.P. 56593; *Frdl.* **III**, 747). Die Diazoverbindung liefert durch Kuppelung mit Acetessigester, Acetylaceton, Benzoylaceton u. s. w. gelbe Farbstoffe (Höchster Farbw., D.R.P. 98761, 100781; *C.* **1898** II, 950; **1899** I, 717). Verwendung für Azofarbstoffe s. ferner: B. & Co., D.R.P. 53935; *Frdl.* **II**, 296; D.R.P. 83523, 86420, 88846, 92708, 96768; *Frdl.* **IV**, 839—846; Cassella & Co., D.R.P. 81843; *Frdl.* **IV**, 837; Clayton-Aniline Co., D.R.P. 51331; *Frdl.* **II**, 294; Dahl & Co., D.R.P. 57095; *Frdl.* **III**, 749. Verwendung zur Erzeugung von photographischen Bildern durch Ueberführung in lichtempfindliche Farbstoffe: Green, Cross, Bevan, D.R.P. 56606; *Frdl.* **II**, 559.

Ueber „Primulin" vgl. S. 262 (bei p-Toluidin). Die Diazoverbindung der Primulinsulfonsäure liefert durch Kuppelung mit Acetessigester, Acetylaceton, Benzoylaceton u. s. w. gelbe Farbstoffe (Höchster Farbw., D.R.P. 98761; *C.* **1898** II, 950).

S. 822, Z. 17 v. u. statt: „903" lies: „908".

3) * ***Thio-4-Kresol, p-Tolylmercaptan*** $(CH_3)^1C_6H_4(SH)^4$ (*S. 822—826*). *Darst.*: Bourgeois, *R.* **18**, 437. $Kp_{10,6}$: 71,4°. Kp_{100}: 124,9°. Kp_{760}: 195°. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 531.

S. 823, Z. 10 v. o. statt: „$C_8H_7Cl_2SO_2$" lies: „$C_8H_8O_2Cl_2S$".

Normalpropyltolylsulfon $C_{10}H_{14}O_2S = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-p-Tolylsulfon-n-Buttersäure (S. 486) bei 110° (Tröger, Uhde, *J. pr.* [2] **59**, 335). — Nadeln. Schmelzp.: 53°.

βγ-Dichlorpropyltolylsulfon $C_{10}H_{12}O_2Cl_2S = C_7H_7.SO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus dem Allyl-p-Tolylsulfon (S. 485) (CCl_4-Lösung) durch Addition von Chlor (T., Hinze, *J. pr.* [2] **55**, 204). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 78—79°.

α-Brompropyl-p-Tolylsulfon $C_{10}H_{13}O_2BrS = C_7H_7.SO_2.CHBr.CH_2.CH_3$. *B.* Aus p-Tolylsulfonmonobrom-Normalbuttersäure (S. 486) beim Erwärmen mit Sodalösung oder durch Einwirkung von Brom auf p-Tolylsulfonnormalbuttersäure (S. 486) in Gegenwart von H_2O (T., Uhde, *J. pr.* [2] **59**, 340). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 93—94°. Löslich in Alkohol und Aether.

β-Brompropyl-p-Tolylsulfon $C_{10}H_{13}O_2BrS = C_7H_7.SO_2.CH_2.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Allyl-p-Tolylsulfon (S. 485) und HBr bei 120° (T., H., *J. pr.* [2] **55**, 210). — Oel.

βγ-Dibrompropyl-p-Tolylsulfon $C_{10}H_{12}O_2Br_2S = C_7H_7.SO_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Eintragen von 2 At.-Gew. Brom in 1 Mol.-Gew. unter Wasser geschmolzenes Allyl-p-Tolylsulfon (S. 485) (Otto, *A.* **283**, 188). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 81° bis 82° (O.); 86—87° (T., H., *J. pr.* [2] **55**, 207). Leicht löslich in warmem Alkohol. Liefert bei längerem Kochen mit p-toluolsulfinsaurem Natrium (S. 67), gelöst in Alkohol, Propylen-Ditolylsulfon (S. 485), Allyltritolylsulfon (S. 485) und p-Toluolsulfonsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° entsteht p-Tolylsulfonpropylenglykol (s. u.).

p-Tolylsulfonpropylenglykol $C_{10}H_{14}O_4S = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen des βγ-Dibrompropyl-p-Tolylsulfons (s. o.) mit Wasser auf 120° (T., H., *J. pr.* [2] **55**, 213). — Krystalle aus heissem Wasser. Schmelzp.: 93—95°.

Acetonyltolylsulfid $C_7H_7.S.CH_2.CO.CH_3$, **Tolylsulfonaceton** $C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.CH_3$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 825.*

p-Tolylsulfonpropylensulfid $C_{10}H_{12}O_2S_2 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH{-}CH_2$ (CH und CH_2 über S verbunden). *B.* Aus dem βγ-Dibrompropyl-p-Tolylsulfon (s. o.) und alkoholischem Kaliumsulfid bei gewöhnlicher Temperatur (T., Hornung, *J. pr.* [2] **56**, 455). — Nädelchen. Schmelzp.: 180—181°. Löslich in warmem Alkohol, Essigester und Eisessig, unlöslich in Petroleumäther, Aether und Wasser.

p-Tolylallyldisulfon $C_{10}H_{12}O_4S_2 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH{-}CH_2$ (CH und CH_2 über SO_2 verbunden). *B.* Durch Oxydation des p-Tolylsulfonpropylensulfids (s. o.) mit Permanganat (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 456). — Amorpher Körper, bei 200° noch nicht schmelzend.

p-Tolylsulfonpropylendithioglykoldiisoamyläther $C_{20}H_{34}O_2S_3 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH(S.C_5H_{11}).CH_2.S.C_5H_{11}$. *B.* Aus Natrium-Isoamylmercaptid (Hptw. Bd. I, S. 350) und *β-γ*-Dibrompropyltolylsulfon (S. 484) (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 459). — Dunkelgelbes, dickliches Oel.

p-Tolylsulfonpropylenbisisoamylsulfon $C_{20}H_{34}O_6S_3 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH(SO_2.C_5H_{11}).CH_2.SO_2.C_5H_{11}$. *B.* Durch Oxydation des p-Tolylsulfonpropylendithioglykoldiisoamyläthers (s. o.) mit Permanganat (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 460). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 112—113°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Essigester, schwer in Ligroïn und Aether.

p-Tolylsulfonpropylenbisphenylsulfon $C_{22}H_{22}O_6S_3 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.SO_2.C_6H_5$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 88,5° (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 460).

Isopropyl-p-Tolylsulfon $C_{10}H_{14}O_2S = C_7H_7.SO_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der *α*-p-Tolylsulfon-Isobuttersäure (S. 486) durch Erhitzen mit Kali auf 170° (T., Uhde, *J. pr* [2] **59**, 336). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 80°. Löslich in Alkohol.

Allyl-p-Tolylsulfon $C_{10}H_{12}O_2S = C_7H_7.SO_2.C_3H_5$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Allylchlorid (Otto, *A.* **283**, 184). — Monokline (Brugnatelli, *A.* **283**, 185) Prismen und Tafeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Allylalkohol und p-Tolylsulfinsäure. Mit Zn + HCl (+ Alkohol) entsteht p-Thiokresol. Liefert mit Brom *β,γ*-Dibrompropyl-p-Tolylsulfon (S. 484).

Thio-4-Kresol-Phenyläther $C_{13}H_{12}S = C_7H_7.S.C_6H_5$. Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: 15,7°. Kp: 311,5° (corr.). Kp_{100}: 228,5°. Kp_{11}: 167,5°. $D^{15,7}$: 1,0900 (Bourgeois, *B.* **28**, 2323).

***Phenyl-p-Tolylsulfon** $C_{13}H_{12}O_2S = C_7H_7.SO_2.C_6H_5$ (*S. 824*). *Darst.* Man löst p-Toluolsulfochlorid in Benzol und trägt bei 75° gepulvertes Aluminiumchlorid ein. Nach Beendigung der HCl-Entwickelung wird in Wasser gegossen, angesäuert, das Benzol verdampft und das Product aus Alkohol umkrystallisirt (Newell, *Am.* **20**, 303). — $C_{13}H_{12}O_2S.AlCl_3$ (Böseken, *R.* **19**, 25).

Propylen-Di-p-tolylsulfon $C_{17}H_{20}O_4S_2 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH(SO_2.C_7H_7).CH_3$. *B.* a) Bei mehrtägigem Kochen von *βγ*-Dibrompropyl-p-Tolylsulfon (S. 484) mit p-toluolsulfinsaurem Natrium und Alkohol (Otto, *A.* **283**, 200). b) Bei 2-tägigem Kochen von 20 g p-toluolsulfinsaurem Natrium mit 10 g Allyltribromid und Alkohol (O.). c) Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Propylenbromid (+ Alkohol) (O., *J. pr.* [2] **51**, 292). — Blättchen aus Benzol. Reichlich löslich in kochendem Alkohol. Die nach a) und b) erhaltene Verbindung schmilzt bei 147—148°, die nach c) erhaltene bei 143—144°; vielleicht liegen zwei Stereoisomere vor.

***Trimethylenditolylsulfon** $C_{17}H_{20}O_4S_2 = CH_2(CH_2.SO_2.C_7H_7)_2$ (*S. 824, Z. 19 v. u.*). *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Trimethylenbromid (O., *J. pr.* [2] **51**, 296). — {Wird von alkoholischem Kali ... zerlegt in p-Tolylsulfinsäure und} **Bistolylsulfonpropyläther** {$C_{20}H_{26}S_2O_5 = ...$}.

Ditolylsulfonaceton $C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.CH_2.SO_2.C_7H_7$ *s. Hptw. Bd. II, S. 825.*

Allyl-Tri-p-tolylsulfon $C_{24}H_{26}O_6S_3 = CH_2(SO_2.C_7H_7).CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.SO_2.C_7H_7$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von *βγ*-Dibrompropyl-p-Tolylsulfon (S. 484) mit p-toluolsulfinsaurem Natrium und Alkohol (O., *A.* **283**, 200). Bei 2-tägigem Kochen von toluolsulfinsaurem Natrium, Allyltribromid und Alkohol (O.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 193—194°.

***p-Tolylsulfonessigsäure** $C_9H_{10}O_4S = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 824*). *B.* Das Natriumsalz des Aethylesters entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Toluolsulfochlorid auf Natriumacetessigester (Kohler, Mac-Donald, *Am.* **22**, 230). Der Aethylester entsteht ferner durch Zersetzung des Natriumsalzes der Tolylsulfonmalonäthylestersäure (S. 486) mit Säuren, ferner aus toluolsulfinsaurem Natrium und Chloracetessigester bei gewöhnlicher Temperatur (K., M.-D., *Am.* **22**, 234).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4S = C_9H_9SO_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 94°. — $Na.C_{11}H_{13}O_4S$ (K., M.-D.).

Anilid $C_{15}H_{15}O_3NS = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Analog dem Phenylsulfonessigsäureanilid (S. 471) (Grothe, *Ar.* **238**, 593). — Nadeln. Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig.

Methylanilid $C_{16}H_{17}O_3NS = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.N(CH_3).C_6H_5$. Monokline Säulen. Schmelzp.: 112° (G., *Ar.* **238**, 598).

o-Toluid $C_{16}H_{17}O_3NS = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 129° (G., *Ar.* **238**, 594).

p-Toluid $C_{16}H_{17}O_3NS = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 157° (G.).

o-Xylid $C_{17}H_{19}O_3NS = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.NH^4.C_6H_3(CH_3)_2^{1,2}$. Nadeln. Schmelzp.: 153—154° (G., *Ar.* **238**, 596).

p-Xylid $C_{17}H_{19}O_3NS = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.NH^2.C_6H_3(CH_3)_2^{1,4}$. Nadeln. Schmelzp.: 160° (G., *Ar.* **238**, 596).

p-Phenetid $C_{17}H_{19}O_4NS = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 156° (G., *Ar.* **238**, 597).

p-Tolylsulfonacetylcarbamidsäureäthylester, **p-Tolylsulfonacetylurethan** $C_{12}H_{15}O_5NS = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetylurethan und p-toluolsulfinsaurem Natrium (FRERICHS, *Ar.* **237**, 290). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 103°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser.

Tolylsulfonacetylcarbamidsäureisobutylester $C_{14}H_{19}O_5NS = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.NH.CO_2.C_4H_9$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (F., *Ar.* **237**, 291).

Tolylsulfonacetylcarbamidsäureisoamylester $C_{15}H_{21}O_5NS = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.NH.CO_2.C_5H_{11}$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 83° (F., *Ar.* **237**, 293).

p-Tolylsulfonacetylharnstoff $C_{10}H_{12}O_4N_2S = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Chloracetylharnstoff und p toluolsulfinsaurem Natrium (F., *Ar.* **237**, 294). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 223—224°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

p-Tolylsulfonacetylmethylharnstoff $C_{11}H_{14}O_4N_2S = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO.NH.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus Chloracetylmethylharnstoff und p-toluolsulfinsaurem Natrium (F., *Ar.* **237**, 296). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 220°.

α-p-Tolylsulfon-n-Buttersäure $C_{11}H_{14}O_4S = CH_3.CH_2.CH(SO_2.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch alkoholisches Kali (TRÖGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 324). — Schmelzpunkt: 47°. — $Ba.(C_{11}H_{13}O_4S)_2 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Löslich in in heissem Wasser. — $Ag.C_{11}H_{13}O_4S$. Blättchen aus Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_4S = C_{11}H_{13}SO_4.C_2H_5$. *B.* Analog dem entsprechenden Phenylderivat (S. 471) (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 323). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 42°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

α-Tolylsulfon-Monobrom-n-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4BrS = C_7H_7.SO_2.CBr(CO_2H).CH_2.CH_3$ (?). *B.* Aus p-Tolylsulfon-n-Buttersäure (s. o,) und trocknem Brom bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 339). — Schmelzp.: 78—79°. Die Lösung in Soda scheidet beim Erwärmen Monobrom-n-Propyltolylsulfon (S. 484) ab.

α-Tolylsulfon-Isobuttersäure $C_{11}H_{14}O_4S = (CH_3)_2C(SO_2.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch alkoholisches Kali (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 331). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 124—125°. Löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. — $Na.C_{11}H_{13}O_4S$. Mikroskopische Prismen. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln (aus Wasser).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_4S = C_{11}H_{13}SO_4(C_2H_5)$. *B.* Analog dem entsprechenden Phenylderivat (S. 472) (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 330). — Schwachgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 79—80°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{11}H_{13}O_3ClS = (CH_3)_2C(SO_2.C_7H_7).COCl$. Schmelzp.: 38—42° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 349).

α-Tolylsulfon-Monobromisobuttersäure $C_{11}H_{13}O_4BrS$. *B.* Aus α-Tolylsulfonisobuttersäure (s. o.) und Brom bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 342). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 103—104°. Wird durch Erhitzen in Sodalösung nicht gespalten.

α-Tolylsulfonacetessigsäure $C_{11}H_{12}O_5S = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH(CO.CH_3).CO_2H$. Das Natriumsalz des Aethylesters $Na.C_{13}H_{15}O_5S$ entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Toluolthiosulfonsäureester auf Natriumacetessigester (KOHLER, MAC-DONALD, *Am.* **22**, 237). — Sehr unbeständig. Zerfällt in wässeriger Lösung schnell in Tolylsulfonessigester (S. 485) und Natriumacetat.

p-Tolylsulfonmalonäthylestersäure $C_{12}H_{14}O_6S = C_7H_7.SO_2.CH(CO_2H).CO_2.C_2H_5$. Das Dinatriumsalz $Na_2.C_{12}H_{12}O_6S$ entsteht durch Umsetzung von p-Toluolsulfochlorid mit Dinatriummalonester. Säuert man seine wässerige Lösung an, so entsteht unter CO_2-Entwickelung der Aethylester der p-Tolylsulfonessigsäure (S. 485) (K., M.-D., *Am.* **22**, 234).

2-Aminotolylmercaptan $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^2(SH)^4$ *s. Hptw. Bd. II, S. 822, Z. 4 v. u.*

2,5-Diaminotolylthiosulfonsäure $(CH_3)^1C_6H_2(NH_2)_2^{2,5}(S.SO_3H)^4$. *Alkylderivate s. Hptw. Bd. II, S. 825, Z. 6 v. u. und S. 826, Z. 1 v. o.*

Aethyltolylsulfon-Sulfonsäure(2) $C_9H_{12}O_5S_2 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)^2(SO_2.C_2H_5)^4$. $K.C_9H_{11}O_5S_2 + H_2O$. Dünne Schuppen. Schmelzp.: 264—266° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 756).

Aethyltolylsulfid-Sulfonsäure(3) $C_9H_{12}O_3S_2 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)^3(S.C_2H_5)^4$. *B.* Aus diazotirter p-Toluidin-3-Sulfonsäure durch Umsetzung mit Kaliumxanthogenat und Zer-

setzung durch alkoholische Kalilauge (Nebenproduct) (W., B., *Soc.* **73**, 752). — Wasserfreie, viereckige Tafeln.

Chlorid $C_9H_{11}O_2ClS_2 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_2Cl)^3(S.C_2H_5)^4$. Citronengelbe Tafeln. Schmelzpunkt: 67°. Schwer löslich in Petroleumäther, leicht in Benzol (W., B., *Soc.* **73**, 752).

Aethyltolylsulfon-Sulfonsäure(3) $C_9H_{12}O_5S_2 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)^3(SO_2.C_2H_5)^4$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Sulfids (S. 486) mit $KMnO_4$ (W., B., *Soc.* **73**, 753). — $K.\bar{A} + H_2O$. Schuppen. Schmelzp.: 274—275°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Chlorid $C_9H_{11}O_4ClS_2 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_2Cl)^3(SO_2.C_2H_5)^4$. Tafeln. Schmelzp.: 117° (W., B., *Soc.* **73**, 753).

Anilid $C_{15}H_{17}O_4NS_2 = (CH_3)^1C_6H_3(SO_2.NH.C_6H_5)^3(SO_2.C_2H_5)^4$. Tafeln. Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol (W., B., *Soc.* **73**, 753).

Ditolylsulfide $C_{14}H_{14}S = C_7H_7.S.C_7H_7$. a) ***p,p-Derivat*** (*S. 825, Z. 29 v. u.*). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 57,3°. Kp_{11}: 179° (corr.) (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2325).

b) ***o,p-Derivat.*** Flüssig. Kp_{11}: 173° (corr.). $D^0{}_4$: 1,0889. $D^{15}{}_4$: 1,0774 (B.).

c) ***m,p-Derivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 27,8° (corr.). Kp_{11}: 179° (corr.) (B.).

Bis-1¹-Bromtolylsulfon $C_{14}H_{12}O_2Br_2S = (CH_2Br.C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von 2 Mol.-Gew. Brom in Di-p-tolylsulfon bei 160—180° (GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 707). — Schmelzp.: 108°.

Phenyl-p-Tolyldisulfon $C_{13}H_{12}O_4S_2 = C_6H_5.SO_2.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. toluolsulfinsaurem Natrium mit Benzolsulfochlorid, oder benzolsulfinsaurem Natrium mit Toluolsulfochlorid (KOHLER, MAC-DONALD, *Am.* **22**, 224). — Tafeln vom Schmelzp.: 166°. Etwas löslich in Aether und Benzol, leicht in Chloroform.

***p-Toluoldisulfoxyd** $C_{14}H_{14}O_2S_2 = C_7H_7.SO_2.S.C_7H_7$ (*S. 826*). *B.* Bildet sich bei verschiedenen Reactionen zwischen Ammoniakderivaten und p-Toluolsulfinsäure, indem ein Theil des Sauerstoffs der Säure zur Oxydation abgegeben wird (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 214 ff.). Analog dem Benzoldisulfoxyd (S. 481) (REMSEN, TURNER, *Am.* **25**, 197). — Schmelzp.: 78° (R., T.).

Di-p-tolyldisulfon $C_{14}H_{14}O_4S_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Toluolsulfinsaures Natrium wird mit Wasser zu einer Paste angerührt und mit 1 Mol.-Gew. Toluolsulfochlorid und etwas Aether erwärmt (K., M.-D., *Am.* **22**, 222). — Monokline Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 212° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, löslich in Chloroform und Benzol. Gegen Wasser und Alkalien sehr beständig. Wird durch Kochen mit Potaschelösung langsam in Toluolsulfonsäure und Toluolsulfinsäure zerlegt.

p-Tolyl-p-Nitro-o-tolyldisulfon $C_{14}H_{13}O_6NS_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.SO_2.C_6H_3(CH_3).NO_2$. *B.* p-Toluolsulfinsaures Natrium wird mit Wasser und 1 Mol.-Gew. 3-Nitrotoluolsulfochlorid(6) erwärmt (K., M.-D., *Am.* **22**, 224). — Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 154°.

Ditolyltrisulfid $C_{14}H_{14}S_3 = (C_7H_7)_2S_3$. *B.* Aus p-Tolylmercaptan und SCl_2 (TRÖGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 134). — Weisses Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 76—77°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol.

Thiokresolderivate von ungewisser Substituentenstellung.

4-Aminotolylphenylsulfon $C_{13}H_{13}O_2NS = (CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^4(SO_2.C_6H_5)^{3 \text{ oder } 2}$. *B.* Man erwärmt p-Aminobenzylalkohol mit verdünnter Salzsäure und versetzt die Lösung mit einer conc. wässerigen Lösung von Benzolsulfinsäure (HINSBERG, HIMMELSCHEIN, *B.* **29**, 2022). — Gelbe Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 176°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}O_3NS = C_7H_6(NH.C_2H_3O).SO_2.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 201° (H., H.). Mässig löslich in Alkohol und Eisessig.

Ditolylselenid $C_{14}H_{14}Se = (CH_3.C_6H_4)_2Se$. a) ***Di-o-tolylselenid.*** *B.* Man erhitzt ein inniges Gemenge aus 12 Thln. Quecksilber-Di-o-tolyl mit 5,2 Thln. Selen 12 Stdn. auf 220° und dann kurze Zeit auf 235—240° (ZEISER, *B.* **28**, 1671). — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 61—72°. Kp: 186°.

Dichlorid $C_{14}H_{14}Cl_2Se = (CH_3.C_6H_4)_2SeCl_2$. *B.* Man trägt Di-o-tolylselenid in Salpetersäure (D: 1,4) ein, und fällt durch conc. Salzsäure (Z.). — Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 152—153° unter Zersetzung.

Dibromid $C_{14}H_{14}Br_2Se = (CH_3.C_6H_4)_2SeBr_2$. *B.* Beim Eintragen von 2 At.-Gew. Brom in die sehr conc., ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Di-o-tolylselenid (Z.). — Tiefbraunrothe, glänzende Nädelchen. Zersetzt sich bei 84°. Sehr zersetzlich.

Oxyd $C_{14}H_{14}OSe = (CH_3.C_6H_4)_2SeO$. *B.* Durch Zersetzen des Chlorids (s. o.) mit Natronlauge (Z., *B.* **28**, 1672). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: gegen 116°. Ziemlich leicht löslich, besonders in warmem Wasser.

b) ***Di-p-tolylselenid.*** Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 69—69,5^0. Kp$_{16}$: 196^0 bis 196,6^0 (Z.).

Dichlorid $C_{14}H_{14}Cl_2Se$. *B.* Analog dem o-Derivat (Z.). — Niederschlag. Schmelzp.: 177—178^0 unter Zersetzung.

Dibromid $C_{14}H_{14}Br_2Se$. Mikroskopische, gelbrothe Prismen. Schmelzp.: 162^0 unter Zersetzung.

Oxyd $C_{14}H_{14}OSe$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: gegen 90^0 (Z.).

Ditolyltellurid $C_{14}H_{14}Te = (C_7H_7)_2Te$. a) ***Di-o-tolyltellurid.*** *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen auf 230^0 in einer CO_2-Atmosphäre von 8 Thln. Quecksilber-Di-o-tolyl mit 5,6 Thln. Tellur (Zeiser, *B.* **28**, 1670). — Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 37—38^0. Kp$_{16}$: 202,5^0.

Dibromid $C_{14}H_{14}Br_2Te = (C_7H_7)_2TeBr_2$. Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 182^0 (Z.).

b) ***Di-p-tolyltellurid.*** Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 63—64^0. Kp$_{16}$: 210^0 (Z.).

Dibromid. Hellgelbe, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 201^0 (Z.).

3. *Thiophenole $C_8H_{10}S$ (*S. 826—827*).

2) ****1,3-Thioxylenol, m-Xylylmercaptan*** (*S. 826—827*). a) ****1,3-Dimethylthiophenol(4)*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3.SH^4$ (*S. 826*). *B.* Durch Reduction von m-Xylolsulfinsäure mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (Gattermann, *B.* **32**, 1147). — Flüssig. Kp: 207—208^0.

Vgl. auch unten sub 5).

Derivate s. im Hptw. Bd. II, S. 826, Z. 7—1 v. u. und S. 827, Z. 26—28 v. o.

Phenyläther $C_{14}H_{14}S = (CH_3)_2C_6H_3.S.C_6H_5$. Kp$_{11}$: 172,5^0 (corr.). D^0_4: 1,0935. D^{15}_4: 1,0817 (Bourgeois, *B.* **28**, 2324).

p-Tolyläther $C_{15}H_{16}S = (CH_3)_2C_6H_3.S.C_7H_7$. Oel. Kp$_{11}$: 188^0. D^0_4: 1,0716. D^{15}_4: 1,0614 (B.).

b) ****1,3-Dimethylthiophenol(5)*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3.SH^5$. *Derivate s. im Hptw. Bd. II, S. 827, Z. 1—2 v. o.*

S. 827, Z. 7 v. o. statt: „Jacobsen" lies: „Jacobson".

*Dehydrothio-m-xylidin $C_{16}H_{16}N_2S = (CH_3)_2C_6H_2{<}^{N}_{S}{>}C.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (*im Hptw., S. 827, Z. 10 v. o. als „Diaminodimethylstilbensulfid a" aufgeführt*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bayer & Co., D.R.P. 69265, 74059, 74060, 73251, 73349, 83523, 88846, 92708, 96768; *Frdl.* **III**, 753, 762; **IV**, 839, 841, 844, 845; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 63951, 68047; *Frdl.* **III**, 762, 763.

Bildung einer Dehydrothio-m-xylidinsulfonsäure und Verwendung derselben zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D.R.P. 65230; *Frdl.* **III**, 763; vgl. auch: Dahl & Co., D.R.P. 61742; *Frdl.* **III**, 764.

3) ****1,4-Dimethylthiophenol, p-Xylylmercaptan*** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_3.SH^2$ (*S. 827*). *B.* Durch Reduction von p-Xylolsulfinsäure mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (Gattermann, *B.* **32**, 1147). — Kp: 205—206^0.

Derivate s. im Hptw. Bd. II, S. 827, Z. 22—25 v. o. und Z. 31—34 v. o.

Phenyläther $C_{14}H_{14}S = (CH_3)_2C_6H_3.S.C_6H_5$. Kp$_{11}$: 171^0 (corr.). D^0_4: 1,0913. D^{15}_4: 1,0795 (Bourgeois, *B.* **28**, 2324).

p-Tolyläther $C_{15}H_{16}S = (CH_3)_2C_6H_3.S.C_7H_7$. Oel. Erstarrt bei — 18^0. Schmelzp.: 6^0. Kp$_{11}$: 185^0 (corr.). D^0_4 (flüssig): 1,0720. D^{15}_4: 1,0606 (B.).

4) ***1,2-Dimethylthiophenol(4)*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_3(SH)^4$. Phenyläther $C_{14}H_{14}S = (CH_3)_2C_6H_3.S.C_6H_5$. Kp$_{11}$: 18[illegible]^0 (corr.). D^0_4: 1,0962. D^{15}_4: 1,0847 (Bourgeois, **28**, 2324).

p-Tolyläther $C_{15}H_{16}S = (CH_3)_2C_6H_3.S.C_7H_7$. Amorph. Warzen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 28,6^0. Kp$_{11}$: 193,7^0 (corr.) (B.).

5) ***1,3-Dimethylthiophenol(x)*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3.SH$. *B.* Aus m-Xylol und S_2Cl_2 bei Gegenwart von amalgamirtem Aluminium und Destillation des Reactionsproducts (Cohen, Skirrow, *Soc.* **75**, 890). — Kp$_{60}$: 92—100^0.

4. *Thiophenole $C_9H_{12}S$ (*S. 827—828*).

2) ****Thiopseudocumenol, 1,2,4-Trimethylthiophenol(5)*** $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(SH)^5$ (*S. 827*). Ein mit der im Hptw. an dieser Stelle aufgeführten Verbindung wahrscheinlich identisches Pseudocumylsulfhydrat entsteht aus Cumol oder Pseudocumol und S_2Cl_2 bei Gegenwart von amalgamirtem Aluminium und darauf folgender Destillation des

Reactionsproducts (COHEN, SKIRROW, *Soc.* **75**, 891). — Farblose Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 87—90°.

Pseudocumylsulfid $C_{18}H_{22}S = [(CH_3)_3C_6H_2]_2S$. *B.* Aus Pseudocumol und S_2Cl_2 bei Gegenwart von amalgamirtem Aluminium (neben Pseudocumylsulfhydrat) (C., S., *Soc.* **75**, 892). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 110—111°.

***Dehydrothio-ψ-Cumidine** $C_{18}H_{20}N_2S = (CH_3)_3C_6H{<}{}^{N}_{S}{>}C.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$ (*S. 827, Z. 5 v. u.* [*Derivate eines 1,2,4-Trimethylthiophenols(6)*]). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 73251, 73349; *Frdl.* **III**, 759, 761; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 68048; *Frdl.* **III**, 763.

4) * ***Thiomesitol, 1,3,5-Trimethylthiophenol(2)*** $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2(SH)^2$ (*S. 828*). **Phenyläther** $C_{15}H_{16}S = (CH_3)_3C_6H_2.S.C_6H_5$. Flüssig. Kp_{11}: 180° (corr.). D^0_4: 1,0817. D^{15}_4: 1,0703 (BOURGEOIS, *B.* **28**, 2324).

p-Tolyläther $C_{16}H_{18}S = (CH_3)_3C_6H_2.S.C_7H_7$. Kleine, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89,6°. Kp_{11}: 190° (corr.) (B.). Schwer löslich in heissem Alkohol.

Cα. Phenolsulfinsäuren $HO.C_6H_{2n-8}.SO_2H$.

1. Phenolsulfinsäuren $C_6H_6O_3S = HO.C_6H_4.SO_2H$.

a) ***o-Phenolsulfinsäure.*** **o-Anisolsulfinsäure** $C_7H_8O_3S = (CH_3O)^1C_6H_4.SO_2H^2$. *B.* Durch Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte schwefelsaure Lösung von diazotirtem Anisidin (GATTERMANN, *B.* **32**, 1142; D.R.P. 95830; *C.* **1898** I, 813). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 98—99°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

o-Phenetolsulfinsäure $C_8H_{10}O_3S = (C_2H_5O)^2.C_6H_4.SO_2H^1$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 91—92° (G., *B.* **32**, 1142).

b) ***p-Phenolsulfinsäure.*** **p-Anisolsulfinsäure** $C_7H_8O_3S = CH_3O^1.C_6H_4.SO_2H^4$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 97—98° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1143).

p-Phenetolsulfinsäure $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5O^1.C_6H_4.SO_2H^4$. Blätter aus Wasser. Schmelzp.: 104° (G., *B.* **32**, 1144).

2. Kresol(4)-Sulfinsäure(3) $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(SO_2H)^3$.

p-Methoxytoluol-m-Sulfinsäure $C_8H_{10}O_3S = CH_3^1.C_6H_3(O.CH_3)^4.SO_2H^3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 97° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1144).

D. *Phenolsulfonsäuren $HO.C_nH_{2n-8}.SO_3H$ und Phenolschwefelsäuren $C_nH_{2n-7}O.SO_3H$ (*S. 829—849*).

Phenolsulfonsäuren werden von SO_2Cl_2 nicht verändert (PERATONER, *G.* **28** I, 234).

Einige Oxy- und Dioxy-Sulfonsäuren der Benzol- und Naphtalin-Reihe liefern durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali oder analog wirkenden Substanzen schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (BAYER & Co., D.R.P. 95918; *C.* **1898** II, 688).

1. *Phenolsulfonsäuren (*S. 829—841*).

Phenolmonosulfonsäuren** $C_6H_6O_4S$ (*S. 829—832*). 1) * ***o-Phenolsulfonsäure $HO.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 829—830*). *B.* Aus Anilinsulfonsäure(2) mit salpetriger Säure (KREIS, *A.* **286**, 386). — Das Natriumsalz krystallisirt aus verdünntem Alkohol auch wasserfrei in perlmutterglänzenden, in Wasser sehr leicht löslichen Blättchen (K.).

3) ****p-Phenolsulfonsäure*** $HO.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 830—831*). Einwirkung von Formaldehyd: vgl. GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **22**, 374, 421; D.R.P. 101191; *C.* **1899** I, 959. — Quecksilberoxydsalz. Verwendung als Antisepticum: GAUTRELET, *P. C. H.* **38**, 888. — p-Sulfophenolquecksilberammoniumtartrat $Hg.C_{12}H_{10}O_8S_2.4(NH_4)_2C_4H_4O_6 + 8H_2O$. Sehr leicht löslich in warmem Wasser. Fällt Eiweiss nicht (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 104904; *C.* **1899** II, 1038). — *$Ag.C_6H_5O_4S$. Prismatische, lichtempfindliche Nadeln, welche sich bei 120° zersetzen. Löslich in 2 Thln. Wasser und 80 Thln. Alkohol (ZANARDI, *C.* **1897** II, 547; *C.* **1898** II, 712).

Phenol-p-Sulfonamid $C_6H_7O_3NS = OH.C_6H_4.SO_2.NH_2$. *B.* Aus Benzoylphenolsulfonamid durch Kochen mit Aetzbaryt (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 424). — Krystallisirt aus Alkohol oder Wasser. Schmelzp.: 176—177°.

*Anisolsulfonsäuren $C_7H_8O_4S = CH_3.O.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 831*). *B.* {Beim Behandeln von Anisol mit Schwefelsäure entsteht} viel {p- und} wenig {o-Anisolschwefelsäure .... *A.* **52**, 33)}. Je höher die Temperatur ist, um so mehr p-Säure entsteht. Bei 120° bildet sich nur p-Säure (SHOBER, *Am.* **18**, 859).

a) ***o-Anisolsulfonsäure.*** *B.* Aus o-Diazobenzolsulfonsäure durch Erhitzen mit Methylalkohol (FRANKLIN, *Am.* **20**, 461). Durch Oxydation von o-Anisolsulfinsäure (S. 489) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1153). — $K.C_7H_7O_4S$. Nadeln aus absolutem Alkohol.

o-Anisolsulfonsäureamid $C_7H_9O_3NS = CH_3.O.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 169—170° (G., *B.* **32**, 1153). Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol (FRANKLIN, *Am.* **20**, 460).

o-Anisolsulfonsäureanilid $C_{13}H_{13}O_3NS = CH_3.O.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 161° (G., *B.* **32**, 1154).

Bisanisolsulfonylhydroxylamin $C_{14}H_{15}O_7NS_2 = (CH_3O^2.C_6H_4.SO_2)_2{}^1N.OH$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Anisolsulfinsäure (S. 489) (G., *B.* **32**, 1142). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 183—184°.

b) ***m-Anisolsulfonsäure.*** *B.* Entsteht neben Benzolsulfonsäure beim Kochen von m-Diazobenzolsulfonsäure mit Holzgeist, namentlich unter Druck (SHOBER, KIEFER, *Am.* **17**, 456).

Amid $C_7H_9O_3NS = CH_3.O.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 128° (S., K.). Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 97638, 97822, 98012; *C.* **1898** II, 690, 838.

c) ****p-Anisolsulfonsäure*** (*S. 831, Z. 13 v. u.*). *B.* Durch Oxydation von p-Anisolsulfinsäure (S. 489) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (GATTERMANN, *B.* **32**; 1154). — $K.C_7H_7O_4S$. Nadeln aus Alkohol.

*Amid $C_7H_9O_3NS = CH_3.O.C_6H_4.SO_2.NH_2$ (*S. 831, Z. 10 v. u.*). Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 116° (G., *B.* **32**, 1154); {113° (SHOBER, *Am.* **15**, 380}; **18**, 864).

Anilid $C_{13}H_{13}O_3NS = CH_3.O.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110—111° (G., *B.* **32**, 1155).

*Phenetolsulfonsäuren $C_8H_{10}O_4S = C_2H_5.O.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 831—832*). Beim Sulfuriren von Phenetol mit conc. Schwefelsäure zwischen 20° und 90° entsteht viel Para- neben wenig Meta-Sulfonsäure (SCHOBER, BOWERS, *Am.* **25**, 69).

a) ****o-Derivat*** (*S. 831—832*). *B.* Aus o-Diazobenzolsulfonsäure durch Erhitzen mit Aethylalkohol (FRANKLIN, *Am.* **20**, 462). Durch Oxydation von o-Phenetolsulfinsäure (S. 489) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1154). — K.Ā. Nadeln aus Alkohol.

Chlorid $C_8H_9O_3ClS = C_2H_5O.C_6H_4.SO_2Cl$. Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 65—66° (G., *B.* **32**, 1154).

Amid $C_8H_{11}O_3NS = C_2H_5O.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 163° (G., *B.* **32**, 1154); 156° (FRANKLIN, *Am.* **20**, 462).

Anilid $C_{14}H_{15}O_3NS = C_2H_5O.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 158° (G.).

b) ****m-Derivat*** (*S. 832*). *Amid $C_8H_{11}O_3NS = C_2H_5.O.C_6H_4.SO_2.NH_2$ (*S. 832*). Schmelzp.: 126° (SHOBER, KIEFER, *Am.* **17**, 456).

c) ****p-Derivat*** (*S. 832*). *B.* Durch Oxydation von p-Phenetolsulfinsäure (S. 489) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (G., *B.* **32**, 1155). — K.Ā. Nadeln aus Alkohol.

Bisphenetolsulfonylhydroxylamin $C_{16}H_{19}O_7NS_2 = (C_2H_5O^4.C_6H_4.SO_2)_2{}^1N.OH$. *B.* Aus p-Phenetolsulfinsäure und salpetriger Säure (G., *B.* **32**, 1144). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 161°.

m-Propyloxybenzolsulfonsäureamid $C_9H_{13}O_3NS = C_3H_7.O.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Schmelzp.: 122° (SHOBER, KIEFER, *Am.* **17**, 460).

*Phenoldisulfonsäuren $C_6H_6O_7S_2 = HO.C_6H_3(SO_3H)_2$ (*S. 833*). a) ****α-Phenol-2,4(?)-Disulfonsäure*** (*S. 833*). Einwirkung von HgO: A. u. L. LUMIÈRE, CHEVROTIER, PERRIN, *C. r.* **132**, 145, 635).

*Anisoldisulfonsäure $C_7H_8O_7S_2 = CH_3.O.C_6H_3(SO_3H)_2$ (*S. 833*). *B.* Entsteht auch aus 1 Thl. Anisol und 10 Thln. conc. Schwefelsäure bei 92° (SHOBER, *Am.* **18**, 862).

Amid $C_7H_{10}O_5N_2S_2 = CH_3O.C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 239° (S.).

*Phenol-2,4,6-Trisulfonsäure $C_6H_6O_{10}S_3 = HO.C_6H_2(SO_3H)_3$ (*S. 833*). *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit der berechneten Menge Pyroschwefelsäure in geschlossenen Gefässen auf 100—110° (ARCHE, EISENMANN, D.R.P. 51321; *Frdl.* **II**, 218). — Setzt sich mit

Salpeter in Pikrinsäure um. Wird durch Alkalischmelze bei 230—260° in Brenzcatechin-disulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 914) übergeführt (TOBIAS, D.R.P. 81210; *Frdl.* **IV**, 118).

*Dijodphenolsulfonsäuren $C_6H_4O_4J_2S$ = $HO.C_6H_2J_2.SO_3H$ (*S. 836*). Ueber das Hexamethylentetraminsalz einer Dijodphenolsulfonsäure siehe: VANINO, SEITTER, *P. C. H.* **42**, 118.

a) ****2,6-Dijodphenol-4-Sulfonsäure(?)*** (*S. 836*). *B.* {. . . . (KEHRMANN, ...} vgl. TROMMSDORFF, D.R.P. 45226; *Frdl.* **II**, 510).

b) ***Dijodphenol-2-Sulfonsäure.*** Vgl.: T., D.R.P. 45226; *Frdl.* **II**, 511.

*Nitrophenolsulfonsäuren $C_6H_5O_6NS$ = $HO.C_6H_3(NO_2).SO_3H$ (*S. 836—837*). b) ****2-Nitrophenolsulfonsäure(4)*** $(HO)^1C_6H_3(NO_2)^2(SO_3H)^4 + 3H_2O$ (*S. 837*). Geht bei Einwirkung von überhitztem Wasserdampf in o-Nitrophenol (S. 376) über (BAYER & Co., D.R.P. 43515; *Frdl.* **I**, 463).

Phenyläthersäure, 2-Nitrophenyläthersulfonsäure(4) $C_{12}H_9O_6NS$ = $(C_6H_5.O)^1C_6H_3(NO_2)^2(SO_3H)^4$. *B.* Aus 2-Chlor-1-Nitrobenzolsulfonsäure(5) (S. 75) und Phenolkalium (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **30**, 740). — Schuppen aus Benzol. Schmelzp.: 89—90°. Färbt sich bei stärkerem Erhitzen dunkel. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heissem Benzol. — K.Ā. Blättchen aus 90%igem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Spiesse aus heissem Wasser.

c) ***3-Nitrophenolsulfonsäure(4)*** $(HO)^1C_6H_3(NO_2)^3(SO_3H)^4$. *B.* Aus 3-Nitranilinsulfonsäure(4) (S. 323) und salpetriger Säure (NIETZKI, HELBACH, *B.* **29**, 2451). — K.Ā. Gelbe Blättchen aus heissem Wasser.

2- oder 3-Nitroanisolsulfonsäure(4) $C_7H_7O_6NS$ = $(CH_3.O)^1C_6H_3(NO_2)(SO_3H)^4$. *B.* Man lässt in einer Kältemischung rauchende Salpetersäure auf p-Anisolsulfamid (S. 490) einwirken, filtrirt von ausgeschiedenem Dinitrobenzol, verdampft mit Alkohol und neutralisirt die wässerige Lösung des Rückstandes mit KOH (FRANKLIN, *Am.* **20**, 463). — Das **Amid** bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp.: 138—140°. — $K.C_7H_6O_6NS$. Krystalle.

*Dinitrophenolsulfonsäure $C_6H_4O_8N_2S$ = $HO.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H$ (*S. 837*). c) ***2,6-Dinitrophenolsulfonsäure(4)*** $(HO)^1C_6H_2(NO_2)_2^{2,6}(SO_3H)^4$. *B.* Aus p-Phenolsulfonsäure (S. 489) und starker Salpetersäure (BEYER, KEGEL, D.R.P. 27271; *Frdl.* **I**, 324). — In der Schwefel-Schwefelalkalischmelze entsteht ein violett-schwarzer, substantiver Baumwollfarbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 114529; *C.* **1900** II, 1000).

*Aminophenolsulfonsäuren $C_6H_7O_4NS$ = $HO.C_6H_3(NH_2).SO_3H$ (*S. 838—839*). a) ****4-Aminophenolsulfonsäure(2)*** $(HO)^1C_6H_3(NH_2)^4(SO_3H)^2$ (*S. 838*). *B.* {. . . . Elektrolyse . . . . m-Nitrobenzolsulfosäure . . . . (GATTERMANN . . . .}; D.R.P. 81621; *Frdl.* **IV**, 58). Bei der Elektrolyse einer Lösung von p-Nitrophenol (S. 378) in H_2SO_4 (NOYES, DORRANCE, *B.* **28**, 2351). Bei der Elektrolyse von p-Chlornitrobenzol (S. 50) in H_2SO_4 (N., D.). Aus p-Aminophenol (S. 397) und conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (COHN, *A.* **309**, 236). Aus Phenacetin (S. 401) durch heisse Schwefelsäure von 80—90% (C.). — Schmilzt bei 300° noch nicht. Ist beständig, so lange ihr noch etwas Säure anhaftet. Bräunt sich an feuchter Luft, in Gegenwart von NH_3 und beim Erhitzen. $FeCl_3$ giebt Chinon (Hptw. Bd. III, S. 326). Verwendung zu Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 79166; *Frdl.* **IV**, 751.

Aethyläthersäure, Phenetidinsulfonsäure $C_8H_{11}O_4NS$ = $(C_2H_5O)^1C_6H_3(NH_2)^4(SO_3H)^2$. *B.* Aus Phenacetinsulfonsäure (s. u.) beim Kochen mit Laugen oder Säuren (COHN, *A.* **309**, 234). Durch Erhitzen von Phenetidin (S. 397) mit conc. oder rauchender Schwefelsäure (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 98839; *C.* **1898** II, 1189). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser.

O,N-Bis-2,4-Dinitrophenyl-Aminophenolsulfonsäure, p-Dinitrophenoxy-o'p'-Dinitrodiphenylamin-m-Sulfonsäure $C_{18}H_{11}O_{12}N_5S$ = $(NO_2)_2^{2'',4''}C_6H_3^{1''}.NH^4.C_6H_3(SO_3H)^2.O^1.C_6H_3(NO_2)_2^{2',4'}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Aminophenolsulfonsäure(2) und 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 111892; *C.* **1900** II, 610). — Schwach gelb gefärbte Blättchen. Schmelzp.: 166°. Giebt mit Schwefel und Schwefelalkali einen schwarzen, substantiven Farbstoff. — Natriumsalz. Hellgelbe, goldglänzende Blättchen. Löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Phenacetinsulfonsäure $C_{10}H_{13}O_5NS$ = $(C_2H_5O)^1C_6H_3(NH.C_2H_3O)^4(SO_3H)^2$. *B.* Aus Phenacetin (S. 401) durch conc. heisse Schwefelsäure (COHN, *A.* **309**, 233). Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von phenetidinsulfosaurem Natrium (s. o.) mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 98839; *C.* **1898** II, 1189), sowie aus Bromphenacetin (S. 418) und einem sauren oder neutralen, schwefligsauren Salz (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 101777; *C.* **1899** I, 1175). — Die freie Säure ist nur in verdünnter, wässeriger Lösung beständig (COHN, *A.* **309**, 233). — Na.Ā. Nädelchen aus

verdünntem Alkohol oder Wasser. Luftbeständig. Wird durch kurzes Kochen mit Laugen oder Säuren in Essigsäure und Phenetidinsulfosäure gespalten.

b) * ***2-Aminophenolsulfonsäure(4)*** $(HO)^1C_6H_3(NH_2)^2(SO_3H)^4$ (*S. 838—839*). Ueber Polyazofarbstoffe aus diazotirter Amino-p-Phenolsulfosäure vgl.: OEHLER, D.R.P. 45994; *Frdl.* **II**, 319.

Oxydinitrodiphenylaminsulfonsäure $C_{12}H_9O_8N_3S = (NO_2)_2^{2',4'}C_6H_3.NH^1.C_6H_3.(OH)^2(SO_3H)^5$. *B.* Aus 2-Aminophenolsulfonsäure(4) beim Erhitzen der wässerigen Lösung mit Chlordinitrobenzol in Gegenwart von Soda oder dergl. (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 113795; *C.* **1900** II, 797). — Natriumsalz. Gelbrothe Kryställchen. Mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein grünschwarzer Baumwollfarbstoff.

c) ***Aminophenolsulfonsäure III, wahrscheinlich 3-Aminophenolsulfonsäure(6)*** $(HO)^1C_6H_3(NH_2)^3(SO_3H)^6$. *B.* Aus Anilindisulfonsäure(3,4) (Hptw. Bd. II, S. 570) durch Alkalischmelze (OEHLER, D.R.P. 71229, 74111; *Frdl.* **III**, 58, 645). — Blättchen, Nadeln oder derbe prismatische Krystalle aus viel Wasser. — Färbt sich mit $FeCl_3$ schwach röthlich. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° m-Aminophenol, beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 100° die Aminophenolsulfosäure IV (s. u.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: OE., D.R.P. 71182, 71228, 71229, 71230, 86009; *Frdl.* **III**, 645, 647, 693; **IV**, 976; BAYER & Co., D.R.P. 78625; *Frdl.* **IV**, 924. — Natriumsalz. Tafeln. Enthält 3 Mol. H_2O. Leicht löslich in Wasser. — Baryumsalz. Derbe Krystalle. Enthält 3 Mol. H_2O. Leicht löslich in Wasser.

d) ***Aminophenolsulfonsäure IV, 3-Aminophenolsulfonsäure(4)*** $(HO)^1C_6H_3(NH_2)^3(SO_3H)^4$. *B.* Durch 5-stdg. Erwärmen der Aminophenolsulfonsäure III (s. o.) mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (OE., D.R.P. 70788; *Frdl.* **III**, 59). Beim mehrstündigen Erwärmen von m-Aminophenol mit 3 Thln. conc. Schwefelsäure (OE.). Durch 6—8-stdg. Erwärmen der m-Aminophenoldisulfonsäure (s. u.) (als Natriumsalz gewogen) mit der fünffachen Menge conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B. & Co., D.R.P. 84143; *Frdl.* **IV**, 113). — Tafeln oder Nadeln aus Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wird von $FeCl_3$ intensiv weinroth gefärbt. — Natriumsalz. Nadeln oder dünne Prismen mit 1 Mol. H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser. — Baryumsalz. Hellbräunliche, zu Krusten vereinigte Krystalle mit 3 Mol. H_2O.

3-Anilinophenolsulfonsäure(4)? $C_{12}H_{11}O_4NS = (HO)^1C_6H_3(NH.C_6H_5)^3(SO_3H)^4$. *B.* Durch Erwärmen von m-Oxydiphenylamin (S. 395) mit Schwefelsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 76415; *Frdl.* **IV**, 87). — Ziemlich leicht löslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die wässerige oder saure Lösung violettschwarz. Condensation mit Phtalsäureanhydrid zu einem Rhodaminfarbstoff: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 80065; *Frdl.* **IV**, 257).

e) ***Aminophenolsulfonsäure V, 3-Aminophenolsulfonsäure(5)*** $(HO)^1C_6H_3(NH_2)^3(SO_3H)^5$. *B.* Durch 7-stdg. Erhitzen von Anilin-3,5-Disulfonsäure mit Natronlauge auf 220° (OE., D.R.P. 79120; *Frdl.* **IV**, 112). — Nadeln aus Wasser. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird von Salzsäure bei 200° nicht zersetzt. $FeCl_3$ färbt die 0,1%ige wässerige Lösung schwach bräunlichroth. — Natriumsalz. Blättchen mit $2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — Barymsalz. Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

f) ***Aminophenolsulfonsäure.*** *B.* Durch Einkochen einer Lösung von Nitrosophenol (S. 375) in $NaHSO_3$, neben Aminophenoldisulfonsäuren (GEIGY & Co., D.R.P. 71368; *Frdl.* **III**, 57). — Fast quadratische Blättchen oder lange Nadeln aus viel Wasser. Die alkalischen Lösungen zeigen nur sehr schwache Fluorescenz.

* Aminophenoldisulfonsäuren $C_6H_7O_7NS_2 = HO.C_6H_2(NH_2)(SO_3H)_2$ (*S. 839*). a) * ***p-Aminophenol-α-Disulfonsäure*** $(HO)^1C_6H_2(NH_2)^4(SO_3H)_2$ (*S. 839*). *B.* Durch Kochen der Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin oder Nitrosophenol in $NaHSO_3$ mit conc. Salzsäure (GEIGY & Co., D.R.P. 65236, 71368; *Frdl.* **III**, 56, 57). — Giebt mit Bleizuckerlösung sofort einen schweren, krystallinischen, in Wasser und Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Mit $FeCl_3$ entsteht eine rothviolette, bald missfarbig werdende Färbung. Verwendung zur Darstellung violettschwarzer Disazofarbstoffe: G. & Co., D.R.P. 70612; *Frdl.* **III**, 555. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Die alkalische Lösung fluorescirt blau.

b) ***p-Aminophenol-β-Disulfonsäure.*** *B.* Man erhitzt die Lösung des Nitrosodimethylanilins in Natriumbisulfit zum Kochen und dampft so lange ein, bis die Temperatur auf etwa 115—120° gestiegen ist, lässt dann erkalten und versetzt mit etwas Wasser und ca. dem gleichen Volumen conc. Salzsäure (G. & Co., D.R.P. 65236; *Frdl.* **III**, 56). — Nadeln oder Prismen. Giebt mit Bleizucker keine Fällung, mit Eisenchlorid eine violettschwarze, unbeständige Färbung. — Natriumsalz. Kleine, kurze Prismen. Die alkalische Lösung fluorescirt schön blau.

c) ***m-Aminophenoldisulfonsäure*** $(HO)^1C_6H_2(NH_2)^3(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Resorcindisulfonsäure mit Ammoniak (BAYER & Co., D.R.P. 83447; *B.* **28** Ref., 963)

Durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 100° entsteht 3-Aminophenolsulfosäure(4) (B. & Co., D.R.P. 84143; *Frdl.* **IV**, 113).

Aminonitrophenolsulfonsäuren $C_6H_6O_6N_2S$ = $HO.C_6H_2(NH_2)(NO_2)(SO_3H)$. a) ***2-Amino-6-Nitrophenolsulfonsäure(4).*** *B.* Aus o-Aminophenol durch Sulfuriren in der Wärme und nachheriges Nitriren in der Kälte (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 93443; *Frdl.* **IV**, 765). — Graugelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser mit rothgelber Farbe. Verwendung zu Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. — Natriumsalz. Rothbraun. Leicht löslich. — Baryumsalz. Rothbraune Blättchen. Ziemlich leicht löslich. — Bleisalz. Gelbe Nadeln. Schwer löslich. — Kupfersalz. Grüne Nadeln.

b) ***4-Amino-2-Nitrophenolsulfonsäure(6).*** *B.* Aus 4-Aminophenolsulfonsäure(2) (S. 491) durch Nitriren (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 113337; *C.* **1900** II, 656). — Blass gefärbte Nädelchen. Unlöslich in Alkohol, löslich in heissem Wasser.

4(o,p)-Dinitranilino-2-Nitrophenolsulfonsäure(6) $C_{12}H_8O_{10}N_4S$ = $(HO)^1C_6H_2(NO_2)^2(SO_3H)^6NH^4.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Amino-2-Nitrophenolsulfonsäure(6) (s. o.) und Dinitrochlorbenzol (B. A. u. Sf., D.R.P. 113337; *C.* **1900** II, 656). — Giebt mit Schwefel und Schwefelalkali einen braunen Baumwollfarbstoff.

Kaliumsalz des o-Sulfo-p-Bromphenylxanthogensäureesters $C_9H_8O_4BrS_3K$ = $KO_3S^2.C_6H_3Br^4.S^1.CS.O.C_2H_5$. *B.* Aus diazotirter p-Bromanilin-o-Sulfosäure und xanthogensaurem Alkali (ARMSTRONG, NAPPER, *P. Ch. S.* Nr. **226**). — Krystalle mit $10H_2O$. Leicht löslich in Wasser. Liefert bei der Hydrolyse Bromthiophenolsulfosäure.

Sulfonsäuren des Sulfobenzids *s. Hptw. Bd. II S. 814 und 815.*

* **Tetranitrooxysulfobenzid** $C_{12}H_6O_{12}N_4S$ = $[HO.C_6H_2(NO_2)_2]_2SO_2$ (*S. 840*). Verwendung für Azofarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 114529; *C.* **1900** II, 1000.

2. * Kresolsulfonsäuren (*S. 841—845*).

1) * **Derivate des o-Kresols** (*S. 841 — 843*). * **Kresolmonosulfonsäuren** $C_7H_8O_4S$. b) * ***Methylphenol(2)-Sulfonsäure(4)*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^2(SO_3H)^4$ (*S. 841*). * **Kresolmethyläthersulfonsäure** $C_8H_{10}O_4S$ = $(CH_3)^1C_6H_3(O.CH_3)^2(SO_3H)^4$ (*S. 841—842*). Eine mit der im Hptw. an dieser Stelle aufgeführten Säure möglicherweise identische Säure entsteht durch Behandlung von o-Kresolmethyläther mit conc. Schwefelsäure (BROMWELL, *Am.* **19**, 569). — Nadeln. Schmelzp.: 212°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na.C_8H_9O_4S + 5^1/_2H_2O$. Nadeln, die leicht verwittern. — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Durchsichtige Tafeln. Aus übersättigter Lösung krystallisiren undurchsichtige Aggregate mit 1 Mol.-Gew. Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Rechtwinklige Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blättchen. — $Cu(C_8H_9O_4S)_2 + 6H_2O$. Apfelgrüne Prismen.

Chlorid $C_8H_9O_3SCl$ = $C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)SO_2Cl$. Weisse, krystallinische Masse (B.).

Amid $C_8H_{11}O_3NS$ = $C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 137° (B., *Am.* **19**, 573).

e) ***o-Oxybenzylsulfonsäure*** $HO.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. *B.* Durch Kochen von Benzylsulton (s. u.) mit Barytwasser oder Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° (MARCKWALD, FRAHNE, *B.* **31**, 1858). — Syrup. Wird von PCl_5 in Benzylsulton übergeführt. Liefert bei dem Schmelzen mit KOH Salicylsäure und Phenol. — $NH_4.C_7H_7O_4S$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystalle. — $Pb.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Krystalle.

Anhydrid, Benzylsulton $C_7H_6O_3S$ = $C_6H_4\!<\!{}^{CH_2}_{O}\!>\!SO_2$. *B.* Durch Kochen von diazotirter o-Aminobenzylsulfonsäure mit verdünnter Schwefelsäure (M., F., *B.* **31**, 1857). Durch Einwirkung von PCl_5 auf o-Oxybenzylsulfonsäure (M., F.). — Spiessige Krystalle aus Wasser oder Benzol. Schmelzp.: 86°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und kaltem Aether, sehr wenig in CS_2 und Ligroïn. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Zersetzt sich theilweise beim Sublimiren. Wird von heissen Alkalien sowie von wässerigem Ammoniak bei 150° in Salze der o-Oxybenzylsulfonsäure übergeführt.

S. 842, Z. 23 v. u. statt: „B. 230" lies: „A. 230".

Brombenzylsulton $C_7H_5O_3BrS$ = $BrC_6H_3\!<\!{}^{CH_2}_{O}\!>\!SO_2$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Benzylsulton in $CHCl_3$-Lösung (M., F., *B.* **31**, 1859). — Derbe Krystalle aus $CHCl_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkalien, sehr wenig in Wasser. Bei der Kalischmelze bildet sich Resorcin.

*3-Jodkresolsulfonsäure(5) $C_7H_7O_4JS = (CH_3)^1C_6H_2(OH)^2J^3(SO_3H)^5$ (*S. 843*). *B.* {. . . . KEHRMANN, ...}; vgl. TROMMSDORFF, D.R.P. 45226; *Frdl.* **II**, 511.

* Nitrokresolsulfonsäuren $C_7H_7O_6NS = CH_3.C_6H_2(OH)(NO_2).SO_3H$ (*S. 843*). b) ***5(?)-Nitro-2-Oxybenzylsulfonsäure*** $(NO_2)(HO)C_6H_3.CH_2.SO_3H$. *B.* Durch längeres Kochen von Nitrobenzylsulton (s. u.) mit Wasser (MARCKWALD, FRAHNE, *B.* **31**, 1860). — Krystalle. Sehr hygroskopisch. — Neutrales Kaliumsalz $K_2.C_7H_5O_6NS + H_2O$. Gelbbraune Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird bei 130° wasserfrei. — Saures Kaliumsalz $K.C_7H_6O_6NS$. Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser.

Nitrobenzylsulton $C_7H_5O_5NS = NO_2.C_6H_3<{CH_2 \atop O}>SO_2$. *B.* Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf in conc. Schwefelsäure gelöstes Benzylsulton (S. 493) (M., F., *B.* **31**, 1859). — Nadeln. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Wasser und Aether. Löst sich in warmem Ammoniak unter Bildung von Nitro-2-Oxybenzylsulfonamid (s. u.).

5(?)-Nitro-2-Oxybenzylsulfonamid $C_7H_8O_5N_2S = (NO_2)(OH)C_6H_3.CH_2.SO_2.NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von Nitrobenzylsulton (s. o.) mit Ammoniak (M., F., *B.* **31**, 1860). — Kryställchen. Schmelzp.: 199° unter lebhafter Gasentwickelung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol, unlöslich in Aether; leicht löslich in Ammoniak unter Bildung eines NH_4-Salzes, welches aber beim Eindunsten der Lösung wieder zerfällt. Nicht diazotirbar. — $K.C_7H_7O_5N_2S$. Orange Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_7O_5N_2S$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

5(?)-Nitro-2-Methoxybenzylsulfonamid $C_8H_{10}O_5N_2S = (NO_2)(CH_3O).C_6H_3.CH_2.SO_2.NH_2$. *B.* Durch Kochen des Ag-Salzes des Nitro-2-Oxybenzylsulfonamids (s. o.) mit CH_3J in methylalkoholischer Lösung (M., F., *B.* **31**, 1861). — Gelbliche Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: ca. 100°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether.

Aminobenzylsulton $C_7H_7O_3NS = NH_2.C_6H_3<{CH_2 \atop O}>SO_2$. *B.* Durch Reduction von Nitrobenzylsulton (s. o.) mit Sn + HCl (MARCKWALD, FRAHNE, *B.* **31**, 1861). — Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, kaum in Wasser. Wird von salpetriger Säure in o-Oxydiazobenzylsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1550) übergeführt. — $C_7H_7O_3NS.HCl$. Silberglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure und Alkohol. — Pikrat $C_7H_7O_3NS.C_6H_3O_7N_3$. Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt gegen 170° unter Zersetzung.

p-Amino-o-Kresolsulfonsäure $C_7H_9O_4NS = CH_3^1.C_6H_2(OH)^2.(NH_2)^4.SO_3H$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von p-toluidindisulfonsaurem Natrium mit 50%iger Natronlauge auf 200° unter Druck (OEHLER, D.R.P. 74111; *Frdl.* **III**, 58). — Blättchen oder derbe Krystalle aus Wasser. Färbt sich mit $FeCl_3$ fast gar nicht. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° entsteht p-Amino-o-Kresol. Verwendung für Azofarbstoffe: OE., D.R.P. 86009; *Frdl.* **IV**, 976. — Natriumsalz. Nadeln oder schmale Tafeln mit 1 Mol. H_2O.

Sulfonsäuren von Derivaten des Thio-o-Kresols *s. S. 482—483.*

2) *Derivate des m-Kresols (*S. 843*). a) ****Methylphenol(3)-Sulfonsäure(6)*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^3(SO_3H)^6$ (*S. 843*). Wasserdampf spaltet bei 125—130° die Sulfogruppe ab (RASCHIG, D.R.P. 114975; *C.* **1900** II, 1141).

*6-Aminokresol(3)-Sulfonsäure(4) $C_7H_9O_4NS = (CH_3)^1C_6H_2(NH_2)^6(OH)^3(SO_3H)^4$ (*S. 843, Z. 2 v. u.*). Liefert beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen braunen, Baumwolle direct färbenden Farbstoff (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 110881; *C.* **1900** II, 546).

*S. 843, Z. 1 v. u. statt: „B. **28**" lies: „B. **27**".*

3) *Derivate des p-Kresols (*S. 844—845*). b) ****Methylphenol(4)-Sulfonsäure(3)*** $C_7H_8O_4S = (CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(SO_3H)^3$ (*S. 844*). *B.* Beim Sulfuriren des Gemisches von m- und p-Kresol (vgl. S. 422) bleibt die m-Kresolsulfonsäure in der überschüssigen Schwefelsäure gelöst, während die p-Kresolsulfonsäure auskrystallisirt (RASCHIG, D.R.P. 112545; *C.* **1900** II, 463). Wasserdampf spaltet bei 140—160° p-Kresol (S. 132) ab (R., D.R.P. 114975; *C.* **1900** II, 1141).

*Methyläthersäure $C_8H_{10}O_4S = (CH_3O)^4(CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)^3$ (*S. 844*). *B.* Durch Oxydation von p-Methoxytoluol-m-Sulfinsäure (S. 489) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (GATTERMANN, *B.* **32**, 1155). — $K.C_8H_9O_4S$. Blätter aus verdünntem Alkohol.

*Chlorid $C_8H_9O_3ClS = (CH_3O)(CH_3)C_6H_3(SO_2.Cl)$ (*S. 844*). Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 67—67,5° (G., *B.* **32**, 1155).

*Amid $C_8H_{11}O_3NS = (CH_3O)(CH_3)C_6H_3(SO_2.NH_2)$ (*S. 844*). Schmelzp.: 138° (G.).

Anilid $C_{14}H_{15}O_3NS = (CH_3O)(CH_3)C_6H_3(SO_2.NH.C_6H_5)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 163° (G., *B.* **32**, 1155).

d) ***p-Oxybenzylsulfonsäure*** $C_7H_8O_4S = HO.C_6H_4.CH_2.SO_3H$ (*S. 844—845*). *B.* Aus Phenol und Formaldehyd in Natriumsulfitlösung (BAYER & Co., D.R.P. 87335; *Frdl.* **IV**, 98).

Monojod-p-Kresolsulfonsäure $C_7H_7O_4JS = CH_3.C_6H_2J(OH).SO_3H$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorjodsalzsäure auf p-Kresolsulfonsäure (TROMMSDORFF, D.R.P. 45226; *Frdl.* **II**, 511). — Saures Kaliumsalz. Nadelförmige Prismen aus Wasser.

Sulfonsäuren von Derivaten des Thio-p-Kresols *s. S. 486—487.*

*Kresolsulfonsäuren unbekannter Constitution (*S. 845*). **Aminokresolsulfonsäure IV** $C_7H_9O_4NS = (NH_2)(OH)(CH_3)C_6H_2.SO_3H$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 2-Aminotoluoldisulfonsäure(4,5) (S. 324) mit der 2—3-fachen Menge 50%iger Natronlauge auf 200° (OEHLER, D.R.P. 79120; *Frdl.* **IV**, 113). — Blättchen oder Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die 0,1%ige wässerige Lösung schwach rothviolett. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170—180° entsteht ein Aminokresol vom Schmelzp.: 157°. — Natriumsalz. Tafeln. Verwittert an der Luft.

3. *Sulfonsäuren $C_8H_{10}O_4S$ (*S. 845—846*).

2) *Xylenolsulfonsäuren $OH.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$ (*S. 846*). b) ****Sulfonsäuren des 1,3,4-Xylenols*** (*S. 846*). **4-Methoxy-1,3-Xylolsulfonsäure (5 oder 6)** $C_9H_{12}O_4S = (CH_3.O)^4C_6H_2(CH_3)_2{}^{1,3}.SO_3H$. *B.* Durch Zersetzung von a-m-Diazoxylolsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1539, Nr. 3, 1) mit Methylalkohol (SHOBER, KIEFER, *Am.* **19**, 386). — Nadeln. Ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $K.C_9H_{11}O_4S + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol, schwer in starkem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in 80%igem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Apfelgrüne Nadeln. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Das Zink- und Natrium-Salz sind leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Amid $C_9H_{13}O_3NS = (CH_3O)C_6H_2(CH_3)_2.SO_2.NH_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol (S., K., *Am.* **19**, 389). Giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methoxysulfamintoluylsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1550) und eine stickstofffreie Verbindung (Schmelzp.: 270—275°).

4-Propyloxy-1,3-Xylolsulfonsäure (5 oder 6) $C_{11}H_{16}O_4S = (C_3H_7.O)^4.C_6H_2(CH_3)_2{}^{1,3}(SO_3H)$. *B.* Durch Zersetzung von a-m-Diazoxylolsulfonsäure mit Propylalkohol (Spl. Bd. I, S. 73) bei 850—900 mm Hg-Ueberdruck (S., K., *Am.* **19**, 389). — Tafeln oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_{22}H_{30}O_8S_2 + 3H_2O$. Nadeln oder Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Hellgelbe Blättchen oder Säulen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nadeln oder quadratische Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Amid $C_{11}H_{17}O_3NS = C_3H_7.O.C_6H_2(CH_3)_2.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 146°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol (S., K., *Am.* **19**, 390).

1,3-Xylenol(4)-Sulfonsäure *s. auch Hptw. Bd. II, S. 759, Z. 21 v. o.*

4. *Sulfonsäuren $C_9H_{12}O_4S$ (*S. 846*).

4) ***Propylphenolsulfonsäure*** $C_3H_7.C_6H_3(OH).SO_3H$. **Methyläthersäure, p-Propylanisolsulfonsäure** $C_{10}H_{14}O_4S + H_2O = C_3H_7.C_6H_3(SO_3H).O.CH_3 + H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf 4-Propylanisol (S. 447) (KLAGES, *B.* **32**, 1438). — Nadeln aus Benzol und Toluol. Schmelzp.: 95—96°. Aus conc. Schwefelsäure scheidet sich die wasserfreie Verbindung in derberen Nadeln ab, die bei 120—122° schmelzen. — $Ba.(C_{10}H_{13}O_4S)_2$. Warzenförmige Krystalle aus wenig Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{13}O_3ClS = C_3H_7.C_6H_3(O.CH_3).SO_2Cl$. Oel von schwachem Geruch (K.).

Amid $C_{10}H_{15}O_3NS = C_3H_7.C_6H_3(O.CH_3).SO_2.NH_2$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 133° (K., *B.* **32**, 1439).

5. *Sulfonsäuren $C_{10}H_{14}O_4S$ (*S. 847—849*).

*S. 847, Z. 3 v. o. hinter „B." schalte ein: „**15**".*

2) ****Thymolsulfonsäuren*** $(CH_3)^1[(CH_3)_2CH]^4C_6H_2(OH)^3.SO_3H$ (*S. 847*). Bei der Sulfurirung des Thymols (S. 463) mit 66-grädiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht von Monosulfosäuren nur die 6(α)-Säure, daneben etwas Disulfonsäure (STEBBINS, *Am. Soc.* **21**, 276).

a) ****α-Thymolsulfonsäure*** $(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_2(OH)^3(SO_3H)^6$ (*S. 847*). *Darst.* Durch Erhitzen von 60 g Thymol mit 50 g Schwefelsäure (66° Bé) auf dem Wasserbade, bis die Masse krystallinisch erstarrt (10—11 Minuten) (S., *Am. Soc.* **21**, 276). — Rhombische Blättchen oder Tafeln bei langsamer Krystallisation. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Das Krystallwasser entweicht zum Theil an der Luft und über H_2SO_4, zum Theil erst unter theilweiser Zersetzung des Salzes bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

***2-Jodthymolsulfonsäure(6)** $C_{10}H_{13}O_4JS = (CH_3)_2CH.C_6HJ(CH_3)(OH)(SO_3H)$ (*S. 848*). *B.* {. . . . (Kehrmann, ...}; vgl. auch Trommsdorff, D.R.P. 45226; *Frdl.* **II**, 511).

Aminothymolsulfonsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 774.*

E. *Phenole $C_nH_{2n-8}O$ (*S. 849—856*).

1. *Phenole $C_8H_8O = CH_2:CH.C_6H_4.OH$ (*S. 849—850*).

1) ****o-Vinylphenol*** (*S. 849*).

S. 849, Z. 20 v. u. statt: „Chlorvinylphenyl" lies: „Chlorvinylphenol".

ω-Dichlor-o-Vinylanisol, 2-Methoxy-1²,1²-Dichlorstyrol $C_9H_8OCl_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:CCl_2$. *B.* Bei der Behandlung des Acetats des Trichlormethyl-o-Methoxyphenylcarbinols (Spl. zu Bd. II, S. 1111) mit Zinkspähnen in Alkohol (Lebedew, *Ж.* **32**, 204; *C.* **1900** II, 326). — Flüssig. Kp_{12}: 123—125°. D^0_0: 1,2899. D^{21}_0: 1,2701. Durch alkoholisches Kali entsteht o-Methoxyphenylessigsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1543).

S. 849, Z. 7 v. u. statt: „B. 26, 677" lies: „B. 26 Ref., 677".

3) ****p-Vinylphenol*** (*S. 849—850*). **Dichlor-p-Vinylanisol, 4-Methoxy-1¹,1²-Dichlorstyrol** $C_9H_8OCl_2 = CH_3O.C_6H_4.CCl:CHCl$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von je 10 g p-ω-Chloracetoanisol (Spl. zu Bd. III, S. 134) und PCl_5 (Kunckell, Eras, *B.* **33**, 3264). — Kp_{12}: 155°. Kp_{760}: 268° unter geringer Zersetzung. D^{18}: 1,291.

2. *Phenole $C_9H_{10}O$ (*S. 850—854*).

1) ****o-Propenylphenol, 1-Propen(1¹)-yl-Phenol(2)*** $(CH_3.CH:CH)^1C_6H_4(OH)^2$ (*S. 850*). ***Methyläther** $C_{10}H_{12}O = C_9H_9.O.CH_3$ (*S. 850*). *Die im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Verbindung von Perkin ist wahrscheinlich ein Derivat des o-Propenylphenols, nicht des o-Allylphenols.* (Vgl. Moureu, *Bl.* [3] **15**, 1023).

Eine damit wahrscheinlich identische Verbindung entsteht nach Moureu (*Bl.* [3] **15**, 1023; *A. ch.* [7] **15**, 136) aus Salicylaldehyd-Methyläther (Hptw. Bd. III, S. 66), Propionsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) und Natriumpropionat (Spl. Bd. I, S. 150). — Kp: 220—223° (uncorr.). D^0: 1,0075.

2) ****Chavicol, 1-Propen(1²)-yl-Phenol(4)*** $CH_2:CH.CH_2.C_6H_4.OH$ (*S. 850*). Brechungsvermögen: Eykmann, *R.* **14**, 189.

***Methyläther, Esdragol** $C_{10}H_{12}O = CH_2:CH.CH_2.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 850*). *V.* In kleiner Menge im russischen Anisöl (Bouchardat, Tardy, *Bl.* [3] **15**, 616). Im Kerbelöl (Charabot, Pillet, *Bl.* [3] **21**, 368). Im Basilicumöl (Dupont, Guerlain, *C. r.* **124**, 301; Bertram, Walbaum, *Ar.* **235**, 179). — Giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in kalter, essigsaurer Lösung p-Methoxyphenylessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 1544) (B., W.). Wird von Natrium + Alkohol nicht reducirt (Klages, *B.* **32**, 1439).

3) ****p-Anol, 1-Propen(1¹)-yl-Phenol(4)*** $CH_3.CH:CH.C_6H_4.OH$ (*S. 850—854*). ***Methyläther, Anethol** $C_{10}H_{12}O = CH_3.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 850—851*). Constitution: nach Bougault, *C. r.* **131**, 43: $CH_3.O.C_6H_3.CH{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}}$? *B.* Beim Erhitzen von *Methyläther-p-Propioncumarsäure* $CH_3.O.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H = CO_2 + C_{10}H_{12}O$ ({Perkin, *J.* **1877**, 382}; Moureu, Chauvet, *C. r.* **124**, 404; M., *A. ch.* [7] **15**, 135). Bei Einwirkung von Magnesiumäthylodid auf Anisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81): Béhal, Tiffeneau, *C. r.* **132**, 562. — In ganz reinem Zustande: Schmelzp.: 22,5°. Kp_{731}: 233,6°. Erstarrungspunkt: 21,4° (Orndorff, Morton, *Am.* **23**, 181). Schmelzp.: 22,3—22,5° (Grimaux, *Bl.* [3] **15**, 779). Kp: 235,3° (i. D.). D^{15}_{15}: 0,9936. D^{25}_{25}: 0,9875. Magnetisches Drehungsvermögen: 21,08 bei 16,1° (P., *Soc.* **69**, 1247). Wird durch Kochen polymerisirt. Auf 250—275° erhitzt, liefert es die Methyläther des p-Kresols (S. 432) und des p-Propylphenols (S. 447) (O., Terrasse, M., *Am.* **19**, 862). Jod in Aceton oder in KJ-Lösung polymerisirt Anethol zu Anisoïn (S. 497), Jod in alkoholischer Lösung dagegen nicht (O., M.). Anethol addirt 1 Mol.-Gew. HCl bezw. HBr; die sehr unbeständigen Additionsproducte liefern mit alkoholischem Kali neben Isoanethol und festem Metanethol (S. 497)

eine Verbindung $C_{12}H_{18}O_2$ [= $CH_3.O.C_6H_4.CH(O.C_2H_5).CH_2.CH_3$ oder $CH_3.O.C_6H_4.CH_2.CH(O.C_2H_5).CH_3$?]. Letztere ist ein farbloses Oel von pfefferminzartigem Geruch, leichter als Wasser und mit Wasserdämpfen flüchtig; sie zersetzt sich beim Sieden in Alkohol und Anethol, daneben entsteht festes Metanethol (O., M., *Am.* **23**, 191). Zur Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Anethol vgl.: O., M., *Am.* **23**, 194. Anethol wird durch kaltes Alkali unter Bildung von Anisaldehyd und von Säuren angegriffen (Henriques, *Z. Ang.* **1897**, 400). {Fluorbor .... (Landolph, ...}; vgl. Klages, *B.* **32**, 1437). Geht bei der Reduction mit Natrium + Alkohol in p-Propylanisol über (K., *B.* **32**, 1436). Geht durch Oxydation mit Jod und gelbem HgO in den Aldehyd $CH_3O.C_6H_4.CH(CH_3).CHO$ (Spl. zu Bd. III, S. 90) über (Bougault, *C. r.* **130**, 1766).

*Polymere Modificationen des Anethols (*S. 851—852*). 2) ****Anisoïn*** $(C_{10}H_{12}O)_x$ (*S. 851*). *Darst.* Zu einer Lösung von Anethol in Aceton wird soviel Jod gegeben, als sich auflöst, dann wird einige Minuten gekocht und mit Zinkstaub entfärbt (Orndorff, Morton, *Am.* **23**, 197). — Konnte nicht in deutlich krystallisirter Form, auch nicht mit bestimmtem Schmelzpunkt erhalten werden (O., Terrasse, M., *Am.* **19**, 856). Liefert bei der Destillation p-Kresolmethyläther, Anethol und Isoanethol (O., M., *Am.* **23**, 188).

S. 851, Z. 28 v. o. statt: „522" lies: „552".

3) ****Festes Metanethol* = *Festes Dianethol*** (*S. 851*). Molekulargewicht: $(C_{10}H_{12}O)_2$. Schmelzp.: 133—133,5° (O., T., M., *Am.* **19**, 858).

4) ****Flüssiges Methanethol*** (*S. 851*) ist zu streichen, weil identisch mit gewöhnlichem Anethol (O., M., *Am.* **23**, 189; vgl. O., T., M., *Am.* **19**, 854).

5) ****Isoanethol* = *Flüssiges Dianethol*** (*S. 851—852*). Molekulargewicht: $(C_{10}H_{12}O)_2$. Kp_{100}: 245—255° (O., T., M., *Am.* **19**, 860).

*Additionsproducte des Anethols (*S. 852*). ***Anethol-Nitrosochlorid** $C_{10}H_{12}O.NOCl$ (*S. 852, Z. 5 v. o.*). Triklin (O., M., *Am.* **23**, 188). Schmelzp.: 123° (unter Zersetzung).

Anetholdichlorid *s. S 447.*

***Anetholdibromid** $C_{10}H_{12}OBr_2$ = $CH_3.CHBr.CHBr.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 852, Z. 9 v. o.*). *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. Brom in mit 2—3 Vol. absolutem Aether verdünntes Anethol (20 g) (Hell, Günthert, *J. pr.* [2] **52**, 198). — Kleine Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 67° (H., G.). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig das Keton $CH_3.O.C_6H_4.CO.CHBr.CH_3$ (Hptw. Bd. III, S. 14, Z. 11 v. u.). Bei mehrtägigem Kochen mit absolutem Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{17}O_2Br$ (vgl. Hell, Hollenberg, *B.* **29**. 689). Beim Erwärmen mit Natriummethylat entsteht der Aether $CH_3O.C_6H_4.C(O.CH_3):CH.CH_3$, der durch Wasserdampf in das Keton $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3$ übergeführt wird. Mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht zunächst der Aether $CH_3O.C_6H_4.CH(O.C_2H_5).CHBr.CH_3$ (flüssig, Kp_{14}: 165—170°), welcher durch mehr C_2H_5ONa in $CH_3O.C_6H_4.C(O.C_2H_5):CH.CH_3$ umgewandelt wird.

***Anetholpikrat** $C_{10}H_{12}O.C_6H_3O_7N_3$ (*S. 852, Z. 12 v. o.*). Schmelzp.: ca. 70° (unter Zersetzung) (Orndorff, Morton, *Am.* **23**, 184).

*Anetholhydrüre (*S. 852*). a) ***Anetholdihydrür** $C_{10}H_{14}O$ (*S. 852*). *B.* {..... (Landolph, ...)}. Ist nicht Propylanisol; vgl.: Klages, *B.* **32**, 1437.

***Chloranethol** $C_{10}H_{11}OCl$ = $C_3H_4Cl.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 852, Z. 26 v. u.*). *B.* Bei der Destillation von Anetholdichlorid im Vacuum (Darsens, *C. r.* **124**, 564). — D^0_0: 1,1350. Besitzt anisartigen Geruch.

Polymeres Bromanethol $(C_{10}H_{11}OBr)_x$. *B.* Beim Kochen einer ätherischen Lösung von Bromanetholbromid (S. 448) mit Zinkstaub (Hell, Gärtner, *J. pr.* [2] **51**, 425). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Anisoïn $(C_{10}H_{12}O)_x$ (s. o.) mit Brom (H., G.). — Pulver.

Dibromanethol $C_{10}H_{10}OBr_2$ = $C_3H_4Br.C_6H_3Br.O.CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 50 g Bromanetholdibromid mit absolutem Alkohol (H., Günthert, *J. pr.* [2] **52**, 195). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Dibromanethol $C_{10}H_{10}OBr_2$ = $C_3H_5.C_6H_2Br_2.O.CH_3$. *B.* Bei längerem Kochen von Dibromanetholdibromid (S. 448), gelöst in Aether, mit überschüssigem Zinkstaub (H., G., *J. pr.* [2] **52**, 204). — Glänzende Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 76°. Wird durch Brom in Dibromanetholdibromid zurückverwandelt.

Diisonitrosoanethol** $C_{10}H_{12}O_3N_2$ (*S. 852*). a) ****α-Derivat $CH_3O.C_6H_4.C \text{———} C.CH_3$ / $N.OH\ HO.N$ (*S. 852*). Monoklin (Boeris, *Z. Kr.* **31**, 412).

***Diacetat** $C_{14}H_{16}O_5N_2$ = $CH_3.O.C_9H_7(NO.C_2H_3O)_2$ (*S. 852*). Monoklin (B.)

b) ****β-Derivat*** (*S. 853*). Monokline Tafeln oder Prismen (B., *Z. Kr.* **31**, 413).

*Anhydrid $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $CH_3O.C_6H_4.C \quad C.CH_3$ / N.O.N (S. 853). Monokline Tafeln (B.).

*Diisonitrosoanetholperoxyd $C_{10}H_{10}O_3N_2$ = $CH_3.O.C_6H_4.C \quad C.CH_3$ / N.O.O.N (S. 853). Monoklin (B., Z. Kr. 31, 409; ORNDORFF, MORTON, Am. 23, 187). Schmelzp.: 98° (O., M.).

*Diisonitrosobromanethol $C_{10}H_{11}O_3N_2Br$ = $CH_3O.C_6H_3Br.C \quad C.CH_3$ / N.OH HO.N (S. 853).

a) * *α-Derivat* (S. 853). Monokline Nadeln (B., Z. Kr. 31, 415).

*Bromdiisonitrosoanetholanhydrid $C_{10}H_9O_2N_2Br$ = $CH_3O.C_6H_3Br.C \quad C.CH_3$ / N.O.N (S. 853, Z. 22 v. u.). Monokline Nadeln (B., Z. Kr. 31, 414).

*Bromdiisonitrosoanetholperoxyd $C_{10}H_9O_3N_2Br$ = $CH_3O.C_6H_3Br.C \quad C.CH_3$ / NO.ON (S. 853, Z. 18 v. u.). Monoklin (B., Z. Kr. 31, 411).

*Diisonitrosonitroanetholanhydrid $C_{10}H_9O_4N_3$ = $CH_3O.C_6H_3(NO_2).C — C.CH_3$ / N.O.N (S. 853). Monokline Krystalle (B., Z. Kr. 31, 414).

*Diisonitrosonitroanetholperoxyd $C_{10}H_9O_5N_3$ = $CH_3.O.C_6H_3(NO_2).C \quad C.CH_3$ / N.O.O.N (S. 853). Monoklin (B., Z. Kr. 31, 410).

4) ***m-Propenylphenol, 1-Propen(1¹)-yl-Phenol(3)*** $(CH_3.CH:CH)^1C_6H_4(OH)^3$. **Methyläther, m-Anethol** $C_{10}H_{12}O$ = $CH_3.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Methyläther-m-Oxybenzaldehyd, Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid (MOUREU, Bl. [3] 15, 1024; A. ch. [7] 15, 136). — Bleibt bei — 23° flüssig. D⁰: 1,0013.

5) ***1-Methoäthenylphenol(4)*** $[CH_2:C(CH_3).]^1C_6H_4(OH)^4$. **Methyläther, p-Pseudopropenylanisol** $C_{10}H_{12}O$ = $CH_2:C(CH_3).C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Man lässt Magnesiummethyljodid auf Anissäureester einwirken (BÉHAL, TIFFENEAU, C. r. 132, 561). — Mit Wasserdampf flüchtige, nach Anethol und Esdragol riechende Krystalle. Schmelzp.: 32°. Kp: 222°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Bei Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd in Gegenwart von Alkohol entsteht die Verbindung $C_{10}H_{12}O_2$ (s. u.).

Bimere Verbindung, Bis-p-Pseudopropenylanisol $[CH_3.O.C_6H_4.C(CH_3):CH_2]_2$. *B.* Als Nebenproduct der Darstellung des p-Pseudopropenylanisols (s. o.) (B., T., C. r. 132, 561). — Geruchlose Krystalle. Schmelzp.: 58°. Spaltet sich beim Kochen in die monomere Verbindung.

Verbindung $C_{10}H_{12}O_2$. *B.* Man lässt auf Pseudopropenylanisol (s. o.) Jod und Quecksilberoxyd in Gegenwart von Alkohol einwirken (B., T., C. r. 132, 562). — Anisartig riechendes Oel. Kp: 264°. Giebt mit alkalischer Bromlösung Bromoform und Anissäure. Mit Hydroxylamin entsteht ein bei 72° schmelzendes Oxim.

6) ***5-Oxyhydrinden*** $HO.C_6H_3<^{CH_2}_{CH_2}>CH_2$. *B.* Durch Verschmelzen von hydrinden-5-sulfonsaurem Natrium (S. 87) mit der 3—4-fachen Gewichtsmenge Aetzkali (MOSCHNER, B. 33, 739). Man erhält die Temperatur der Alkalischmelze ¾ Stunden auf 290—300° (DÜNKELSBÜHLER, B. 33, 2895). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 55°. Kp: 255° (corr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser und Petroleumäther. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung schwach bläulich; die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen rosa, dann carminroth und schliesslich unter Entwickelung von SO_2 indigblau.

5-Methoxyhydrinden $C_{10}H_{12}O$ = $CH_3O.C_9H_9$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 5-Oxyhydrinden mit NaOH und methylschwefelsaurem Kalium (Hptw. Bd. I, S. 331) in conc., wässeriger Lösung (MOSCHNER, B. 33, 740). — Flüssig. Kp: 233—234° (corr.). Riecht stark aromatisch. Wird von 5%iger Salpetersäure zu 4-Methoxyphtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1935, Z. 10 v. u.) oxydirt.

5-Aethoxyhydrinden $C_{11}H_{14}O$ = $C_2H_5O.C_9H_9$. Flüssig. Kp: 246° (M.).

Nitrooxyhydrinden $C_9H_9O_3N$. *B.* Man trägt 2 g Oxyhydrinden in ein Gemisch von 3,6 g Salpetersäure (D: 1,38) und 8 g Wasser ein. Das ausgeschiedene Oel destillirt man mit Wasserdampf und krystallisirt den übergehenden Körper aus Alkohol (DÜNKELSBÜHLER, B. 33, 2896). — Schmelzp.: 40°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Petroleumäther, fast unlöslich in Wasser.

Aminooxyhydrinden $C_9H_{11}ON$. *B.* Durch Reduction von Nitrooxyhydrinden (D., *B.* **33**, 2896). — Nädelchen. Schmelzp.: 184° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in Wasser und kaltem Benzol.

3. *Phenole $C_{10}H_{12}O$ (*S. 854—855*).

2) ****p-Butenylphenol*** $(CH_3.CH_2.CH:CH)^1C_6H_4(OH)^4$ (*S. 854*). *Methyläther $C_{11}H_{14}O$ = $C_{10}H_{11}O.CH_3$ (*S. 854*). *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von Anisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81), Buttersäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 463) und Natriumbutyrat (Spl. Bd. I, S. 151) (Moureu, Chauvet, *C. r.* **124**, 405; M., *A. ch.* [7] **15**, 141). — Oel von anisartigem Geruch. Schmelzp.: ca. 16°. Kp: 244—247° (uncorr.).

5) ****Ar-Tetrahydro-α-Naphtol*** $HO.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \vdots \\ CH_2.CH_2\end{matrix}$ (*S. 854*). *Darst.* Man lässt die siedende Lösung von 50 g α-Naphtol (S. 502) in 1050 g wasserfreiem Amylalkohol zu 90 g Natrium fliessen, giesst, wenn das Metall gelöst ist, die kalte Flüssigkeit unter Umrühren in 200 ccm kaltes Wasser, hebt die amylalkoholische Schicht ab, befreit sie durch Erhitzen auf 130° vom Wasser, giebt ca. 150 ccm frischen Amylalkohol hinzu und lässt die siedende Flüssigkeit nochmals zu 90 g Natrium fliessen (Jacobson, Turnbull, *B.* **31**, 897).

4-Amino-Ar-Tetrahydro-α-Naphtoläthyläther $C_{12}H_{17}ON = NH_2.C_{10}H_{10}.O.C_2H_5$. *B.* Bei der Reduction von Benzolazo-Ar-Tetrahydro-α-Naphtoläthyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1426) mittels $SnCl_2 + HCl$ in Gegenwart von Alkohol (in geringer Menge) (J., T., *B.* **31**, 900). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 60°. Leicht löslich. Die salzsaure Lösung giebt mit $NaNO_2$ eine vorübergehende Lilafärbung. Chlorkalk färbt die wässerige Lösung röthlich. Beim Kochen mit Chromsäuremischung tritt Chinongeruch auf.

4-Amino-3-Anilino-Ar-Tetrahydro-α-Naphtoläthyläther $C_{18}H_{22}ON_2$ = $\begin{matrix}CH_2.CH_2.C.C(O.C_2H_5):CH\\ \vdots \\ CH_2.CH_2.C.C(NH_2)\text{——}C.NH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduction des Benzolazo-Ar-Tetrahydro-α-Naphtoläthyläthers (Hptw. Bd. IV, S. 1426) mit $SnCl_2 + HCl$ in Gegenwart von Alkohol (J., T., *B.* **31**, 901). — Blättchen oder Nadeln aus Ligroïn, die sich an der Luft allmählich rosa färben. Schmelzp.: 168—169°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Ligroïn. $FeCl_3$ ruft in der wässerigen Lösung eine rothviolette Färbung hervor, die auf Zusatz von conc. Salzsäure in orange übergeht, während sich allmählich Anilinotetrahydronaphtochinon (Spl. zu Bd. III, S. 369) abscheidet. Das Chlorhydrat dissociirt sich mit kochendem Wasser.

Methenylderivat, N-Phenyl-Aethoxytetrahydronaphtimidazol $C_{19}H_{20}ON_2$ = $C_2H_5.O.C_{10}H_9<\begin{matrix}N\\ N(C_6H_5)\end{matrix}>CH$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von 4-Amino-3-Anilino-1-Tetrahydronaphtoläthyläther mit der zehnfachen Menge wasserfreier Ameisensäure (J., T., *B.* **31**, 902). — Rechteckige Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Aether, Ligroïn und Benzol. — Chlorhydrat. Nädelchen. Löslich in viel Wasser. — Nitrat. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

Thiocarbonylderivat, N-Phenyl-Aethoxy-μ-Mercaptotetrahydronaphtimidazol $C_{19}H_{20}ON_2S = C_2H_5.O.C_{10}H_9<\begin{matrix}N\\ N(C_6H_5)\end{matrix}>C.SH$. *B.* Beim mehrtägigen Kochen von 4-Amino-3-Anilino-1-Tetrahydronaphtoläthyläther mit CS_2 und Alkohol (J., T., *B.* **31**, 903). — Krystalle aus $CHCl_3$ + Alkohol. Schmelzp.: 269—270°. Leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich in Benzol, schwer in Ligroïn und Aether, sehr wenig in Alkohol.

6) ****Ac-Tetrahydro-β-Naphtol*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH.OH\\ \vdots \\ CH_2.CH_2\end{matrix}$ (*S. 854—855*). *Chlortetrahydronaphtol, Tetrahydronaphtylenchlorhydrin $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CHCl\\ \vdots \\ CH_2.CH.OH\end{matrix}$ (*S. 855, Z. 24 v. o.*). *Darst.* Entsteht neben Tetrahydronaphtylenoxyd bei 24-stdg. Stehen von 25 g Naphtalindihydrür (S. 96) mit HClO-Lösung [dargestellt durch Schütteln von 400 g Chlorkalk mit 2 L. auf 40° erwärmtem Wasser, Versetzen der nach mehrstündigem Stehen filtrirten Lösung mit 320 g Borsäure und Filtriren der Lösung (nach mehrstündigem Stehen unter Umschütteln)] (Bamberger, Lodter, *A.* **288**, 81; vgl. {L., *B.* **26**, 1835}); man wäscht erst mit Wasser, dann mit Ligroïn. — Aus Tetrahydronaphtylenoxyd (Hptw. Bd. II, S. 981, Z. 9 v. o.) und HCl (B., L.). — Bei 6-stdg. Einleiten von Salzsäuregas in auf 155° erhitztes Tetrahydronaphtylenglykol (Hptw. Bd. II, S. 981, Z. 2 v. o.) (B., L., *A.* **288**, 100). — Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und kochendem Alkohol, sehr wenig in Ligroïn. Sehr leicht flüchtig mit Wasser-

dämpfen. Zerfällt mit Kalilauge bei 100° in Tetrahydronaphtylenoxyd, Tetrahydronaphtylenglykol und Dihydro-β-Naphtol (S. 502), bei 150° in Dihydro-β-Naphtol, Tetrahydronaphtylenglykol und Naphtalin. Mit $ZnCO_3$ entsteht β-Naphtol (S. 519). Bei Erhitzen mit Chinolin entsteht Ketotetrahydronaphtalin (Hptw. Bd. III, S. 164). Beim Erhitzen mit Dimethylaminlösung entstehen β-Oxy-Tetrahydro-β-Dimethylnaphtylamin (s. u.) und Tetrahydronaphtylenglykol. Liefert beim Erhitzen mit NH_3 Bis-β-Oxytetrahydronaphtylamin (s. u.).

* **Acetat** $C_{12}H_{13}O_2Cl = C_{10}H_{10}ClO.C_2H_3O$ (*S. 855, Z. 30 v. o.*). Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 47° (B., L., *A.* **288**, 82). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt mit alkoholischer Kalilauge in HCl, Essigsäure und Tetrahydronaphtylenoxyd.

Bromtetrahydronaphtol, Tetrahydronaphtylenbromhydrin $C_{10}H_{11}OBr = C_6H_4<{CH_2.CHBr \atop CH_2.CH.OH}$. *B.* Aus Tetrahydronaphtylenoxyd (Hptw. Bd. II, S. 981), gelöst in Ligroïn, und conc. Bromwasserstoffsäure (B., L., *A.* **288**, 94). — Nadeln. Schmelzp.: 106—106,5°.

* **Aminotetrahydronaphtol, β-Oxy-Tetrahydro-β-Naphtylamin** $C_{10}H_{13}ON = C_6H_4<{CH_2.CH.NH_2 \atop CH_2.CH.OH}$ (*S. 855, Z. 20 v. u.*). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des Phtalylderivates $C_6H_4<{CO \atop CO}>N.C_{10}H_{10}.OH$ (Spl. zu Bd. II, S. 1809) mit rauchender Salzsäure (B., L., *A.* **288**, 132). — Oel. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{13}ON.HCl$. Nadeln aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 265°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol.

* **Bis-β-Oxytetrahydronaphtylamin** $C_{20}H_{23}O_2N = C_6H_4<{CH_2.CH—— \atop CH_2.CH.OH}{NH.CH.CH_2 \atop OH.CH.CH_2}>C_6H_4$ (*S. 855, Z. 16 v. u.*). *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 120—125° von 15 g Tetrahydronaphtylenchlorhydrin (S. 499) mit 45 ccm gesättigter Ammoniaklösung (B., L., *A.* **288**, 129). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165—166°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn. — $C_{20}H_{23}O_2N.HCl$. Glänzende Nadeln aus Alkohol + Aether. Schwer löslich in warmem Wasser. — $(C_{20}H_{23}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangefarbige Nadeln. Schmelzp.: 235° unter Schwärzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

* **β-Oxy-Tetrahydro-β-Dimethylnaphtylamin** $C_{12}H_{17}ON = C_6H_4<{CH_2.CH.N(CH_3)_2 \atop CH_2.CH.OH}$ (*S. 855, Z. 13 v. u.*). *B.* Entsteht neben Tetrahydronaphtylenglykol bei 10-stdg. Erhitzen auf 135° von 20 g Tetrahydronaphtylenchlorhydrin (S. 499) mit 20 g Dimethylaminlösung (von 21%) (Spl. Bd. I, S. 598) (B., L., *A.* **288**, 117). — Oel. Kp_{27}: 183°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether u. s. w. Färbt sich an der Luft rasch gelb. — $C_{12}H_{17}ON.HCl$. Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol in Nadelbüscheln. Schmelzp.: 180—181°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{17}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{12}H_{17}ON.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. — **Pikrat** $C_{12}H_{17}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 182°.

* **β-Oxy-Tetrahydro-β-Trimethylnaphtylammoniumhydroxyd** $C_{13}H_{21}O_2N = C_6H_4<{CH_2.CH.N(CH_3)_3.OH \atop CH_2.CH.OH}$ (*S. 855, Z. 11 v. u.*). *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 120° von 3,2 g Tetrahydronaphtylenchlorhydrin (S. 499) mit 3,2 g Trimethylaminlösung (von 33%) (Spl. Bd. I, S. 599) (B., L., *A.* **288**, 124). — Syrup. — $C_{13}H_{20}ONCl$. Monokline (HAUSHOFER, *A.* **288**, 125), flache Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 243° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{13}H_{20}ONCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 222—223,5°. — $C_{13}H_{20}ONCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen und Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 152—154°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{13}H_{20}ONJ$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 201°. — **Pikrat** $C_{13}H_{20}ON.C_6H_2O_7N_3 + H_2O$. Gelber Niederschlag aus Wasser. Schmelzp.: 161—162° (wasserfrei). Leicht löslich in heissem Wasser.

* **β-Oxy-Tetrahydro-β-Diäthylnaphtylamin** $C_{14}H_{21}ON = C_6H_4<{CH_2.CH.N(C_2H_5)_2 \atop CH_2.CH.OH}$ (*S. 855, Z. 9 v. u.*). *B.* Entsteht neben wenig Tetrahydronaphtylenglykol aus Tetrahydronaphtylenchlorhydrin (S. 499) und Diäthylaminlösung (Spl. Bd. I, S. 602) (B., L., *A.* **288**, 120). — Fischartig riechendes Oel. Kp_{38}: 202°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — $C_{14}H_{21}ON.HCl$. Prismen. Schmelzpunkt: 167—170°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{14}H_{21}ON.HCl)_2.PtCl_4$.

Orangegelbe Knollen. Schwer löslich in heissem Wasser. — $C_{14}H_{21}ON.HCl.AuCl_3$. Gelbe Blättchen und Nadeln. — Pikrat $C_{14}H_{21}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 170,5—171°.

Jodmethylat $C_{15}H_{24}ONJ = C_{14}H_{21}ON.CH_3J$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 151,5° (B., L.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol.

* **Bis-β-Oxytetrahydronaphtyläthylendiamin** $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_4<{CH_2.CH.NH.C_2H_4.NH.CH.CH_2 \atop CH_2.CH.OH \quad OH.CH.CH_2}>C_6H_4$ (*S. 855, Z. 7 v. u.*). *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 120° von 6 g Tetrahydronaphtylenchlorhydrin (S. 499) mit 4 g Aethylendiamin (in 12,6%iger Lösung) (Spl. Bd. I, S. 625) (B., L., *A.* **288**, 128). — Nadelbüschel aus kochendem Alkohol von 96%. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, schwer in Aether, fast unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{22}H_{28}O_2N_2.2C_6H_3N_3O_7$ (bei 120°). Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Naphtalanmorpholin $C_{12}H_{15}ON = C_6H_4<{CH_2.CH.O.CH_2 \atop CH_2.CH.NH.CH_2}$. *B.* Aus Tetrahydronaphtylenoxyd (Hptw. Bd. II, S. 981, Z. 9 v. o.) und Aethylolamin (Spl. Bd. I, S. 644) entsteht öliges Oxy-Aethylaminotetrahydro-β-Naphtol, das durch Schwefelsäure von 60% bei 150—160° in Naphtalanmorpholin übergeführt wird; Reindarstellung durch das Nitrosamin oder die Benzoylverbindung (Knorr, *A.* **307**, 173; D.R.P. 105498; *C.* **1900** I, 737). — Prismen. Schmelzp.: 62—63°. Kp_{754}: 312°. In den meisten organischen Mitteln leicht, in Wasser schwer löslich. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und liefert Niederschläge mit den meisten Alkaloidreagentien. Wirkt Schlaf erzeugend. Die Salze krystallisiren meist gut und sind schwer löslich. — Chlorhydrat. Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 275°. — $(C_{12}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Prismen. Zersetzt sich gegen 225°. — $C_{12}H_{15}ON.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Prismen. Zersetzt sich gegen 225°. — Pikrat $C_{12}H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Moosartig angeordnete Krystallskelette aus Wasser. Zersetzt sich gegen 250°.

Nitrosamin $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_{12}H_{14}ON(NO)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 161°. Ist noch basisch. Giebt mit rauchender Salzsäure in der Kälte ein krystallinisches Chlorhydrat; beim Erwärmen findet glatte Rückbildung des Naphtalanmmorpholins statt (K.).

N-Methylnaphtalanmorpholin $C_{13}H_{17}ON = C_{12}H_{14}ON.CH_3$. *B.* Analog dem Naphtalanmorpholin (s. o.) unter Verwendung von Methyl-Aethylolamin (Slp. Bd. I, S. 645) (K., *A.* **307**, 181). — Krystalle. Schmelzp.: 57—58°. Kp_{752}: 317° (corr.). In organischen Mitteln leicht, in Wasser schwer löslich. Mit Wasserdampf mässig flüchtig. Die Salze krystallisiren gut. — $(C_{13}H_{17}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Oktaëder oder Würfel. Zersetzt sich gegen 250°. — $C_{13}H_{17}ON.HCl.AuCl_3$. Rhombische Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 235°. — Pikrat $C_{13}H_{17}ON.C_6H_3O_7N_3$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 206—208°. — Pikrolonat $C_{13}H_{17}ON.C_{10}H_8O_5N_4$. Gelber Niederschlag.

Dimethylnaphtalanmorpholiniumhydroxyd $C_{14}H_{21}O_2N = C_{12}H_{14}ON(CH_3)_2(OH)$. *B.* Entsteht als stark alkalische Lösung durch Silberoxyd aus dem Jodmethylat des Methylnaphtalanmorpholins (s. o.) (K., *A.* **307**, 183). — Liefert mit Alkaloidreagentien schwer lösliche Niederschläge. Spaltet sich beim Eindampfen in Naphtalin und Aethanoldimethylamin. — $C_{14}H_{20}ONJ$ (Jodmethylat des Methylnaphtalanmorpholins). Nädelchen aus Wasser. Siedende Natronlauge spaltet zum Dihydro-β-Naphtoläther des Dimethyläthylolamins (S. 502) und dann zu Naphtalin und Dimethyläthylolamin (Spl. Bd. I, S. 645). — Pikrat. Spiesse aus Wasser. Schmelzp.: 206—208°.

N-Aethylnaphtalanmorpholin $C_{14}H_{19}ON = C_{12}H_{14}ON.C_2H_5$. *B.* Aus Aethyl-Aethylolamin (Spl. Bd. I, S. 646) und Tetrahydronaphtylenoxyd (Hptw. Bd. II, S. 981) (K., *A.* **307**, 186). — Oel. Kp_{755}: 322° (corr.). Mit Wasserdampf flüchtig. — Hydrochlorat. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 237—238°. — $(C_{14}H_{19}ON.HCl)_2PtCl_4.6H_2O$. Krystallwarzen. Zersetzt sich gegen 220°. — Pikrolonat. Krystallwarzen aus Alkohol. Zersetzt sich gegen 235°.

Jodmethylat $C_{15}H_{22}ONJ = C_{12}H_{14}ON(C_2H_5).CH_3J$. Krystallinisch erstarrendes Oel aus Wasser. Zersetzt sich gegen 205°. Unlöslich in Aether (K., *A.* **307**, 187).

N-Oxyäthylnaphtalanmorpholin $C_{14}H_{19}O_2N = C_{12}H_{14}ON.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus Naphtalanmorpholin und Aethylenoxyd (Spl. Bd. I, S. 114) bei 100°, oder aus Tetrahydronaphtylenoxyd (Hptw. Bd. II, S. 981) und Diäthylolamin (Spl. Bd. I, S. 646) durch Condensation des zuerst entstehenden Bisoxäthylamino-Tetrahydro-β-naphtols mit Schwefelsäure (nebenher entsteht eine isomere, ölige Verbindung vom Kp_{159}: 300—310°) (K., *A.* **307**, 177). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 105—108°. Kp_{160}: gegen 300°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in 4 Thln. Aceton und in 60 Thln. siedendem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und zeigt Alkaloidreactionen. — $C_{14}H_{19}O_2N.HCl.AuCl_3$. Spiesse aus Wasser. Zersetzt sich gegen 213°. — $(C_{14}H_{19}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Kuglige

Krystallaggregate. Zersetzt sich gegen 235°. — Pikrolonat $C_{14}H_{19}O_2N.C_{10}H_8N_4O_5$. Prismen. Zersetzt sich gegen 245°.

S. 855, Z. 16 v. o. statt: „**Ac.-Tetrahydro-β-Naphtol**" *lies:* „**Ar-Tetrahydro-β-Naphtol**".

Die hier im Hptw. Bd II, S. 855, Z. 24 v. o. bis Z. 6 v. u. folgenden Derivate sind indessen solche des Ac-β-Tetrahydronaphtols und gehören daher sub Nr. 6, s. Spl. Bd. II, S. 499—501; über das Piperidyltetrahydronaphtenol, Hptw Bd. II, S. 855, Z. 5 v. u., s. ferner Hptw. Bd. IV, S. 20, Z. 21 v. o.

8) ***Dehydrothymol*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^3[C(CH_3):CH_2]^4$. *Derivate s. Spl. zu Bd. III, S. 478.*

3a. p-Isopentenylphenol $C_{11}H_{14}O = [(CH_3)_2CH.CH:CH]^1C_6H_4(OH)^4$.

Methyläther $C_{12}H_{16}O = C_{11}H_{13}O.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von Anisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81), Isovaleriansäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) und Natriumisovalerat (Spl. Bd. I, S. 153) (Moureau, Chauvet, *C. r.* **124**, 405; M., *A. ch.* [7] **15**, 143). — Oel von anisartigem Geruch. Kp: 248—251°. D^0_0: 0,977.

F. *Phenole $C_nH_{2n-10}O$ (*S. 856*).

1. *Aethinylphenol $C_8H_6O = CH:C.C_6H_4.OH$ (*S. 856*).

2) ****p-Aethinylphenol*** $(CH:C)^1C_6H_4(OH)^4$ (*S. 856*). **Methyläther, p-Methoxyphenylacetylen** $C_9H_8O = CH:C.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* 20 g p-Methoxyphenylpropiolsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1676) werden mit 180 g Anilin bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung erhitzt (Reychler, *Bl.* [3] **17**, 513). — Krystalle. Schmelzp.: 28,5°. Kp: 205—212°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Riecht ähnlich wie Anisaldehyd. Die alkoholische Lösung giebt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen olivengelben, mit $AgNO_3$ gelblichen Niederschlag; diese Niederschläge explodiren beim Erhitzen schwach.

2. *Phenole $C_{10}H_{10}O$ (*S. 856*).

1) ****Dihydro-β-Naphtol*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH(OH)\\ CH:CH\end{matrix}$ (?) (*S. 856*). *B.* Bei 30-tägigem Stehen von 5 g Tetrahydronaphtylenchlorhydrin (S. 499) mit 4 g KOH und 75 g Alkohol (Bamberger, Lodter, *A.* **288**, 101; vgl. {B., L., *B.* **26**, 1839)}. — Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp.: ca. 35°. Kp: 164°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert bei 1-stdg. Erhitzen auf 160° mit Kalilauge Naphtalin. Mit Brom entsteht Bromtetrahydronaphtylenglykol, Naphtalin und eine Verbindung vom Schmelzp.: 44—47°. {Beim Behandeln mit $KMnO_4$ .... Dihydroisocumarincarbonsäure $C_{10}H_8O_4$} und Naphtalin.

Dimethylaminoäthyläther, Dihydro-β-Naphtoläther des Dimethyläthylolamins $C_{14}H_{19}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH.O.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2\\ CH:CH\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen des N-Methylnaphtalanmorpholinjodmethylats (S. 501) mit Natronlauge unter Durchleiten von Wasserdampf (Knorr, *B.* **32**, 748; *A.* **307**, 184). — Oel. Reagirt stark alkalisch. Zerfällt durch Säuren leicht in Dimethyläthylolamin (Spl. Bd. I, S. 645) und Naphtalin. — Das Jodmethylat scheidet sich aus Wasser in kugeligen Krystallaggregaten ab, die sich bei ca. 140° zersetzen.

2) ***Diäthenylphenol, Divinylphenol*** $(CH_2:CH)_2C_6H_3.OH$. **Bis-α,β-dichloräthenylanisol** $C_{11}H_8OCl_4 = (CHCl:CCl)_2C_6H_3.O.CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Bis-ω-chloracetoanisol (Spl. zu Bd. III, S. 272) mit PCl_5 (Kunckell, Eras, *B.* **33**, 3265). — Flüssig. Kp_{17}: 160—170°. D^{21}: 1,460.

3. *Hydrodimethylnaphtol $C_{12}H_{14}O = (CH_3)_2C_{10}H_7.OH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 855, Z. 2 v. u.*.

G. *Phenole $C_nH_{2n-12}O$ (*S. 856—894*).

1. *Naphtol $C_{10}H_8O = C_{10}H_7.OH$ (*S. 856—893*).

1) ****α-Naphtol, Naphtol(1)*** (*S. 856—875*). *B.* Durch Erhitzen von α-Naphtylaminsalzen (S. 329) mit Wasser auf 200° (Höchster Farbw., D.R.P. 74879, 76595; *Frdl.* **III**, 422; **IV**, 518). — Molekulare Verbrennungswärme: 1188,5 Cal. (const. Druck) (Valeur, *A. ch.* [7] **21**, 540; *Bl.* [3] **19**, 513). Einwirkung von Schwefel in der Hitze: vgl. Dahl & Co., D.R.P.

35788; *Frdl.* **I**, 537. Beim Eintröpfeln von $SOCl_2$ in Naphtoläthyläther entsteht Naphtolsulfiddiäthyläther $S(C_{10}H_6O.C_2H_5)_2$ (Hptw. Bd. II, S. 985). Mit K_2S-Lösung und CS_2 entstehen Di-α-oxynaphtylthiondisulfid (Spl. zu Bd. II, S. 1688) und eine bei 120—140° schmelzende Verbindung (SCHALL, *J. pr.* [2] **54**, 421). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 160° entsteht Naphtylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 925) (HOFFMANN, *B.* **31**, 2909). Flüssige, salpetrige Säure wirkt auf α-Naphtol mit explosionsartiger Heftigkeit ein; bei der Einwirkung in Aether entsteht dagegen 2,4-Dinitronaphtol(1) (S. 505) (SCHMIDT, *B.* **33**, 3244). Geschwindigkeit der Aetherbildung: DOBROCHOTOW, *Ж.* **27**, 345. Umsetzung des Natriumnaphtolats mit α-Bromfettsäureestern: BISCHOFF, *B.* **33**, 1386.

α-Naphtol giebt beim Zusatz von 2 Tropfen Natriumhypobromitlösung (30 ccm Natronlauge von 36° B., 100 ccm Wasser, 5 ccm Brom) zu 10 ccm seiner gesättigten, wässerigen Lösung eine violette Färbung bezw. Niederschlag (geeignet zum Nachweis von α-Naphtol neben β-Naphtol) (LÉGER, *Bl.* [3] **17**, 546).

Alloxan-α-Naphtol $C_{14}H_{10}O_5N_2$. *B.* Aus α-Naphtol und Alloxan (Spl. Bd. I, S. 786) (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 107720; *C.* **1900** I, 1113). — Auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen allmählich.

* **α-Naphtolmethyläther** $C_{11}H_{10}O = CH_3.O.C_{10}H_7$ (*S. 857*). *B.* Beim Durchfliessenlassen einer Lösung von α-Naphtol in 4 Thln. Methylalkohol durch auf 140—145° erhitzte β Naphtalinsulfonsäure (KRAFFT, ROOS, D.R.P. 76574; *Frdl.* **IV**, 18).

*S. 857, Z. 25 v. u. statt: „J. **1876**" lies: „J. **1879**".*

* **Aethyläther** $C_{12}H_{12}O = C_2H_5.O.C_{10}H_7$ (*S. 857*). *Darst.* Man erhitzt 72 g α-Naphtol, 85 ccm 36%iger Kalilauge und 90 g krystallisirtes Kaliumäthylsulfat 6 Stunden in geschlossenen Gefässen auf 150° (O. N. WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3173). Zur vollständigen Reinigung des Naphtoläthyläthers ist das Auswaschen mit Alkalilauge nicht genügend, da auch die Alkalisalze des Naphtols in dem Naphtoläthyläther löslich sind. Die vollständige Entfernung des Naphtols kann mittels Diazobenzolsulfonsäure erzielt werden (W., SCH.). — Krystalle vom Schmelzp.: +5,5°. Kp_{760}: 276,4° (corr.). Kp_{19}: 160° (corr.). Kp_2: 106—106,5° (corr.). D^{19}: 1,061. n_D: 1,59916 (W., SCH.). Kp: 279,8° (i. D.). D^4_4: 1,0711. D^{15}_{15}: 1,0635. D^{25}_{25}: 1,0579. D^{50}_{50}: 1,0479. Magnetisches Drehungsvermögen: 32,25 bei 14,5°. Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1231.

α-Naphtoxyacetaldehydhydrat $C_{12}H_{12}O_3 = C_{10}H_7.O.CH_2.CH(OH_2)$. *B.* Beim Verseifen des α-Naphtoxyacetals (s. u.) mit sehr verdünnter Schwefelsäure (STÖRMER, GIESEKE, *B.* **30**, 1703). — Kugelige Krystallaggregate aus Wasser. Schmelzp.: 86°. Das Oxim schmilzt bei 108°, das Semicarbazon bei 149—150°.

α-Naphtoxyacetal $C_{16}H_{20}O_3 = C_{10}H_7.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Naphtol, Chloracetal und Natriumäthylat (S., G., *B.* **30**, 1703). — Oel. Kp_{18}: 207—208°. D^{14}: 1,0698. n_D^{16}: 1,561.

α-Naphtacetol $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7O.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Chloraceton und α-Naphtolnatrium (S., *A.* **312**, 313). — Flüssig. Kp_{14}: 205—208°. Das Semicarbazon schmilzt bei 103°.

Aethylidendinaphtyläther, α-Naphtolacetal $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3.CH(O.C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus Aethylidenchlorid und Naphtolnatrium (FOSSE, *C. r.* **130**, 727). — Nadeln. Schmelzpunkt: 117°.

S. 858, Z. 14 v. o. statt: „$C_{12}H_{13}PO_4 = C_{10}H_8PO_4.C_2H_5$" *lies:* „$C_{14}H_{17}PO_4 = C_{10}H_7PO_4(C_2H_5)_2$".

* **Tri-α-naphtylphosphat** $C_{30}H_{21}O_4P = (C_{10}H_7)_3PO_4$ (*S. 858*). *B.* Beim Schütteln von α-Naphtol mit $POCl_3$ in alkalischer Lösung (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2380). — *Darst.* {(HEIM, *B.* **16**, 1770;} (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 2054).

Chloressigsäure-α-Naphtylester $C_{12}H_9O_2Cl = CH_2Cl.CO.O.C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphtol, Chloressigsäure und $POCl_3$ (ULLMANN, *B.* **30**, 1470). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 48°. Leicht verseifbar.

Isolauronolsäure-α-Naphtylester $C_{19}H_{20}O_2 = C_8H_{13}.CO_2.C_{10}H_7$. Nadeln. Schmelzpunkt: 82° (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 228).

α,α-Dinaphtylcarbonat $C_{21}H_{14}O_3 = CO(O.C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus α-Naphtol und Phosgen in wässerig-alkalischer Lösung (REVERDIN, *B.* **27**, 3459; Höchster Farbw., D.R.P. 80888; *Frdl.* **IV**, 523). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 130°. Destillirt nicht unzersetzt.

Ueber Sulfonsäuren des α-Naphtolcarbonats und deren Verwendung zur Darstellung von α-Naphtolsulfonsäuren vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 80888, 80889; *Frdl.* **IV**, 523, 525.

Bis-Dichlorid $C_{21}H_{14}O_3Cl_4 = CO(O.C_{10}H_7Cl_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von α,α-Dinaphtylcarbonat in Benzol (R., KAUFFMANN, *B.* **28**, 3051).

— Nädelchen. Schmelzp.: gegen 200° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Chloroform und Aceton. Liefert bei der Destillation wie auch beim Verseifen 4-Chlornaphtol(1) (s. u.).

Piperazin-N-Dicarbonsäuredinaphtylester $C_{26}H_{22}O_4N_2 = C_{10}H_7.O.CO.N(C_2H_4)_2N.CO.O.C_{10}H_7$. *B.* Aus α,α-Dinaphtylcarbonat (S. 503) und Piperazin in alkoholischer Lösung (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **125**, 1184). — Krystalle. Schmelzp.: 190—191°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in warmem Chloroform.

* **Naphtoxyessigsäureamid** $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7.O.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 858, Z. 6 v. u.*). *B.* Aus α-Naphtolkalium und Chloracetamid (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 108342; *C.* **1900** I, 1177).

α-Naphtoxacet-p-Phenetidid $C_{20}H_{19}O_3N = C_{10}H_7.O.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (LEDERER, D.R.P. 83538; *Frdl.* **IV**, 1161).

α-Napht-α-oxypropionsäure $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1387). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 153°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol.

Aethylester $C_{15}H_{16}O_3 = C_{13}H_{11}O_3(C_2H_5)$. *B.* Aus trockenem Natriumnaphtolat und α-Brompropionsäureester bei 160° oder in siedendem Xylol (B., *B.* **33**, 1387). — Oel. Kp_{22}: 205°. Kp_8: 195°.

α-Napht-α-oxybuttersäure $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Nadeln. Schmelzpunkt: 113—114° (B., *B.* **33**, 1388). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{16}H_{18}O_3 = C_{14}H_{13}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_5: 190—194°. $D^{18,6}{}_4$: 1,102 (B.).

α-Napht-α-oxyisobuttersäure $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Krystallkörner aus Ligroïn. Schmelzp.: 130—131° (B., *B.* **33**, 1388).

Aethylester $C_{16}H_{18}O_3 = C_{14}H_{13}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_6: 190—193° (B., *B.* **33**, 1388).

α-Napht-α-oxyisovaleriansäure $C_{15}H_{16}O_3 = C_{10}H_7.CH(C_3H_7).CO_2H$. Krystallwärzchen aus Ligroïn (B., *B.* **33**, 1388). Schmelzp.: 89,5—90,5°.

Aethylester $C_{17}H_{20}O_3 = C_{15}H_{15}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{10}: 208° (B., *B.* **33**, 1388).

α-Dinaphtoxyessigsäure $C_{22}H_{16}O_4 = (C_{10}H_7O)_2CH.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Erwärmen von 14 g α-Naphtol und 2,3 g Natrium, gelöst in Alkohol, mit 9 g Dichloressigester (Spl. Bd. I, S. 168) (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2798). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. — $Na.C_{22}H_{15}O_4$. Nadeln aus Wasser. Schwer löslich.

* **Chlornaphtol** $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl.OH$ (*S. 859*). b) *Die im Hptw. an dieser Stelle als 4(?)-Chlornaphtol(1) aufgeführte Verbindung dürfte 2-Chlornaphtol(1) oder ein Gemisch gewesen sein* (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3052).

f) ***4-Chlornaphtol(1).*** *B.* Beim Verseifen von Bis-4-chlor-α-naphtylcarbonat (s. u.) (R., K., *B.* **28**, 3052). — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 116°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Chlorkalk oder $FeCl_3$ erzeugt in neutralen Lösungen blaue Niederschläge. — Das Pikrat schmilzt bei 171°, das Acetylderivat bei 44°.

Bis-4-chlor-α-naphtylcarbonat $C_{21}H_{12}O_3Cl_2 = CO_3(C_{10}H_6Cl)_2$. *B.* Beim Sättigen der Lösung von α,α-Dinaphtylcarbonat (S. 503) in 10—12 Thln. Chloroform mit Chlor (R., K., *B.* **28**, 3052). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 228°. Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w.

* **Dichlornaphtol** $C_{10}H_6OCl_2 = C_{10}H_5Cl_2.OH$ (*S. 859—860*). b) * ***2,4-Dichlornaphtol(1)*** (*S. 859*). *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 4-Chlornaphtol(1) in Essigsäure (R., K., *B.* **28**, 3053). Man trägt allmählich 80 g CrO_3 und 200 ccm Eisessig, versetzt mit Wasser bis zur Lösung, in die auf 90° erwärmte Lösung von 10 g Naphtalintetrachlorid (S. 97) in 200 ccm Essigsäure (von 95%) ein und erhitzt 8 Stunden lang (HELBIG, *B.* **28**, 506).

e) * ***6,7-Dichlornaphtol(1)*** *und* * ***7,8-Dichlornaphtol(1)*** (*S. 859—860*). 1) *Die im Hptw. als* ***a-Derivat*** *bezeichnete Verbindung ist* ***6,7-Dichlornaphtol(1).*** *Schmelzp.: 151°.*

2) *Die im Hptw. als* ***b-Derivat*** *bezeichnete Verbindung ist* ***7,8-Dichlornaphtol(1).*** Schmelzp.: 95° (ARMSTRONG, WYNNE, *P. Ch. S.* Nr. **151**). In Ligroïn viel löslicher als das 6,7-Derivat.

* **Acetat** $C_{10}H_5Cl_2.O.C_2H_3O$ (*S. 860*). Schmelzp.: 87—88°.

* **2,3,4-Trichlornaphtol(1)** $C_{10}H_5OCl_3 = C_{10}H_4Cl_3.OH$ (*S. 860*). *B.* Beim Behandeln von α- oder β-Tetrachlorketonaphtalin (Hptw. Bd. III, S. 171) mit $SnCl_2$ oder mit

Na_2SO_3 (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1043). — Beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung entsteht Tetrachlorketonaphtalin.

Trichlorketonaphtalin $C_{10}H_5OCl_3$ *s. Hptw. Bd. III, S. 170.*

Tetrachlorketonaphtalin $C_{10}H_4OCl_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 171.*

Bromnaphtol** $C_{10}H_7OBr = C_{10}H_6Br.OH$ (*S. 860*). c) ***4-Bromnaphtol(1). *B.* Beim Verseifen von Bis-4-bromnaphtylcarbonat (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3054). Aus 4-Brom-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 594) und salpetriger Säure (R., K.). — Schmelzp.: 127—128°. Liefert mit Brom + Eisessig 2,4-Dibromnaphtol(1) (s. u.). — Das Pikrat schmilzt bei 167°, das Acetylderivat bei 51°.

Bis-4-brom-α-naphtyl-Carbonat $C_{21}H_{12}O_3Br_2 = CO_3(C_{10}H_6Br)_2$. *B.* Beim Eintragen von 12 ccm Brom, verdünnt mit 50 ccm Essigsäure, in die heisse Lösung von 31 g α,α-Dinaphtylcarbonat (S. 503) in 250 ccm Eisessig (R., K., *B.* **28**, 3052). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 214°.

***2,4-Dibromnaphtol(1)** $C_{10}H_6OBr_2 = C_{10}H_5Br_2.OH$ (*S. 860*). *B.* Aus 4-Bromnaphtol(1) (s. o.) und Brom (+ Essigsäure) (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3054). *Der Satz S. 860, Z. 20—18 v. u.*: „Löst sich in viel conc. Salpetersäure unter Bildung von γ-Brom-α-Indon . . . . 1,8-Naphtochinon" *ist zu streichen, dafür zu setzen*: „Liefert bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure 2-Brom-α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 373) und β-Binaphtochinon (Spl. zu Bd. III, S. 464)" (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 546, 2095).

Nitrosonaphtol** $C_{10}H_7O_2N = C_{10}H_6(NO).OH = O:C_{10}H_6:N.OH$ (*S. 860—862*). a) ****4-Nitrosonaphtol(1), α-Naphtochinonoxim (*S. 860—861*). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1166,5 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 516). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 727. Wird von Phenylhydrazin + Benzol zu 4-Aminonaphtol (S. 507) reducirt (PLANCHER, *G.* **25** II, 393).

b) ****2-Nitrosonaphtol(1), β-Naphtochinonoxim*** (*S. 861—862*). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1170,4 Cal. (V., *Bl.* [3] **19**, 516). Elektrische Leitfähigkeit: T., *Ph. Ch.* **16**, 727. Wird von Phenylhydrazin + Benzol zu 2-Aminonaphtol (S. 506) reducirt (P., *G.* **25** II, 393), von $FeCl_3$ theilweise zu 2-Nitronapthol (Hptw. Bd. II, S. 862) oxydirt (WICHELHAUS, *B.* **30**, 2200). Verwendung zum Färben von Baumwolle: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 66786; *Frdl.* **III**, 807.

Nitronaphtol** $C_{10}H_7O_3N = C_{10}H_6(NO_2).OH$ (*S. 862—863*). b) ****4-Nitronaphtol(1) (*S. 863*). ***Aethyläther** $C_{12}H_{11}O_3N = C_{10}H_6NO_3(C_2H_5)$ (*S. 863*). *B.* Beim Nitriren von α-Naphtoläthyläther-p-Sulfonsäure (S. 510) (in Gegenwart von Harnstoff) (O. N. WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3188).

Bis-4-nitro-α-naphtyl-Carbonat $C_{21}H_{12}O_7N_2 = (C_{10}H_6NO_2)_2CO_3$. *B.* Beim Erwärmen von 31 g α,α-Dinaphtylcarbonat (S. 505), gelöst in 150 ccm Eisessig, mit 40 ccm HNO_3 und 25 ccm Eisessig (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3050). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 212°.

Dinitronaphtol** $C_{10}H_6O_5N_2 = C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$ (*S. 863—864*). a) ****2,4-Dinitronaphtol(1) (*S. 863*). *B.* Aus β-Naphtochinonoxim (s. o.) und N_2O_4 (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **28** I, 309). — *Darst.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine eisgekühlte, ätherische Lösung von α-Naphtol. Ausbeute 50% der Theorie (SCHMIDT, *B.* **33**, 3245). — Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff (VIDAL, D.R.P. 98437; *C.* **1898** II, 912).

S. 863, Z. 22 v. o. statt: „B. 208" lies: „A. 208".

Salze: NORTON, LÖWENSTEIN, SMITH, *C.* **1898** I, 389, 390. — $Li.C_{10}H_5O_5N_2$. Glänzendes, carmoisinrothes Pulver. — $Mg.\bar{A}_2$. Röthliche Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2$. Röthlich-gelbe Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Amorphes, dunkelbraunes Pulver. — Trimethylaminsalz (vgl. Spl. Bd. I, S. 599) $(CH_3)_3N.C_{10}H_6O_5N_2$. Röthliche Nadeln. Schmelzp.: 190°. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{10}H_6O_5N_2$. Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 129°. — Dimethylanilinsalz (vgl. S. 148) $C_8H_{11}N.C_{10}H_6O_5N_2$. Krystalle. Schmelzp.: 115°. — o-Toluidinsalz (vgl. S. 245) $C_7H_9N.C_{10}H_6O_5N_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 132°.

Molekulare Verbindung von 2,4-Dinitronaphtol(1) mit 4-Nitronaphtol(1)-Aethyläther (vgl. oben). *B.* Entsteht beim Nitriren von α-Naphtoläthyläther-p-Sulfonsäure (S. 510) (O. N. WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3187). — Schmelzp.: 86—87°. Wird von verdünntem Ammoniak in die Componenten zerlegt.

c) ***4,5-Dinitronaphtol(1).*** *B.* Durch Einwirkung alkalischer Kaliumferricyanidlösung auf 4-Nitroso-5-Nitronaphtol(1) (S. 506) (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3529; F., SCHERZER, *C.* **1900** I, 409). — Strohgelbe Nadeln. Schmelzp.: 230°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Kaliumsalz. Metallglänzende Blättchen.

d) ***4,8-Dinitronaphtol(1).*** *B.* Durch Oxydation von 4-Nitroso-8-Nitro-1-Naphtol (s. u.) mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung (F., *B.* **32**, 3529; F., S., *C.* **1900** I, 411). — Strohgelbe Nadeln. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Kaliumsalz. Metallglänzende Blättchen.

* Trinitronaphtol $C_{10}H_5O_7N_3 = (NO_2)_3C_{10}H_4.OH$ (*S. 864*). a) * ***2,4,5-Trinitronaphtol, Naphtopikrinsäure*** (*S. 864, Z. 8 v. o.*) Zur Constitution vgl.: Gräbe, *B.* **32**, 2878. *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitroso-5-Nitronaphtol(1) (s. u.) mit verdünnter Salpetersäure (G., *B.* **32**, 2877). Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf 2,4-Dinitronaphtol(1) (S. 505), neben 2,4,7-Trinitro-α-Naphtol (Kehrmann, Haberkant, *B.* **31**, 2420). Zur Reinigung des aus Eisessig umkrystallisirten Rohproductes dient die Ueberführung desselben in das Kaliumsalz, welches in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich ist (K., Steiner, *B.* **33**, 3280). — *Darst.* Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf 4-Nitroso-5-Nitronaphtol(1) (Friedländer, Scherzer, *C.* **1900** I, 409). — Metallisch glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 189° (F., S.), 190° (K., H.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

b) ***2,4,7-Trinitronaphtol(1)*** (Kehrmann, Steiner, *B.* **33**, 3285). *B.* Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf 2,4-Dinitronaphtol(1) (S. 505), neben Naphtopikrinsäure (s. o.) (K., Haberkant, *B.* **31**, 2421). Zur Reinigung und Trennung von Naphtopikrinsäure führt man das Rohproduct in das Natriumsalz über (K., St., *B.* **33**, 3286). — Citronengelbe, Lösungsmittel-haltige Prismen aus Eisessig oder Benzol, die an der Luft rasch verwittern. Schmelzp.: 145°. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht 4-Nitrophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1822). — Natriumsalz. Schwefelgelbe Nädelchen aus Wasser. Kaum löslich in kaltem Wasser.

c) ***2,4,8-Trinitronaphtol.*** *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitroso-8-Nitronaphtol(1) (s. u.) mit verdünnter Salpetersäure (Gräbe, *B.* **32**, 2879; vgl. Friedländer, *B.* **32**, 3530; F., Scherzer, *C.* **1900** I, 411). — Schmelzp.: 174—175°.

d) ***4,5,7- oder 4,6,8-Trinitronaphtol(1).*** Methyläther, γ-Trinitronaphtolmethyläther $C_{11}H_7O_7N_3 = (NO_2)_3C_{10}H_4.O.CH_3$. *B.* Aus 1,3,5,8-Tetranitronaphtalin und $NaO.CH_3$ in Methylalkohol (Will, *B.* **28**, 372). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 186°. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure 3,5-Dinitrophtalsäure.

* 2,4,5,7-Tetranitronaphtol(1) $C_{10}H_4O_9N_4 = (NO_2)_4C_{10}H_3.OH$ (*S. 864*). *B.* {. . . . Bromtetranitronaphtalin . . . . . (Merz, Weith, . . .}; vgl. D.R.P. 14954; *Frdl.* **I**, 331).

* 4-Jod-2-Nitronaphtol(1) $C_{10}H_6O_3NJ = C_{10}H_5J(NO_2).OH$ (*S. 864—865*). Schmelzpunkt: 150° (Meldola, Streatfield, *Soc.* **67**, 913). — K.Ä + H_2O. Orangefarbene Nadeln.

Aethyläther $C_{12}H_{10}O_3NJ = C_{10}H_5J(NO_2).O.C_2H_5$. Schmelzp.: 104—105° (M., S.).

Nitrosonitronaphtol $C_{10}H_6O_4N_2 = C_{10}H_5(NO_2)(NO).OH$ bezw. $C_{10}H_5(NO_2)(:N.OH)O$. a) ***4-Nitroso-5-Nitronaphtol(1), 5-Nitro-α-Naphtochinonoxim(4).*** *B.* Durch Erwärmen von 1,8-Dinitronaphtalin (S. 99) mit rauchender Schwefelsäure auf 40—50° (Gräbe, *B.* **32**, 2876; vgl. auch Friedländer, *B.* **32**, 3528; F., Scherzer, *C.* **1900** I, 409). — Fleischfarbener Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, Alkohol und Pyridin. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Die alkalische Lösung mit Zinkstaub erwärmt, färbt sich roth. Wird von warmer, verdünnter Salpetersäure in 2,4,5-Trinitronaphtol(1) (s. o.) übergeführt. Die Oxydation mit $KMnO_4$ ergiebt 3-Nitrophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1821). — Benzoylderivat: gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt: 210°.

b) ***4-Nitroso-8-Nitronaphtol(1), 8-Nitro-α-Naphtochinonoxim(4).*** *B.* Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf 1,5-Dinitronaphtalin (S. 99) bei 40—50° (G., *B.* **32**, 2879; vgl. auch: F., *B.* **32**, 3528; F., S., *C.* **1900** I, 411). — Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, Alkohol und Pyridin. Die alkalische Lösung mit Zinkstaub gekocht, färbt sich grün. — Das Benzoylderivat schmilzt bei 193°.

*Aminonaphtole $C_{10}H_9ON = NH_2.C_{10}H_6.OH$ (*S. 865*). Die Diazoverbindungen liefern durch Einwirkung auf 1 Mol.-Gew. einer Tetrazoverbindung blaue Zwischenverbindungen, welche zwei combinationsfähige Diazogruppen enthalten (z. B.: $\begin{matrix} C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH).N_2.OH \\ \vdots \\ C_6H_4.N_2.OH \end{matrix}$) (Lange, D.R.P. 97098; *C.* **1898** II, 521).

a) * ***2-Aminonaphtol(1)*** (*S. 865*). *B.* Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Natriumamalgam (von 4%), unter Durchleiten von SO_2, in die Lösung von 2-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(5) (S. 514) in Na_2SO_3-Lösung (Gattermann, Schultze, *B.* **30**, 51). — Nadeln aus SO_2-haltigem Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verwendung für Oxazinfarbstoffe: Bayer & Co., D.R.P. 77120, 80744; *Frdl.* **III**, 394; **IV**, 485.

Benzolsulfonsäureester $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5.SO_2.O.C_{10}H_6.NH_2$. Schmelzp.: 118° bis 119° (Georgesco, *C.* **1900** I, 544).

b) ***4-*Aminonaphtol(1)*** (*S. 865*). *Darst.* {..... Liebermann, Jacobson, ... Seidel, ...}; Russig, *J. pr.* [2] **62**, 30. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: Soc. St. Denis, Vidal, D.R.P. 90369; *Frdl.* **IV**, 1051.

3,5-Dibrom-4-oxyphenyl-Aminonaphtol $C_{16}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2^{3,5}(OH)^4NH.C_{10}H_6(OH)$. *B.* Bei der Reduction von Oxynaphtodibromdiphenazon (Hptw. Bd. IV, S. 599) mit Traubenzucker (+ verdünnter Natronlauge) (Möhlau, Uhlmann, *A.* **289**, 108). Man fällt durch SO_2. — Blättchen oder Nadeln. Zersetzung gegen 152°, ohne Schmelzpunkt. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetylderivat des 4-Aminonaphtols(1), 4-Acetaminonaphtol(1), Naphtacetol $C_{12}H_{11}O_2N = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6.OH$. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches aus 50 g Essigsäureanhydrid und 100 g Eisessig in ein inniges Gemenge aus 100 g trocknem, salzsaurem 4-Aminonaphtol(1) und 50 g gepulvertem, entwässertem Natriumacetat (O. N. Witt, Dedichen, *B.* **29**, 2948; D.R.P. 90596; *Frdl.* **IV**, 582). Entsteht auch beim Erwärmen von Diacetyl-4-Aminonaphtol (Hptw. Bd. II, S. 865) mit conc. Kalilauge (W., D.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., löslich in Soda und NH_3. Mit Diazobenzolchlorid und Natriumacetat entsteht Benzolazo-4-Acetaminonaphtol(1) (Hptw. Bd. IV, S. 1431). Mit o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 553) und $FeCl_3$ (+ Essigsäure) entsteht Acetylphenonaphteurhodin (Hptw. Bd. IV, S. 1204). Verwendung als Azocomponente: Witt, D.R.P. 93312; *Frdl.* **IV**, 699.

Nitrosamin $C_{12}H_{10}O_3N_2 = OH.C_{10}H_6.N(NO).C_2H_3O$. Goldglänzende Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 203°. Löslich in Alkalien mit goldgelber Farbe (W., D., *B.* **29**, 2953).

4-Butyrylaminonaphtol(1) $C_{14}H_{15}O_2N = C_4H_7O.NH.C_{10}H_6.OH$. *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 30 g salzsaurem 4-Aminonaphtol(1) und 15 g Natriumacetat mit 23 g Buttersäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 463), gelöst in 100 g Eisessig (W., D., *B.* **29**, 2954). — Flache Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160—161°.

4-Isovalerylaminonaphtol(1) $C_{15}H_{17}O_2N = C_5H_9O.NH.C_{10}H_6.OH$. Krystalle. Schmelzp.: 204—205° (W., D., *B.* **29**, 2954).

c) ***5-Aminonaphtol(1).*** *B.* Beim 8—10-stdg. Erhitzen von 1-Naphtylaminsulfonsäure(5) (S. 343) mit Aetznatron auf 250—260° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 49448; *Frdl.* **II**, 280). — Giebt beim Schütteln der ammoniakalischen Lösung mit Luft eine schwach rothviolett gefärbte Lösung. Combinirt sich mit Diazonaphtalinsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1541) zu einem kornblumenblauen Farbstoff (Act.-G.). Verwendung für Azofarbstoffe: Cassella & Co., D.R.P. 78875; *Frdl.* **IV**, 803; D.R.P. 95190, 97284; *C.* **1898** I, 588; **1898** II, 589; Bayer & Co., D.R.P. 66688, 79166; *Frdl.* **III**, 578; **IV**, 751.

d) ***7-Aminonaphtol(1).*** *B.* Beim Erhitzen von 1,7-Dioxynaphtoësäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1876) mit conc. Ammoniak auf 175° (Friedländer, Zinberg, *B.* **29**, 40). — Krystalle aus Chloroform + Ligroïn. Wird durch $FeCl_3$ schmutzig violett gefärbt.

Acetylderivat $C_{12}H_{11}O_2N = OH.C_{10}H_6.NH.C_2H_3O$. Nadeln aus Essigsäure. Schmelzpunkt: 210—211° (F., Z.).

e) ***8-Aminonaphtol(1).*** *B.* Beim Verschmelzen von 1-Naphtylaminsulfonsäure(8) (S. 343) mit Aetzalkali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 54662, 55404, 62289; *Frdl.* **II**, 281, 400; **III**, 457). Durch Erhitzen von 1,8-Naphtylendiaminsulfonsäure(4) (Spl. zu Bd. IV, S. 825) oder 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(4) (S. 516) mit verdünnten Mineralsäuren auf 140° (Cassella & Co., D.R.P. 73381; *Frdl.* **III**, 446). — Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 95—97° unter Zersetzung. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Schütteln mit Luft rasch grünliche Häute und Flocken ab. Der durch Schwefelschmelze hergestellte braune Farbstoff lässt sich durch Extrahiren mit warmem Wasser in einen blauen und einen braunen Baumwollfarbstoff zerlegen (Bayer & Co., D.R.P. 113334; *C.* **1900** II, 656). Lässt sich diazotiren und mit Aminen und Phenolen combiniren. Verwendung für Azofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 78875; *Frdl.* **IV**, 803. — **Sulfat.** Weisser Niederschlag. Schwer löslich in heissem Wasser.

Diaminonaphtol** $C_{10}H_{10}ON_2 = (NH_2)_2C_{10}H_5.OH$ (*S. 865—866*). b) ***3,4-*Diaminonaphtol(1) (*S. 866*). ***4-Amino-3-Anilinonaphtol(1)-Aethyläther** $C_{18}H_{18}ON_2 = C_2H_5.O.C_{10}H_5(NH_2).NH.C_6H_5$ (*S. 866*). *B.* Man erwärmt gelinde 25 g Benzolazo-α-Naphtoläthyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1427) mit 50 ccm Alkohol und 45 g $SnCl_2$, vermischt mit 200 ccm Salzsäure (von 12%) und lässt 12 Stunden stehen ({Witt, Schmidt, *B.* **25**, 1013}; W., Helmolt, *B.* **27**, 2352).

4-Amino-3-p-Phenetidinonaphtol(1)-Aethyläther $C_{20}H_{22}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_{10}H_5(NH_2).NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Man kocht ein Gemisch von 4 g p-Phenolazo-α-Naphtoldiäthyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1440) und 12 g $SnCl_2$ mit Alkohol bis zur Entfärbung, und fällt durch 300 ccm siedende Salzsäure von 12% das Hydrochlorid (W., Buntrock, *B.* **27**, 2361). — Lange Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 103°.

4-Amino-3-p-Toluidinonaphtol(1)-Aethyläther $C_{19}H_{20}ON_2 = C_2H_5.O.C_{10}H_5(NH_2).NH.C_7H_7$. *B.* Bei der Reduction von p-Toluolazo-α-Naphtoläthyläther (Hptw. Bd. IV,

S. 1435) mit $SnCl_2$ und HCl in alkoholischer Lösung (W., H., *B.* **27**, 2354). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 118—119°.

c) ***2,6-Diaminonaphtol(1).*** *B.* Beim Behandeln von 6-Nitronaphtalin-2-Diazooxyd(1) (Hptw. Bd. IV, S. 1541) mit $SnCl_2$ + HCl (Gäss, Ammelburg, *B.* **27**, 2213).

Triacetylderivat $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_2H_3O.NH)_2.C_{10}H_5.O.C_2H_3O$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 261° unter Zersetzung (G., A.).

d) ***4,5-Diaminonaphtol(1).*** *B.* Durch Reduction des 4-Nitroso-5-Nitronaphtols(1) (S. 506) mit $SnCl_2$ und HCl (Friedländer, Scherzer, *C.* **1900** I, 411). — Oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Durch Einwirkung von $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung entsteht Aminonaphtochinon (Spl. zu Bd. III, S. 374). — Chlorhydrat. Leicht löslich in Wasser, durch HCl fällbar. — Sulfat. Schwer löslich in Wasser.

e) ***4,8-Diaminonaphtol(1).*** *B.* Durch Reduction des 4-Nitroso-8-Nitronaphtols(1) (S. 506) mit $SnCl_2$ und HCl (F., S., *C.* **1900** I, 411). — Oxydirt sich sehr leicht an der Luft. — Das Acetylderivat schmilzt bei 245°. — Chlorhydrat. Leicht löslich. Durch HCl fällbar. — Sulfat. Schwer löslich.

f) ***7,8-Diaminonaphtol(1).*** *B.* Man kuppelt Diazobenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1534) mit 7-Aminonaphtol(1) (S. 507) in essigsaurer Lösung und reducirt den so erhaltenen Farbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 90212; *Frdl.* **IV**, 400). — Condensirt sich mit Phenanthrenchinon zu einem Azin. Verwendung seiner Sulfosäuren für Azinfarbstoffe: B. A.- u. S.

* **Triaminonaphtol** $C_{10}H_{11}ON_3 = (NH_2)_3C_{10}H_4.OH$ (*S. 866*). a) *Die im Hptw. aufgeführte Verbindung von Ekstrand ist* ***2,4,5-Triaminonaphtol(1)*** (*vgl. Spl. Bd. II, S.* ***506*** *Naphtopikrinsäure*).

Die im Hptw. S. 866, Z. 26 v. u. als * **Aminodiiminonaphtol** *aufgeführte Verbindung* $C_{10}H_9ON_3$ *von Diehl und Merz ist als* **2,5-Diaminonaphtochinon(1,4)-Imid(4)** $C_{10}H_4(NH_2)_2(:NH):O$ *zu formuliren. Darst.* Durch portionsweises Eintragen von 10 g in wenig Alkohol suspendirtem 2,4,5-Trinitronaphtol(1) (S. 506) in ein Gemisch von 20 g granulirtem Zinn und 100 ccm 35%iger Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Zink unter Kühlung und Oxydation mit $FeCl_3$-Lösung (Kehrmann, Steiner, *B.* **33**, 3281). — * $C_{10}H_9ON_3.HCl$. Metallgrüne, kleine Prismen aus Wasser. Wird von siedendem Wasser in ein Gemisch von 5-Amino-2-Oxy- und 2,5-Diaminonaphtochinon(1,4) (Spl. zu Bd. III, S. 380 und 385) übergeführt (K., Haberkant, *B.* **31**, 2422).

b) ***2,4,7-Triaminonaphtol(1).*** *B.* Durch Reduction des 2,4,7-Trinitronaphtols(1) (S. 506) mit $SnCl_2$ + HCl in Alkohol (K., H., *B.* **31**, 2423). — $C_{10}H_{11}ON_3.3HCl + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Oxydirt sich leicht unter Violettfärbung. Wird von $FeCl_3$ in 2,7-Diaminonaphtochinon(1,4)-Imid(4) (Spl. zu Bd. III, S. 380) übergeführt.

2-Amino-4-Nitrosonaphtol(1) $C_{10}H_5(NH_2)(NO)(OH)$ *s.* **2-Amino-1-Naphtochinonoxim(4)** *Hptw. Bd. III, S. 374.*

2-Acetamino-4-Nitrosonaphtol(1) $C_{10}H_5(NH.C_2H_3O)(NO)(OH)$ *s.* **Acetaminonaphtochinonoxim(4)** *Hptw. Bd. III, S. 377, Z. 3 v. o.*

* **α-Thionaphtol** $C_{10}H_8S = C_{10}H_7.SH$ (*S. 867*). *Darst.* Durch Reduction von α-Naphtalinsulfochlorid (S. 101), indem zunächst das Zinksalz der entsprechenden Sulfinsäure dargestellt und dieses sofort zunächst in der Kälte, dann kurze Zeit in der Wärme mit HCl und Zink behandelt wird (Bourgeois, *R.* **18**, 441). — $Kp_{10,3}$: 144,8°. Kp_{20}: 161°. Kp_{200}: 208,5°. Kp: 285° (unter Zersetzung).

* **Methylnaphtylsulfon** $C_{11}H_{10}O_2S = C_{10}H_7.SO_2.CH_3$ (*S. 867*). Trimetrische Tafeln {(Brugnatelli,} *Z. Kr.* **28**, 196).

Normalpropylnaphtylsulfon $C_{13}H_{14}O_2S = C_{10}H_7.SO_2.C_3H_7$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure (S. 509) durch Erhitzen auf 115°, schneller in Gegenwart von freiem Alkali (Tröger, Uhde, *J. pr.* [2] **59**, 335). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Löslich in Alkohol.

β,γ-Dichlorpropylnaphtylsulfon $C_{13}H_{12}O_2Cl_2S = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. *B.* Aus Allylnaphtylsulfon (S. 509), gelöst in CCl_4 und Chlor (T., Hinze, *J. pr.* [2] **55**, 205). — Zähflüssig.

β-Brompropyl-α-Naphtylsulfon $C_{13}H_{13}O_2BrS = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Allylnaphtylsulfon (S. 509) und Eisessig-HBr bei 120° (T., H., *J. pr.* [2] **55**, 210). — Dunkelbraunes Oel.

β,γ-Dibrompropyl-α-Naphtylsulfon $C_{13}H_{12}O_2Br_2S = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Allylnaphtylsulfon, gelöst in Eisessig, und Brom bei 100° (T., H., *J. pr.* [2] **55**, 207). — Gelbes, zähes Oel. Durch Erhitzen mit Wasser auf 130° entsteht die Verbindung $C_{18}H_{13}O_3S$ (S. 509).

Verbindung $C_{13}H_{12}O_3S = C_{10}H_7.SO_2.C_3H_5O$. *B.* Aus β,γ-Dibrompropylnaphtylsulfon (S. 508) und Wasser bei 120—140° (T., H., *J. pr.* [2] **55**, 215). — Blättchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 127°.

Naphtylsulfonpropylensulfid $C_{13}H_{12}O_2S_2 = C_{10}H_7.SO_2.C_3H_5S$. *B.* Aus dem $\beta\gamma$-Dibrompropylnaphtylsulfon (S. 508) und Kaliumsulfid (T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 467). — Dunkelgelbes, amorphes Pulver.

Naphtylsulfonaceton $C_{13}H_{12}O_3S = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus α-naphtalinsulfinsaurem Natrium (S. 101) und Chloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) (T., BOLM, *J. pr.* [2] **55**, 415). — Nadeln aus Essigester + Petroleumäther beim Verdunsten. Schmelzp.: 65°.

Oxim $C_{13}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Gelbbraunes, allmählich krystallisirendes Oel (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 415).

Isopropylnaphtylsulfon $C_{13}H_{14}O_2S = C_{10}H_7.SO_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-Naphtylsulfonisobuttersäure (s. u.) durch Erhitzen mit Kali auf 170° (T., UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 336). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 52°.

Allylnaphtylsulfon $C_{13}H_{12}O_2S = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Durch Kochen von α-naphtalinsulfinsaurem Alkali (S. 101) mit Allylbromid (Spl. Bd. I, S. 50) (TRÖGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 500). — Monokline Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 67°.

***Phenylnaphtylsulfid** $C_{16}H_{12}S = C_{10}H_7.S.C_6H_5$ (*S. 867*). *B.* {(. . . KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* **23**, 3046}; (B., *B.* **28**, 2327). — Schmelzp.: 41,8°. Kp_{11}: 220,5° (corr.).

Tolylnaphtylsulfid** $C_{17}H_{14}S = C_{10}H_7.S.C_7H_7$ (*S. 867*). a) ****o-Tolylderivat (*S. 867*). *B.* {(B., *B.* **24**, 2264}; B., *B.* **28**, 2328). — Kp_{11}: 227,5° (corr.). D^{15}_4: 1,1504.

b) ****m-Tolylderivat*** (*S. 867*). D^{15}_4: 1,1445.

c) ****p-Tolylderivat*** (*S. 867*). Kp_{11}: 237° (corr.).

Xylylnaphtylsulfid $C_{18}H_{16}S = C_{10}H_7.S.C_6H_3(CH_3)_2$. a) ***o-Xylylderivat.*** Gelbe, zähe Flüssigkeit. Kp_{11}: 246° (corr.). D^{15}_4: 1,1346 (B., *B.* **28**, 2328).

b) ***m-Xylylderivat.*** Zähe Flüssigkeit. Kp_{11}: 239,5°. D^{15}_4: 1,1355 (B.).

c) ***p-Xylylderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 36,2°. Kp_{11}: 235° (corr.) (B.).

Mesitylnaphtylsulfid $C_{19}H_{18}S = C_{10}H_7.S.C_6H_2(CH_3)_3$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 120,6°. Kp_{11}: 245° (corr.) (B.).

α-Thionaphtolacetat $C_{10}H_7.S.CO.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 871.*

α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure $C_{14}H_{14}O_4S = CH_3.CH_2.CH(SO_2.C_{10}H_7).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Verseifung mit alkoholischem Kali (TRÖGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 326). — Krystallpulver aus Alkohol. Enthält lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser. Schmelzp.: 82°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester, schwer löslich in heissem Wasser. — $Ba.(C_{14}H_{13}O_4S)_2 + 3H_2O$. Krystalle, die leicht verwittern.

Aethylester $C_{16}H_{18}O_4S = C_{14}H_{13}SO_4(C_2H_5)$. *B.* Aus α-naphtylsulfinsaurem Natrium und α-Brom-Normalbuttersäureester in wässerig-alkoholischer Lösung (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 325). — Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 71—72°. Löslich in Alkohol und Aether.

Chlorid $C_{14}H_{13}O_3ClS = CH_3.CH_2.CH(SO_2.C_{10}H_7).COCl$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 81—82° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 348).

Dibrom-α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure $C_{14}H_{12}O_4Br_2S$. *B.* Aus α-Naphtylsulfon-Normalbuttersäure und Brom bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 340). — Schmelzpunkt: 190°.

α-Naphtylsulfonisobuttersäure $C_{14}H_{14}O_4S = (CH_3)_2C(SO_2.C_{10}H_7).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Verseifung mit alkoholischem Kali (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 332). — Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 183—184°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser. — Na.Ā. Krusten (aus Wasser). — $Ba.\bar{A}_2$. Nädelchen.

Aethylester $C_{16}H_{18}O_4S = C_{14}H_{13}SO_4(C_2H_5)$. *B.* Aus α-naphtylsulfinsaurem Salz und α-Bromisobuttersäureester durch Erhitzen im Rohre (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 332). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{14}H_{13}O_3ClS = (CH_3)_2C(SO_2.C_{10}H_7).COCl$. Täfelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 75—76° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 349).

Dibrom-α-Naphtylsulfonisobuttersäure $C_{14}H_{12}O_4Br_2S$. *B.* Aus α-Naphtylsulfonisobuttersäure und Brom bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 342). — Hellgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 187°.

Derivate des 2-Aminothionaphtols(1) *s. Hptw. Bd. II, S. 870 u. 871.*

***α-Naphtylsulfid** $C_{20}H_{14}S = (C_{10}H_7)_2S$ (*S. 867—868*). Kp_0: 197—198° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1327).

α-Naphtyltrisulfid $C_{20}H_{14}S_3 = (C_{10}H_7)_2S_3$. *B.* Aus α-Thionaphtol (S. 508) und SCl_2 (T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **60**, 136). — Schwach gelbe, mikroskopische Krystalle aus viel Eisessig. Schmelzp.: 74—75°.

Naphtyltetrasulfid $C_{20}H_{14}S_4 = (C_{10}H_7)_2S_4$. *B.* Aus α-Thionaphtol (S. 508) und S_2Cl_2 (T., H., *J. pr.* [2] 60, 135). — Gelbe, rhomboëdrische Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 102°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol.

Von den im Hptw. S. 870, Z. 24—11 v. u. aufgeführten Verbindungen von Lange, B. 21, 261 *ist die* ***α-Verbindung*** *als* Dioxydinaphtylsulfid $S^1[C_{10}H_6(OH)^2]_2$, *die* ***β-Verbindung*** *als* Dioxydinaphtyldisulfid $S_2{}^1[C_{10}H_6(OH)^2]_2$ *erkannt worden. Vgl. Henriques, B. 27, 2993. Erstere ist mit der im Hptw. Bd. II, S. 985, Z. 7 v. u., letztere mit der im Hptw. Bd. II, S. 986 Z. 32 v. o. aufgeführten Verbindung identisch; beide sind hier zu streichen; vgl. dagegen Hptw. Bd. II, S. 985—986 und Spl. dazu.*

S. 871, Z. 6 v. o. statt: „$C_{30}H_{17}BrSO$" lies: „$C_{30}H_{17}Br_3SO$".

*α-Naphtolsulfonsäuren $C_{10}H_8O_4S = HO^1.C_{10}H_6.SO_3H$ (*S. 871—872*). Naphtolsulfonsäuren geben, mit Ammoniak erhitzt, Naphtylaminsulfonsäuren (Farbenfabr. vorm. Brönner, D.R.P. 22547; *Frdl.* I, 414; Landshoff, D.R.P. 27378; *Frdl.* I, 416). Beim Erhitzen mit einer Mischung von einem aromatischen Amin und seinem Chlorhydrat entstehen zunächst Sulfonsäuren substituirter Naphtylamine, welche bei längerem Erhitzen die SO_3H-Gruppe abspalten (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 38424; *Frdl.* I, 417).

a) ****1,2-Säure*** (*S. 871—872*). *B.* {Entsteht neben .... Eisessig (Conrad, W. Fischer, *A.* **273**, 108}; Friedländer, Taussig, *B.* **30**, 1459; {vgl. Claus, ...}). — *Darst.* Man rührt α-Naphtol in die gleiche Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. ein und erwärmt bis zur Lösung kurze Zeit auf 60—70°, löst in Wasser, extrahirt unverändertes Naphtol (16 g) mit Benzol und fällt mittels conc. KCl-Lösung die Säure als Kaliumsalz aus (F., T., *B.* **30**, 1457). — Nädelchen aus Salzsäure.

b) ****1,4-Säure*** (*S. 872*). *B.* {Beim Eintragen von 1,4-Diazonaphtalinsulfonsäure .... (Erdmann, ...; vgl. Neville, Winther, *B.* **13**, 1949)}. Vgl.: Chem. Fabr. Mannheim, D.R.P. 26012; *Frdl.* I, 391; Dahl & Co., DRP. 1486; *Frdl.* I, 390. Durch 5-stdg. Erhitzen von 1-Chlor- (bezw. Brom)-Naphtalinsulfonsäure(4) (S. 103) mit Natronlauge auf 200—220° (Oehler, D.R.P. 77446; *Frdl.* **IV**, 521). Beim 8—10-stdg. Erhitzen gleicher Theile von naphtionsaurem (S. 343) Natrium und 50%iger Natronlauge im Autoclaven auf 240—260° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 46307; *Frdl.* **II**, 252). Aus Naphtionsäure durch Erwärmen mit wässeriger, schwefliger Säure und darauffolgende Behandlung mit Alkalien (Bayer & Co., D.R.P. 109102; *C.* **1900** II, 359). Durch 8—10-stdg. Erhitzen der α-Naphtoläther-p-Sulfonsäure (s. u.) mit 50%iger Natronlauge auf 240° (Dahl & Co., D.R.P. 88843; *Frdl.* **IV**, 526). Man trägt allmählich unterhalb 20° 1 Thl. α-α-Dinaphtylcarbonat (S. 503) in 4 Thle. Schwefelsäure (mit 10% SO_3) ein, lässt 18 Stunden stehen und fällt mit NaCl; der mit NaCl gewaschene Niederschlag wird durch Erhitzen mit Wasser auf 65° zersetzt (Reverdin, *B.* **27**, 3460; Höchster Farbw., D.R.P. 80889; *Frdl.* **IV**, 525). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Alkali eine Thionaphtolsulfonsäure (vgl. Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 50613; *Frdl.* **II**, 251). Für Azofarbstoffe vielfach verwendet; vgl. z. B.: Verein chem. Fabr., D.R.P. 26012; *Frdl.* I, 391; B. & Co., D.R.P. 35341; *Frdl.* I, 469; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 66888; *Frdl.* **III**, 791. — $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + H_2O$. Rhombische Prismen (Burwell) aus Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen auf 100°. Kann zur Reindarstellung der Säure aus dem technischen Product dienen (Friedländer, Taussig, *B.* **30**, 1458).

*α-Naphtoläthyläther-p-Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_4S = C_2H_5.O.C_{10}H_6.SO_3H$ (*S. 872*). *Darst.* Man giebt zu 100 g α-Naphtoläthyläther (S. 503) allmählich 200 ccm reiner conc. Schwefelsäure und lässt unter Verschluss über Nacht stehen; dann fügt man 300 ccm nahezu siedenden Wassers hinzu (wodurch eine 60—65° warme Lösung erhalten wird), und stellt, nachdem man das Reactionsgefäss mit 100 ccm Wasser ausgespült hat zur Krystallisation hin. Die von der Mutterlauge möglichst befreiten Krystalle werden zur Entfernung nicht sulfirten Naphtoläthers mit viel Chloroform gewaschen (O. N. Witt, Schneider, *B.* **34**, 3178). — Vierseitige Tafeln mit $2H_2O$ (aus Wasser von 50°). Die wasserhaltige Säure zersetzt sich bei 75°; die durch Trocknen im Exsiccator erhaltene wasserfreie Säure zersetzt sich erst bei 103°. Liefert beim Nitriren eine Molekularverbindung von 4-Nitronaphtoläthyläther mit 2,4-Dinitronaphtol(1) (S. 505); nitrirt man aber bei Gegenwart von Harnstoff, so entsteht 4-Nitronaphtoläthyläther (S. 505) und 2-Nitronaphtol(1)-äthyläthersulfonsäure(4) (S. 514). Beim Uebergiessen der Säure mit Essigsäureanhydrid entsteht ein gemischtes Säureanhydrid (s. u.). Bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Anilin entsteht zunächst das Anilinsalz der Säure; erhitzt man die Lösung der Säure in Anilin ¼ Stunde lang zum Sieden, so enthält die Lösung das Anilinsalz der Phenylnaphtionsäure; erhitzt man längere Zeit zum Sieden, so entsteht sulfanilsaures (S. 522) Anilin und Phenyl-α-Naphtylamin (S. 332). Wenn man die Naphtoläthersulfonsäure mit Anilin direct zum Sieden erhitzt, so entsteht sulfanilsaures Anilin und Naphtol-

äthyläther. — $NH_4.C_{12}H_{11}O_4S$. Rhombische(?) Tafeln aus Wasser. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Prismen (aus gesättigter, wässeriger Lösung beim Verdunsten). — $Na.\bar{A}$. Krystallisirt aus Lösungen, welche Soda oder NaCl beigemengt enthalten. — $K.\bar{A} + H_2O$. Tafeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rechteckige Täfelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

Methylester $C_{13}H_{14}O_4S = C_2H_5.O.C_{10}H_6.SO_3.CH_3$. Blätter. Schmelzp.: 105—106° (W., S., *B.* **34**, 3182).

Aethylester $C_{14}H_{16}O_4S = C_2H_5.O.C_{10}H_6.SO_3.C_2H_5$. Dreikantige Säulen. Schmelzp.: 102—103° (W., S., *B.* **34**, 3182).

Gemischtes Anhydrid der Essigsäure und α-Naphtoläthyläther-p-Sulfonsäure $C_{14}H_{14}O_5S = C_2H_5.O.C_{10}H_6.SO_2.O.CO.CH_3$. *B.* Beim Uebergiessen von α-Naphtoläthyläther-p-Sulfonsäure mit Essigsäureanhydrid (W., S., *B.* **34**, 3182). — Durchsichtige Krystalle. Wird durch die meisten Lösungsmittel zerlegt. Giebt beim Liegen an der Luft Essigsäureanhydrid ab und geht dann in die krystallwasserhaltige Naphtoläthersulfonsäure über.

Chlorid der α-Naphtoläthyläther-p-Sulfonsäure $C_{12}H_{11}O_3ClS = C_2H_5.O.C_{10}H_6.SO_2Cl$. Blassgelbe, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 101° (W., S., *B.* **34**, 3181).

Amid $C_{12}H_{13}O_3NS = C_2H_5.O.C_{10}H_6.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 167° (W., S.).

Anilid $C_{18}H_{17}O_3NS = C_2H_5.O.C_{10}H_6.SO_2.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 178° (W., S.).

c) ****1,5-Säure*** (*S. 872*). *B.* Durch Verschmelzen von 1,5-Naphtalindisulfonsäure (S. 102) mit NaOH bei 160—190° (Ewer & Pick, D.R.P. 41934; *Frdl.* **I**, 398). Durch 6-stdg. Erhitzen von 1-chlornaphtalin-5-sulfonsaurem (S. 103) Natrium mit 8%iger Natronlauge auf 240—250° (Oehler, D.R.P. 77446; *Frdl.* **IV**, 521). — Verwendung für Azofarbstoffe: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 66888; *Frdl.* **III**, 791). — $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8^1/_2H_2O$. Lanzettförmige Nadeln. Sehr leicht löslich. Zur Reinigung der Säure geeignet (Friedländer, Taussig, *B.* **30**, 1460).

d) ****1,8-Säure (α-Naphtolsulfonsäure S)*** (*S. 872*). {*B.* . . . . . . *B.* **20**, ... ; Erdmann, *A.* **247**, 344}; vgl. Schöllkopf Aniline Co., D.R.P. 40571; *Frdl.* **I**, 394. Das NH_4-Salz entsteht durch 5—8-stdg. Erhitzen von 1-Naphtylaminsulfonsäure(8) (S. 343) mit Wasser auf 180—220° (Höchster Farbw., D.R.P. 74644; *Frdl.* **III**, 423).

S. 872, Z. 27 v. o. statt: „Naphtsulfon" lies: „Naphtsulton".

S. 872, Z. 32 v. o. statt: „Chlornaphtsulfon" lies: „Chlornaphtsulton".

e) *Die im Hptw. an dieser Stelle aufgeführte β-Sulfosäure des α-Naphtols von Claus und Knyrim ist zu streichen!* Vgl. Friedländer, Taussig, *B.* **30**, 1459.

f) ***1,3-Säure.*** *B.* Durch Kochen von diazotirter 1-Naphtylaminsulfonsäure(3) (S. 343) mit Wasser (Gattermann, Schulze, *B.* **30**, 54). Aus 2-Naphtylamindisulfonsäure(6,8) (S. 347): man stellt durch Kochen der diazotirten Säure in alkoholischer Lösung 1,3-Naphtalindisulfonsäure (S. 102) dar und verschmilzt letztere bei 200—220° mit NaOH oder man wandelt die Naphtylamindisulfonsäure zunächst durch Verschmelzen mit Alkali in die Aminonaphtolsulfonsäure um und eliminirt dann aus letzterer die NH_2-Gruppe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 57910; *Frdl.* **II**, 252, 563). Beim Eintragen unter Erwärmen von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. $CuSO_4$ in in Wasser suspendirte 7-Hydrazinonaphtol(1)-sulfonsäure(3) (Spl. zu Bd. IV, S. 931) (Täuber, Walder, *B.* **29**, 2269). — Durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht 1,3-Naphtylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 921) (Kalle & Co., D.R.P. 89061; *Frdl.* **IV**, 598). Ueber die Constitution der Azoderivate vgl.: Hantower, Täuber, *B.* **31**, 2157). — $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8^1/_2H_2O$ (zur Reinigung der Säure geeignet) (Friedländer, Taussig, *B.* **30**, 1458). Nadeln aus Wasser.

g) ***1,6-Säure.*** *B.* Aus 1-Naphtylaminsulfonsäure(6) (S. 343) durch Erwärmen mit wässeriger, schwefliger Säure und darauf folgende Behandlung mit Alkalien (Bayer & Co., D.R.P. 109102; *C.* **1900** II, 359).

h) ***1,7-Säure.*** *B.* Aus 1-Oxy-2-Naphtoë-7-Monosulfonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1688) beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 120° (F., T., *B.* **30**, 1461). — Krystallinische Masse. Etwas hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $FeCl_3$ erzeugt in schwach saurer Lösung eine braunviolette Färbung. Vereinigt sich in schwach essigsaurer Lösung mit p-Nitrodiazobenzol zu einem Monoazofarbstoff, der sich in Säuren gelbroth, in Alkalien violettblau löst. In alkalischer Lösung entsteht ein in saurer Lösung braunrother, in alkalischer blauvioletter Disazofarbstoff. — $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8H_2O$. Strahlenförmig gruppirte, leicht lösliche Nadeln.

***Naphtoläthyläthersulfonsäure** (*S. 872*). *Para-Säure s. S. 510.*

α-Naphtoldisulfonsäuren** $C_{10}H_8O_7S_2 = HO.C_{10}H_5(SO_3H)_2$ (*S. 872—873*). b) ****1-Naphtol-3,8-Disulfonsäure (*S. 873*). *B.* {. . . . (Bernthsen, *B.* **22**, 3330}; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 45776; *Frdl.* **II**, 254; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 55094; *Frdl.* **II**, 257). Durch Erhitzen der sauren Salze der 1-Naphtylamindisulfonsäure(3,8) (S. 346) mit

Wasser auf 180° (Höchster Farbw., D.R.P. 71494; *Frdl.* **III**, 423; vgl. auch KALLE & Co., D.R.P. 64979; *Frdl.* **III**, 425). — Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder von P_2O_5, $POCl_3$ auf das Natriumsalz entsteht die Naphtsultonsulfonsäure (s. u.). Verwendung der Säure bezw. ihrer Amide zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A.- u. S., D.R.P. 57484, 57907; *Frdl.* **III**, 537—540; Act.-Ges., D.R.P. 57444, 60921, 63951; *Frdl.* **III**, 697, 698, 762.

*Anhydrid, Naphtsultonsulfonsäure(3) $C_{10}H_6O_6S_2$ = $(SO_3H)^{(3)}.C_{10}H_5<^{SO_2^{(8)}}_{O^{(1)}}$ (*S. 873, Z. 5 v. o.*). *B.* {....(BERNTHSEN, *B.* **22**, 3331}; EWER & PICK, D.R.P. 52724; *Frdl.* **II**, 256; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 55094; *Frdl.* **II**, 257). — Baryumsalz. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

*Naphtolsulfamidsulfonsäure $C_{10}H_9O_6NS_2$ = $(HO)^1C_{10}H_5(SO_3H)^3(SO_2.NH_2)^8$ (*S. 873*). *B.* {....(BERNTHSEN, ...*B.* **22**, 3333}; B. A.- u. S., D.R.P. 53934; *Frdl.* **II**, 258).

c) ****1-Naphtol-4,8-Disulfonsäure*** (*S. 873*). *B.* Aus der Naphtsultonsulfonsäure(4) (s. u.) beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien (B., *B.* 23, 3092). Aus der 1-Naphtylamindisulfonsäure(4,8) (S. 346) durch Diazotiren (B., *B.* **23**, 3090; SCHÖLLKOPF, Aniline Co., D.R.P. 40571; *Frdl.* **I**, 394). — Giebt beim Verschmelzen mit Alkali die 1,8-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4) (Spl. zu Bd. II, S. 983) (BAYER & Co., D.R.P. 67829; *Frdl.* **III**, 447). Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B.: SCH., An. Co.; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 67240; *Frdl.* **III**, 793; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 57444, 60921; *Frdl.* **III**, 697, 698.

*Anhydrid, Naphtsultonsulfonsäure(4) $C_{10}H_6O_6S_2$ = $(SO_3H)^{(4)}C_{10}H_5<^{SO_2^{(8)}}_{O^{(1)}}$ (*S. 873, Z. 18 v. o.*). *B.* {....(BERNTHSEN, ...}; B. A.- u. S., D.R.P. 57388; *Frdl.* **II**, 260, 563).

S. 873, Z. 20 v. o. statt: „Aminonaphtolsulfonsäuren" lies: „Naphtylaminsulfonsäuren".
S. 873, Z. 23 v. o. statt: „Naphtosulfon" lies: „Naphtsulton".

*Naphtolsulfamidsulfonsäure $C_{10}H_9O_6NS_2$ = $(HO)^1C_{10}H_5(SO_3H)^4(SO_2.NH_2)^8$ *ist im Hptw. S. 873, Z. 27—24 v. u. irrthümlich sub d aufgeführt.* *B.* {....*B.* **23**, 3092}; B. A.- u. S., D.R.P. 57856; *Frdl.* **II**, 259, 563). — Verwendung für Azofarbstoffe: B. A.- u. S., D.R.P. 60777, 64065; *Frdl.* **III**, 540, 541.

e) ***1-Naphtol-2(?),5-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Sulfurirung von Naphtol(1)-Sulfonsäure(5) (S. 511) mit conc. oder schwach rauchender Schwefelsäure unterhalb 100° (BAYER & Co., D.R.P. 68344; *Frdl.* **III**, 667). — Ist nicht nitrosirbar. Kuppelt nicht mit Diazoverbindungen (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 55).

f) ***1-Naphtol-3,6-Disulfonsäure.*** *B.* Beim Erhitzen von 1,3,6-Naphtalintrisulfonsäure (S. 102) mit NaOH auf 170—180° (GUERKE, RUDOLPH, D.R.P. 38281; *Frdl.* **I**, 385). Beim Kochen von diazotirter α-Naphtylamin-3,6-Disulfonsäure mit Wasser (FREUND, D.R.P. 27346; *Frdl.* **I**, 431). Beim Erhitzen von α-Naphtylamin-3,6-Disulfonsäure mit der 3-fachen Menge Wasser auf 180° (CASSELLA & Co., vgl. FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1462). — Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Mit Diazoverbindungen entstehen säureechte Azofarbstoffe, deren reducirte, alkalische Lösungen sich an der Luft blau färben. Beim Erhitzen der Säure mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° bildet sich 1,3-Naphtylendiamin-6-Monosulfonsäure. — Saures Natriumsalz. Wird aus conc. Lösung durch NaCl gefällt. Die Lösung in Alkohol gelatinirt beim Erkalten. — Die alkalischen Lösungen der Salze fluoresciren schwach grün.

g) ***1-Naphtol-4,6-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Eintragen des bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α,α-Dinaphtylcarbonat (S. 503) entstehenden Gemisches von Tetrasulfonsäuren in Eiswasser und Erwärmen der sauren Flüssigkeit auf 60—70° bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung; nebenher entsteht 1-Naphtol-4,7-Disulfonsäure (s. u.) (Höchster Farbw., D.R.P. 80888; *Frdl.* **IV**, 523). Durch Verkochen der diazotirten 1-Aminonaphtalin-4,6-Disulfonsäure (DAHL & Co., D.R.P. 41957; *Frdl.* **I**, 407).

h) ***1-Naphtol-4,7-Disulfonsäure.*** *B.* Beim längeren Kochen von 1-Oxy-2-Naphtoë-4,7-Disulfonsäure mit 3%iger Salzsäure (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1460). Durch Spaltung der α,α-Dinaphtylcarbonat-Tetrasulfonsäuren, neben der 1-Naphtol-4,6-Disulfonsäure (s. o.) (Höchster Farbw., D.R.P. 80888; *Frdl.* **IV**, 523). Durch Verkochen der diazotirten 1-Aminonaphtalin-4,7-Disulfonsäure (DAHL & Co., D.R.P. 41957; *Frdl.* **I**, 407). Durch Erhitzen von α-Chlornaphtalin-4,7-Disulfonsäure mit Natronlauge auf 200—210° (OEHLER, D.R.P. 74744; *Frdl.* **III**, 435).

i) ***1-Naphtol-5,8-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Erwärmen von Naphtsultonsulfonsäure(5) (s. u.) in alkalischer Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 70857; *Frdl.* **III**, 426).

Anhydrid, Naphtsultonsulfonsäure(5) $C_{10}H_6O_6S_2$ = $SO_3H^{(5)}.C_{10}H_5<^{SO_2^{(8)}}_{O^{(1)}}$. *B.*

Durch Erwärmen von diazotirter 1-Naphtylamindisulfonsäure(5,8) in schwefelsaurer Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 70857; *Frdl.* **III**, 426; GATTERMANN, *B.* **32**, 1158). — Durch Erhitzen mit Alkalien auf 170° entsteht 1,8-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4) (Spl. zu Bd. II, S. 983) (B. & Co., D.R.P. 80667; *Frdl.* **IV**, 549). Liefert bei der Einwirkung von Natriumamalgam α-Naphtol (G.). — $Na.C_{10}H_5O_6S_2 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. Verwittert an der Luft.

k) ***1-Naphtol-6,8-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Erhitzen der 1-Naphtylamintrisulfonsäure(4,6,8) (S. 348) mit Wasser oder verdünnten Säuren auf etwa 200° (KALLE & Co., D.R.P. 82563; *Frdl.* **IV**, 519). Aus diazotirter 1-Naphtylamindisulfonsäure(6,8) durch Verkochen (K. & Co.). — Nadeln aus verdünnter Essigsäure oder Sprit. Giebt mit $FeCl_3$ vorübergehend grüne Färbung. Durch Verschmelzen mit Alkali bei 170—210° entsteht 1,8-Dioxynaphtalinsulfonsäure(3) (K. & Co., D.R.P. 82422; *Frdl.* **IV**, 551).

*Naphtoltrisulfonsäuren $C_{10}H_8O_{10}S_3 = HO.C_{10}H_4(SO_3H)_3$ (*S. 873*). a) ****2,4,7-Trisulfonsäure*** (*S. 873*). *B.* {... α-Naphtol .... rauchender Schwefelsäure .... (CARO, *B.* **14**, 2028}; vgl. auch D.R.P. 10785; *Frdl.* **I**, 328). Beim 4-stdg. Erhitzen von α-Naphtol mit $2^1/_2$ Thln. Schwefelsäure von 66° Bé. auf 125° wird ungefähr der siebente Theil des Naphtols in Trisulfonsäure umgewandelt (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1463). Durch 7-stdg. Erhitzen von 1-chlornaphtalin-2,4,7-trisulfonsaurem Natrium (S. 104) mit 12%iger Natronlauge auf 150° (OEHLER, D.R.P. 77996: *Frdl.* **IV**, 522). — $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung blau. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung entsteht 1-Naphtol-2,7-Disulfonsäure. Bei Einwirkung von $NaNO_2$ auf die salzsaure Lösung des Baryumsalzes bildet sich 4-Nitrosonaphtol(1)-Disulfonsäure(2,7) (s. u.)). — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_{10}H_5O_{10}S_3)_2 + 3H_2O$. Flimmernde Kryställchen aus heissem Wasser. (Kann zur Trennung der Säure von anderen Naphtolsulfonsäuren dienen.)

c) ***3,6,8-Trisulfonsäure.*** *B.* Durch Erhitzen des Dinatriumsalzes der 1-Naphtylamintrisulfonsäure(3,6,8) (S. 347) mit Wasser auf hohe Temperatur (Höchster Farbw., D.R.P. 71495; *Frdl.* **III**, 423). Das Amid entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Naphtsulton-3,6-Disulfonsäure (s. u.) (H. F., D.R.P. 69518; *Frdl.* **III**, 424). — Verwendung der Säure und ihres Amids zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F., D.R.P. 58076, 65143; *Frdl.* **III**, 534, 535.

Naphtsulton-3,6-Disulfonsäure $C_{10}H_6O_9S_3 = (SO_3H)_2^{(3,6)}C_{10}H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2^{(8)}}{O^{(1)}}$. *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf die 1-Naphtylamintrisulfonsäure(3,6,8) (S. 347) in schwefelsaurer Lösung und darauffolgendes Verkochen (KOCH, D.R.P. 56058; *Frdl.* **II**, 261). — Liefert durch Verschmelzen mit Alkali bei 185° ausschliesslich die 1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäure(3,6) (Spl. zu Bd. II, S. 983) (Höchster Farbw., D.R.P. 67563; *Frdl.* **III**, 460). — Dinatriumsalz. Krystalle. Geht bei Einwirkung von conc. Ammoniak in das Sulfamid $C_{10}H_4(OH)(SO_2.NH_2)(SO_3Na)_2$ (vgl. oben) über.

Chlornaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_7O_4ClS = HO.C_{10}H_5Cl.SO_3H$. Verwendung für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 96768; *C.* **1898** II, 318).

Chlornaphtoldisulfonsäuren $C_{10}H_7O_7ClS_2 = HO.C_{10}H_4Cl(SO_3H)_2$. a) ***6-Chlornaphtol(1)-Disulfonsäure(3,5).*** Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 96768; *C.* **1898** II, 318.

b) ***8-Chlornaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6).*** *B.* Durch Einwirkung von Kupferchlorür auf die Diazoverbindung der 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6) (S. 517) in 10%iger Salzsäure bei 100° (CASSELLA & Co., D.R.P. 79055; *Frdl.* **IV**, 526). — Krystallinische Masse. Sehr zerfliesslich. Die neutralen Salze sind leicht löslich. $FeCl_3$ färbt ihre wässerigen Lösungen dunkelgrün. Verwendung für Azofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 82285; *Frdl.* **IV**, 865; D.R.P. 99227; *C.* **1899** I, 399; BAYER & Co., D.R.P. 96768; *C.* **1898** II, 318). — Saures Natriumsalz. Nadeln. — Saures Kaliumsalz. Ziemlich leicht lösliche Blättchen. — Saures Baryumsalz. Nadeln, mit 6 Mol.-Gew. H_2O.

*Nitrosonaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_7O_5NS = HO.C_{10}H_5(NO).SO_3H$ (*S. 873—874*). a) ****2-Nitroso-1-Naphtol-4-Sulfonsäure*** (*S. 873—874*). — *{$Fe(Na.C_{10}H_5NSO_5)_3 + xH_2O$ (Naphtolgrün}; vgl. auch GANS & Co., D.R.P. 28065 u. 28901; *Frdl.* **I**, 335—337).

c) ***2-Nitrosonaphtol(1)-Sulfonsäure(5)*** $C_{10}H_7O_5NS + 2H_2O$. *B.* Beim Zusatz von $NaNO_2$ zur salzsauren Lösung der 1,5-Naphtolsulfonsäure (S. 511) (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1460). — Gelbe Nadeln. Mit Fe-Salzen grüne Färbung. — $Na.C_{10}H_6O_5NS + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — Baryumsalz. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

d) ***Nitrosonaphtol(1)-Sulfonsäure(7).*** — $Na.C_{10}H_6O_5NS + 1^1/_2H_2O$ (F., T., *B.* **30**, 1461). Dunkelorangegelbe Nadeln.

Nitrosonaphtoldisulfonsäuren $C_{10}H_7O_8NS_2 = HO.C_{10}H_4(NO)(SO_3H)_2$. a) ***4-Nitrosonaphtol(1)-Disulfonsäure(2,7).*** *B.* Bei der Einwirkung von $NaNO_2$ auf die

salzsaure Lösung des Baryumsalzes der α-Naphtol-2,4,7-Trisulfonsäure (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1463). — Reagirt nicht mit Fe-Salzen.

b) ***4-Nitrosonaphtol(1)-Disulfonsäure(2,5).*** *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 1-nitronaphtalin-3,8-disulfonsaurem Kalium (S. 105) mit überschüssiger, sehr conc. Natronlauge bis zur Lösung (F., *B.* **28**, 1536). — Aeusserst leicht löslich in Wasser mit gelbbrauner Farbe. Bei anhaltendem Behandeln mit Natriumamalgam entsteht ausschliesslich 4-Aminonaphtol(1) (S. 507). — $K_2.C_{10}H_5O_8NS_2 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln.

2-Nitronaphtol(1)-Sulfonsäure(4) $C_{10}H_7O_6NS = NO_2.C_{10}H_5(OH)(SO_3H)$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitronaphtol(1)-äthyläther-Sulfonsäure(4) (s. u.) mit conc. Kalilauge (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3189). — Durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck entsteht 2-Nitronaphtol(1) (Hptw. Bd. II, S. 862). — Das Monokaliumsalz bildet citronengelbe, das Dikaliumsalz orangegelbe Nadeln. — $Ba.C_{10}H_5O_6NS$. Schwer löslich.

2-Nitronaphtol(1)-äthyläther-Sulfonsäure(4) $C_{12}H_{11}O_6NS = C_2H_5O.C_{10}H_5(NO_2).SO_3H$. *B.* Entsteht neben p-Nitronaphtoläthyläther beim Nitriren von α-Naphtoläthyläther-p-Sulfonsäure (S. 510) in Gegenwart von Harnstoff (W., SCH., *B.* **34**, 3188). — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht 2-Nitronaphtol(1)-Sulfonsäure(4) (s. o.). — $K.C_{12}H_{10}O_6NS + {}^1/_2H_2O$. Gelbe Tafeln und Prismen.

***Dinitronaphtolsulfonsäuren** $C_{10}H_6O_8N_2S = HO.C_{10}H_4(NO_2)_2.SO_3H$ (*S. 874*).
a) * ***2,4-Dinitronaphtol(1)-Sulfonsäure(7),*** Naphtolgelb S (*S. 874*). *B.* {.... Naphtol-2,4,7-Trisulfonsäure .... verdünnter Salpetersäure .... (CARO, *B.* **14**, 2029}; vgl. auch D.R.P. 10785, 20716, 22545; *Frdl.* **I**, 323, 327—331).

b) * ***2,4-Dinitronaphtol(1)-Sulfonsäure(8)*** (*S. 874*). — $K.C_{10}H_5O_8N_2S + H_2O$. Eigelbe Nadeln (FRIEDLÄNDER, KARPELES, *C.* **1899** I, 287).

4-Nitroso-5-Nitronaphtol(1)-Disulfonsäure(2,7) $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2 = HO.C_{10}H_3(NO)(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 1,8-Dinitronaphtalindisulfonsäure(3,6) (S. 105) durch wässerige Aetzalkalien, eventuell neben Dinitrosodioxynaphtalindisulfonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 985) (KALLE & Co., D.R.P. 113063; *C.* **1900** II, 511). Entsteht vorwiegend bei Anwendung stark verdünnter Natronlauge. — Die schwach gelbliche Lösung der durch Aussalzen gewonnenen Salze wird durch kaustische oder kohlensaure Alkalien unter Bildung basischer Salze tief gelb gefärbt. Ueberschüssiges Kali fällt das basische Kaliumsalz als grünen, krystallinischen Niederschlag.

* **Aminonaphtolsulfonsäuren** $C_{10}H_9O_4NS = HO.C_{10}H_5(NH_2).SO_3H$ (*S. 874—875*). *Metaaminonaphtolsulfonsäuren* entstehen aus gewissen Naphtoldisulfonsäuren durch Erhitzen mit NH_3 unter Druck (KALLE & Co., D.R.P. 94079; *C.* **1898** I, 227).

Durch Condensation mit Nitrohalogenarylderivaten (Chlordinitrobenzol, Pikrylchlorid, Nitrochlorbenzaldehyd, Chlornitrobenzolsulfonsäure) entstehen aus Aminonaphtolsulfonsäuren *Nitroarylaminonaphtolsulfonsäuren* (Natriumsalze orange bis dunkelbraun gefärbte Pulver), die zur Darstellung von Azofarbstoffen dienen können (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 101286; *C.* **1899** I, 954). Einwirkung von Schwefel und Schwefelalkali auf *Peri* (= *8,1*)-*Aminonaphtolsulfosäuren*: BAYER & Co., D.R.P. 113195, 113322; *C.* **1900** II, 552, 616.

a) * ***2-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(4)*** (*S. 874*) (*vgl. auch unten sub b*). Liefert beim Kochen in Sodalösung unter Luftzutritt einen violettschwarzen Farbstoff (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **25**, 1400; D.R.P. 63043; *Frdl.* **III**, 999).

Ueber die analoge Umwandlung der *Säure von REVERDIN, DE LA HARPE (2,1,4 oder 2,1,5) (*S. 874, Z. 16 v. u.*) s. KERN, SANDOZ, D.R.P. 69228; *Frdl.* **III**, 1000.

S. 874, Z. 16 v. u. statt: „oder 2-Amino-1-Naphtol-3-Sulfonsäure?" lies: „oder 2-Amino-1-Naphtol-5-Sulfonsäure?"

b) *Die im Hptw. an dieser Stelle als β-Amino-α-Naphtolsulfonsäure aufgeführte Säure ist als* ***2-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(4)*** *erkannt worden; sie ist mit der sub a aufgeführten Säure identisch.* Vgl. BÖNIGER, *B.* **27**, 29.

d) ***2-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3).*** *B.* Bei der Reduction von 2-Benzolazonaphtol(1)-Sulfonsäure(3) mit $SnCl_2$ + Salzsäure (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 54). — Breite, an der Luft sich röthlich färbende Nadeln aus Wasser. Die Entfernung der SO_3H-Gruppe durch Natriumamalgam gelingt nur wenig glatt.

e) ***2-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(5).*** *B.* Aus 2-Benzolazonaphtol(1)-Sulfonsäure(5) durch Reduction mit $SnCl_2$ + HCl (G., S., *B.* **30**, 51). — Grosse, farblose Blätter oder lange Nadeln. Spaltet bei Behandlung mit Natriumamalgam die Sulfogruppe ab und geht in 2-Aminonaphtol(1) (S. 506) über.

f) ***3-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(5).*** *B.* Durch Verschmelzen von 2-Naphtylamindisulfonsäure(4,8) mit Kali bei ca. 215° (BAYER & Co., D.R.P. 85241; *Frdl.* **IV**, 586). — Durch Erhitzen mit Wasser auf 200° entsteht 1,3-Dioxynaphtalinsulfosäure(5).

g) ***4-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(6).*** *B.* Durch elektrolytische Reduction von 1-Nitronaphtalinsulfonsäure(7) in schwefelsaurer Lösung (B. & Co., D.R.P. 81621; *Frdl.* **IV**, 59). — Nadeln aus Salzsäure. Löslich in kaltem Alkohol.

h) ***4-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(7).*** *B.* Durch elektrolytische Reduction von 1-Nitronaphtalinsulfonsäure(6) in schwefelsaurer Lösung (B. & Co., D.R.P. 81621; *Frdl.* **IV**, 59). — Nadeln aus Salzsäure. Löslich in kaltem Alkohol.

i) ***4-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(8).*** *B.* Durch elektrolytische Reduction von 1-Nitronaphtalinsulfonsäure(5) in schwefelsaurer Lösung (B. & Co., D.R.P. 81621; *Frdl.* **IV**, 58). — Nadeln aus Salzsäure. Unlöslich in kaltem Alkohol.

k) ***6-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3)*** (oder ***6-Aminonaphtol(3)-Sulfonsäure(1)***?). *B.* Durch Verschmelzen der 2-Aminonaphtalindisulfonsäure(5,7) mit Alkalien bei ca. 180° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 75469; *Frdl.* **III**, 690). Verwendung für Azofarbstoffe: B. A. u. S., D.R.P. 75469, 93276; *Frdl.* **III**, 690; **IV**, 860; B. & Co., D.R.P. 88846, 92708, 92469; *Frdl.* **IV**, 841, 844, 939; LEONHARD & Co., D.R.P. 114248; *C.* **1900** II, 997.

6-Aethylaminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3) $C_{12}H_{13}O_4NS = HO.C_{10}H_5(NH.C_2H_5).SO_3H$. Verwendung für Azofarbstoffe: L. & Co., D.R.P. 95624; *C.* **1898** I, 816; D.R.P. 98842; *C.* **1898** II, 1111; D.R.P. 99501; *C.* **1899** I, 157.

6-Anilinonaphtol(1)-Sulfonsäure(3) $C_{16}H_{13}O_4NS = HO.C_{10}H_5(NH.C_6H_5).SO_3H$. *B.* Man erhitzt 2-Amino- oder 2-Oxynaphtalindisulfonsäure(5,7) mit Anilin und Anilinsalz, treibt aus der alkalischen Lösung das Anilin ab, dampft ein und erhitzt mit Alkali auf 210—220° (L. & Co., D.R.P. 114248; *Frdl.* **V**, 952). — Hellbraunes Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich mit grüner Farbe in conc. Schwefelsäure, mit violetter Fluorescenz in verdünnter Sodalösung, ohne Fluorescenz in Natriumacetatlösung. Verwendung für Azofarbstoffe: L. & Co.

Dioxy-β,β-Dinaphtylamindisulfonsäure $C_{20}H_{15}O_8NS_2 = NH^6[C_{10}H_5(OH)^1(SO_3H)^3]_2$. *B.* Aus 6-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3) durch Behandeln mit Natriumbisulfit bei 100° und Fällen mit Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 114974; *C.* **1900** II, 1093). — Feine Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 114841; *C.* **1900** II, 1094. — Das Natriumsalz fluorescirt schwach blauviolett in wässeriger Lösung.

l) ***6-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(4).*** *B.* Durch Erhitzen von 1,6-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4) mit NH_3 auf 140—180° (DAHL & Co., D.R.P. 70285; *Frdl.* **III**, 480). — Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösungen der Salze fluoresciren schwach blauviolett. Verwendung für Azofarbstoffe: D. & Co., D.R.P. 67258; *Frdl.* **III**, 737.

m) ***7-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3), γ-Aminonaphtolsulfonsäure, Aminonaphtolsulfonsäure G.*** *B.* Durch Schmelzen von 2-Aminonaphtalindisulfonsäure(6,8) mit Kali (TÄUBER, WALDER, *B.* **29**, 2268; Höchster Farbw., D.R.P. 53076; *Frdl.* **II**, 284). — Nädelchen. Sehr wenig löslich in Wasser. Die Lösung der neutralen Salze in Wasser fluorescirt blau. $FeCl_3$ erzeugt in derselben eine schmutzig-bordeauxrothe, Chlorkalk eine dunkelrothbraune, durch überschüssigen Chlorkalk allmählich wieder verschwindende Färbung. Reducirt ammoniakalische Ag- und Cu-Lösungen. Salpetrige Säure erzeugt Diazooxynaphtalinsulfonsäure, die durch Alkalien in einen tiefblauen Farbstoff $(C_{10}H_6O_4N_2S)_x$ übergeführt wird (T., W.). Dieser Farbstoff liefert bei der Reduction mit $SnCl_2 + HCl$ 2,7-Diaminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3) (S. 518) (Höchster Farbw., D.R.P. 92012; *Frdl.* **IV**, 609). Beim Austausch von NH_2 gegen Wasserstoff entsteht 1,3-Naphtolsulfonsäure (S. 511). Einwirkung von Formaldehyd, Paraldehyd und Acetaldehyd: FRÖHLICH, D.R.P. 88434, 93695; *Frdl.* **IV**, 617, 618. Für Azofarbstoffe vielfach verwendet; vgl. z. B.: CASSELLA & Co., D.R.P. 55024, 55648; *Frdl.* **II**, 313, 397; BAYER & Co., D.R.P. 53799; *Frdl.* **II**, 398. Verwendung der Alkylderivate für Azofarbstoffe: GEIGY & Co., D.R.P. 91506, 103149; *Frdl.* **IV**, 975; **V**, 576.

7-Anilinonaphtol(1)-Sulfonsäure(3) $C_{16}H_{13}O_4NS = HO.C_{10}H_5(NH.C_6H_5).SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 7-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3) mit Anilin und dessen Chlorhydrat auf 160° (C. & Co., D.R.P. 79014; *Frdl.* **IV**, 569). Durch Schmelzen von Phenyl-β-Naphtylamindisulfonsäure(6,8) — erhalten durch Erhitzen von β-Naphtylamindisulfonsäure(6,8) mit Anilin und Anilinchlorhydrat — mit Aetzalkalien bei 200° (C. & Co., D.R.P. 80417; *Frdl.* **IV**, 571). Durch Erhitzen von 1,7-Dioxynaphtalinmonosulfonsäure(3) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 140—160° (LEVINSTEIN, Chem. Works, D.R.P. 99339; *C.* **1899** I, 160). — Nädelchen. 1 L. Wasser von 50° löst 3,8 g Säure. Leichter löslich in heissem Wasser und Alkohol. Verwendung für Azofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 84859; *Frdl.* **IV**, 868. — Saures Natriumsalz. Nadeln. — Kaliumsalz. Kugelige Aggregate feiner Nädelchen. Die Lösungen werden von $FeCl_3$ braun, von Kupfervitriol schwarzblau und von Chlorkalk

rothbraun gefärbt. — Baryumsalz. Rhombische Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

n) ***8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(2).*** *B.* Durch Sulfurirung von 8-Aminonaphtol(1) (S. 507) mit conc. Schwefelsäure bei 15—20° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 54662; *Frdl.* II, 400) oder mit 75%iger Schwefelsäure bei 130—160° (B. A. u. S., D.R.P. 82900; *Frdl.* **IV**, 552). Trennung von der 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(4) (s. u.) mittels des schwer löslichen Calciumsalzes: B. A. u. S., D.R.P. 84951; *Frdl.* **IV**, 554. — Sehr wenig löslich.

o) ***8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(4).*** *B.* Aus 8-Aminonaphtol(1) (S. 507) durch Eintragen des Sulfats in Vitriolöl bei 5—20°; Reinigung mittels des leicht löslichen Calciumsalzes (B. A. u. S., D.R.P. 62289, 77937, 84951; *Frdl.* **III**, 457; **IV**, 551, 554). Aus 1-Amino-8-Chlornaphtalin-Sulfonsäure(5) durch Verschmelzen mit Aetzalkalien (B. A. u. S., D.R.P. 112778; *C.* **1900** II, 511). Durch Erhitzen von α Naphtylamin-5,8-Disulfonsäure mit 75%iger Kalilauge auf 150—170° (Bayer & Co., D.R.P. 75055; *Frdl.* **III**, 452). Durch Kochen von 1,8-Diaminonaphtalinsulfonsäure(4) mit verdünnten Mineralsäuren (Cassella & Co., D.R.P. 73607; *Frdl.* **III**, 455). Aus 1,8-Diaminonaphtalinsulfosäure(4) durch Erwärmen mit wässeriger, schwefliger Säure und darauffolgende Behandlung mit Alkalien (B. & Co., D.R.P. 109102; *C.* **1900** II, 359). — Nädelchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die alkalische Lösung fluorescirt blau. $FeCl_3$ giebt eine grüne Färbung, dann einen missfarbenen Niederschlag. Chlorkalk erzeugt eine rothbraune Färbung. Salpetrige Säure liefert eine in irisirenden Blättchen krystallisirende Diazoverbindung. Beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien entsteht 1,8-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4); desgleichen gehen die Azofarbstoffe, die aus Aminonaphtolsulfonsäure und Diazoverbindungen entstehen, durch Verschmelzen mit Alkali in solche der Dioxynaphtalinsulfonsäure über (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 80234; *Frdl.* **IV**, 762). Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: B. A. u. S., D.R.P. 71199; *Frdl.* **III**, 607; D.R.P. 81241; *Frdl.* **IV**, 772; D.R.P. 105667; *C.* **1900** I, 381; D.R.P. 114906; *C.* **1900** II, 1094.

p) ***8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(5).*** *B.* Durch Verschmelzen der 1-Aminonaphtalin-4,8-Disulfonsäure mit Aetzkali bei 200—230° (B. A. u. S., D.R.P. 63074; *Frdl.* **III**, 686; Bayer & Co., D.R.P. 75317; *Frdl.* **III**, 450). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. Die alkalische Lösung fluorescirt intensiv bläulichgrün. $FeCl_3$ färbt vorübergehend smaragdgrün. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 90962, 94080, 94081, 94082; *Frdl.* **IV**, 945—947; D.R.P. 95341; *C.* **1898** I, 589; D.R.P. 98969; *C.* **1898** II, 1112; D.R.P. 103926; *C.* **1899** II, 922; D.R.P. 110619; *C.* **1900** II, 303; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 91855; *Frdl.* **IV**, 774; D.R.P. 105667; *C.* **1900** I, 381; D.R.P. 114906, 114976; *C.* **1900** II, 1094, 1142; Cassella & Co., D.R.P. 94288; *Frdl.* **IV**, 715.

Verwendung der N-Benzoylverbindung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 63074; *Frdl.* **III**, 686.

q) ***8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(7).*** *B.* Aus α-Naphtylamindisulfonsäure(2,8) durch Verschmelzen mit Aetzalkalien bei 170—220°, oder indem man die α-Naphtylamintrisulfonsäure(2,4,8) durch Schmelzen mit Alkali in 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(5,7) (S. 517) umwandelt und letztere dann mit 50%iger Schwefelsäure kocht (Cassella & Co., D.R.P. 75710; *Frdl.* **IV**, 557). — Zugespitzte, flache, sternförmig gruppirte Prismen.

r) ***5-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3 oder 7).*** *B.* Durch Einwirkung von Alkali auf die α-Naphtylamindisulfonsäure, welche aus 1-Acetylaminonaphtalindisulfonsäure(5) durch Sulfurirung entsteht, bei 170—180° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 73276; *Frdl.* **III**, 488). Durch Erhitzen von 1,5-Diaminonaphtalinsulfonsäure(3) mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 140—160° (C. & Co., D.R.P. 85058; *Frdl.* **IV**, 580). — Nädelchen. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung schwärzlich, beim Erwärmen braunschwarz. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. u. S., D.R.P. 57327; *Frdl.* **III**, 687; D.R.P. 75327, 82572; *Frdl.* **IV**, 857, 859. — Natriumsalz. Wetzsteinähnliche Blättchen. Ziemlich schwer löslich. Die Lösung fluorescirt bläulich.

s) ***5-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(x).*** *B.* Durch Eintragen von schwefelsaurem 5-Aminonaphtol(1) (S. 507) in conc. Schwefelsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 68564; *Frdl.* **III**, 486). — Nadeln aus Wasser. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung blau, beim Erwärmen schmutzigroth. Bichromat färbt gelb, in der Hitze violettbraun, Chlorkalk braun.

t) ***8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(6), Aminonaphtolmonosulfosäure H.*** *B.* Durch Erhitzen von 1,8-Diaminonaphtalinsulfonsäure(3) mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° (Cassella & Co., D.R.P. 70780; *Frdl.* **III**, 457). — Durch Sulfirung entsteht

8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(4,6) (S. 518) (C. & Co., D.R.P. 108848; *Frdl.* V, 503). Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: C. & Co., D.R.P. 68462; *Frdl.* III, 674.

Aminonaphtolmonosulfonsäuren s. ferner Hptw. Bd. II, S. 891, 892 u. Spl. Bd. II, S. 532, 533, 535.

* Aminonaphtoldisulfonsäuren $C_{10}H_9O_7NS_2$ = $HO.C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)_2$ (*S. 875*).

b) * ***8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6), Aminonaphtoldisulfonsäure H.*** *B.* Aus 1,8-Dinitronaphtalindisulfonsäure(3,6) durch Erhitzen mit wässerigen Lösungen von sauren oder neutralen Sulfiten, eventuell unter Druck (Bayer & Co., D.R.P. 113944; *C.* **1900** II, 832). Durch Erhitzen von 1,8-Diaminonaphtalindisulfonsäure(3,6) mit verdünnten Säuren auf 110—120°, mit verdünnten Alkalien auf 200—210° und Kochen der im letzteren Falle erhaltenen Producte mit verdünnter Schwefelsäure (Cassella & Co., D.R.P. 67062; *Frdl.* III, 466). Durch Erhitzen von Azimidonaphtalin-3,6-Disulfonsäure [aus 1,8-Diaminonaphtalindisulfonsäure(3,6) und salpetriger Säure] mit verdünnter Schwefelsäure auf 170° (C. & Co., D.R.P. 69963; *Frdl.* III, 467). Durch Erhitzen von α-Naphtylamin-3,6,8-Trisulfonsäure mit Aetzalkalien auf 210° (Bayer & Co., D.R.P. 69722; *Frdl.* III, 468). — Beim Verschmelzen mit starkem Alkali entsteht eine Aminodioxynaphtalinsulfonsäure (B. & Co., D.R.P. 75097; *Frdl.* III, 474), beim Erhitzen mit verdünntem Alkali dagegen 1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäure(3,6). Für Azofarbstoffe vielfach verwendet; vgl. z. B. C. & Co., D.R.P. 66351; *Frdl.* III, 677. Verwendung ihrer Alkylderivate für Azofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 86716; *Frdl.* IV, 870. Ueberführung von Azofarbstoffen der 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6) in solche der 1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäure(3,6): C. & Co., D.R.P. 70345; *Frdl.* III, 602. Bildung von Azofarbstoffen der 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6) aus solchen der 1,8-Diaminonaphtalindisulfonsäure(3,6): C. & Co., D.R.P. 70031; *Frdl.* III, 605. — *Saures Natriumsalz. Leicht löslich in heissem Wasser. $FeCl_3$ oder (wenig) Chlorkalk färben die Lösung braunroth. Die alkalischen Lösungen fluoresciren rothviolett.

8-Aethylaminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6) $C_{12}H_{13}O_7NS_2$ = $HO.C_{10}H_4(NH.C_2H_5)(SO_3H)_2$. *B.* Durch 25-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6) mit Bromäthyl und Alkohol bei Gegenwart von Kreide auf 60° (C. & Co., D.R.P. 73128; *Frdl.* III, 467). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Die Salze sind leicht löslich. Salpetrige Säure erzeugt eine leicht lösliche Nitrosoverbindung.

8-Acetaminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6) $C_{12}H_{11}O_8NS_2$ = $HO.C_{10}H_4(NH.C_2H_3O)(SO_3H)_2$. Verwendung für Azofarbstoffe: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 113892; *C.* **1900** II, 704.

c) * ***8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(5,7)*** (*S. 875*). *B.* {Beim Verschmelzen von naphtsultam-2,4-disulfonsaurem Natrium mit Aetzalkalien (Dressel, Kothe, *B.* **27**, 2141}; vgl. Bayer & Co., D.R.P. 77703, 80668; *Frdl.* IV, 562, 748. — Beim Erhitzen mit starker Natronlauge auf Temperaturen oberhalb 250° entsteht 1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäure(2,4) (B. & Co.). Durch Kochen mit 50%iger Schwefelsäure entsteht 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(7) (S. 516) (Cassella & Co., D.R.P. 75710; *Frdl.* IV, 557). Verwendung als Azocomponente: B. & Co., D.R.P. 77703, 89910; *Frdl.* IV, 748, 937; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 82966, 93853; *Frdl.* IV, 951, 952. — *Saures Natriumsalz. Die alkalische Lösung fluorescirt grün. Chlorkalk färbt die wässerige Lösung braungrün, im Ueberschuss rothbraun.

d) ***5-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,7).*** *B.* Naphtalindisulfonsäure(2,6) wird durch rauchende Schwefelsäure in Naphtalintrisulfonsäure übergeführt, diese nitrirt und reducirt. Die so erhaltene α-Naphtylamintrisulfonsäure wird dann mit Alkali bei 160° bis 170° verschmolzen (Cassella & Co., D.R.P. 75432; *Frdl.* III, 484). — Krystalle aus wenig Wasser. Verwendung für Azofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 83011; *Frdl.* IV, 866.

e) ***8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(2,4).*** *B.* Durch weitere Sulfurirung der 2- oder der 4-Monosulfonsäure des 8-Aminonaphtols(1) (S. 516) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 62289, 82900; *Frdl.* III, 458; IV, 552). — Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter Schwefelsäure. $FeCl_3$ färbt blau.

f) ***8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,5), Aminonaphtoldisulfonsäure K.*** *B.* Durch Erhitzen von 1-Naphtylamintrisulfonsäure(4,6,8) mit Natronlauge auf 170° —175° (Bayer & Co., D.R.P. 80741; *Frdl.* IV, 564; Kalle & Co., D.R.P. 99164; *C.* **1898** II, 1230). — Vereinigt sich in saurer Lösung mit diazotirter Sulfanilsäure zu einem leicht löslichen, intensiv bordeauxroth gefärbten Azofarbstoff — eine Reaction, welche zum Nachweis von salpetriger Säure benutzt werden kann (Erdmann, *B.* **33**, 213). Verwendung für Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 86814; *Frdl.* IV, 1013; Kalle & Co., D.R.P. 108266, 109063; *C.* **1900** I, 1079, 1215; D.R.P. 110711; *C.* **1900** II, 509; Friedländer, *C.* **1900** I, 152; Erdmann, *C.* **1900** I, 153. — Saures Natriumsalz.

Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung fluorescirt blauviolett, nach Zusatz von Alkalien grünlichblau. $FeCl_3$ ruft eine gelbgrüne, im Ueberschuss eine schmutzig-grünbraune Färbung hervor. Mit Chlorkalk entsteht eine braunrothe Färbung, welche durch überschüssigen Chlorkalk zerstört wird.

g) ***8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(4,6).*** *B.* Aus 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(6) (S. 516) durch Sulfurirung (Cassella & Co., D.R.P. 108848; *Frdl.* **V**, 503). — Giebt beim Erhitzen mit Wasser in neutraler Lösung auf 200° 1,8-Dioxynaphtalinsulfonsäure(3), mit verdünnten Alkalien auf 240° 1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäure(3,5). Verwendung zur Darstellung grüner, primärer Disazofarbstoffe: C. & Co. — Das saure Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Die alkalische Lösung fluorescirt violett.

8-Aethylaminonaphtol(1)-Disulfonsäure(4,6) $C_{12}H_{13}O_7NS_2 = HO.C_{10}H_4(NH.C_2H_5)(SO_3H)_2$. *B.* Man erhitzt die Lösung der 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(4,6) in wässeriger Soda mit Alkohol und Bromäthyl 12 Stunden lang auf 90° (Farbw. Mühlheim, D.R.P. 107516; *Frdl.* **V**, 630). — Die alkylirte Säure krystallisirt aus conc. Lösung. Sie ist leichter löslich als die nicht alkylirte. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird die 4-Sulfogruppe abgespalten. Aus der Säure können blaue und grüne Azofarbstoffe dargestellt werden.

h) ***8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure, Aminonaphtoldisulfonsäure L.*** *B.* Durch Kochen von 1,8-Naphtylendiaminsulfonsäure L (Spl. zu Bd. IV, S. 925) mit verdünnter Schwefelsäure (C. & Co., D.R.P. 73048; *Frdl.* **III**, 473). — Nadeln aus Wasser. Mässig löslich in Wasser.

Aminonaphtoldisulfonsäuren s. ferner Spl. Bd. II, S. 534—536.

8-Aminonaphtol(1)-Trisulfonsäure(3,5,7) $C_{10}H_9O_{10}NS_3 = HO.C_{10}H_3(NH_2)(SO_3H)_3$. *B.* Durch Erhitzen der 1,8-Naphtsultamtrisulfonsäure(2,4,6) (S. 348) mit Kali auf 150—160° (Bayer & Co., D.R.P. 84597; *Frdl.* **IV**, 563). — Saures Kaliumsalz. Zu Kugeln vereinigte Nädelchen aus Wasser. Die Lösung fluorescirt violettblau, nach Zusatz von Alkalien grünblau. $FeCl_3$ färbt die Lösung grün, Chlorkalk gelb.

Diaminonaphtolsulfonsäuren** $C_{10}H_{10}O_4N_2S = HO.C_{10}H_4(NH_2)_2.SO_3H$ (*S. 875*). a) ****2,4-Diaminonaphtol(1)-Sulfonsäure(7) (*S. 875*). *Darst.* Durch Reduction von 2,4-Dinitronaphtol(1)-Sulfosäure(7) (S. 514) mit Natriumhyposulfit (Gäss, *B.* **32**, 232). — $C_{10}H_{10}O_4N_2S.HCl$. Nadeln oder langgestreckte, rhombische Täfelchen aus verdünnter Salzsäure. Verliert beim Erhitzen Salzsäure. Färbt sich an der Luft rasch schwach röthlich. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit Alkalien färbt sich die Lösung schmutzig-grüngelb, dann roth.

***2(?)-Aminonaphtochinonimidsulfonsäure(7)** = *Diiminonaphtolsulfonsäure von Lauterbach, S. 875, Z. 28 v. o.* $C_{10}H_8O_4N_2S = C_{10}H_4(:O)(:NH)(NH_2).SO_3H$. *B.* Aus 2,4-Diaminonaphtol(1)-Sulfonsäure(7) durch Einwirkung von Luft auf die ammoniakalische oder von $NaNO_2$ auf die salzsaure Lösung (G., *B.* **32**, 233). — Ziegelrothe Blättchen aus Wasser. Nicht basisch. In conc. Schwefelsäure mit gelbrother Farbe unverändert löslich. Liefert bei längerem Kochen mit Wasser eine braune Lösung, aus welcher $BaCl_2$ sternförmige dunkle Nädelchen der Zusammensetzung $(C_{10}H_6O_5NS)_2Ba$ fällt. Durch Kochen mit Salzsäure wird 2-Oxy-α-Naphtochinon-7-Sulfonsäure erhalten. Kocht man die Säure etwa 3 Stunden lang mit wässerigem Ammoniak, so scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure dunkle, schwach metallglänzende Kryställchen ab, die in Wasser mit brauner Farbe leicht löslich sind und von $FeCl_3$ zu einem violetten Säurefarbstoff oxydirt werden. Der gleiche Farbstoff scheint beim Durchleiten von Luft durch die ammoniakalische Lösung der Säure zu entstehen, wobei sich die Flüssigkeit grün, dann rothviolett färbt. Bildet beim Erhitzen mit p-Aminodimethyl- oder -diäthylanilinthiosulfonsäure unter Glycerinzusatz auf 130—140° einen blauen Thiazinfarbstoff (Höchster Farbw., D.R.P. 95738; *C.* **1898** I, 870). — NH_4-Salz. Rothe Kryställchen. Leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Goldglänzende, gelbe Blättchen. — $Ba(C_{10}H_7O_4N_2S)_2$. Rothe, mikroskopische Blättchen.

Triacetyl-2,4-Diaminonaphtol(1)-Sulfonsäure(7) $C_{16}H_{16}O_7N_2S = C_{10}H_7O_4N_2S(CO.CH_3)_3$. *B.* Durch Erwärmen von salzsaurer 2,4-Diaminonaphtol(1)-Sulfonsäure(7) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (G., *B.* **32**, 233). — $Ba(C_{16}H_{15}O_7N_2S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Sternförmig gruppirte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Hygroskopisch. Bei der Einwirkung von $FeCl_3$ auf die essigsaure Lösung des Salzes entsteht das Baryumsalz der 2-Acetamino-α-Naphtochinon-7-Sulfonsäure.

b) ***2,7-Diaminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3).*** *B.* Durch Reduction mit $SnCl_2$ + HCl aus dem Product, welches durch Einwirkung von Soda auf diazotirte 7-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3) (S. 515) entsteht (Höchster Farbw., D.R.P. 92012; *Frdl.* **IV**, 610). — Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt mit $FeCl_3$ eine blaue, mit Chlorkalk eine bordeauxrothe Färbung.

c) ***2,8-Diaminonaphtol(1)-Sulfonsäure(5).*** Verwendung als photographischer Entwickeler: SCHULTZ, D.R.P. 101953; *C.* **1899** I, 1143.

Diaminonaphtoldisulfonsäuren $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2 = HO.C_{10}H_3(NH_2)_2(SO_3H)_2$. a) ***2,5-Diaminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6).*** Verwendung als photographischer Entwickeler: SCHULTZ. D.R.P. 101953; *C.* **1899** I, 1143.

b) ***2,8-Diaminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,5).*** Verwendung als photographischer Entwickeler: SCH., D.R.P. 101953; *C.* **1899** I, 1143.

c) ***2,8-Diaminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6).*** *B.* Durch Reduction mit $SnCl_2$ + HCl aus dem Product, welches durch Einwirkung von Soda auf diazotirte 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6) (S. 517) entsteht (Höchster Farbw., D.R.P. 92012; *Frdl.* **IV**, 610). — Ziemlich löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird von $FeCl_3$ bordeauxroth, von Chlorkalk gelbroth gefärbt.

Thionaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S_2 = HS.C_{10}H_6.SO_3H$. a) ***Thionaphtol(1)-Sulfonsäure(2).*** *B.* Durch Reduction von naphtalin-1-sulfin-2-sulfonsaurem Natrium mit Zinn und verdünnter Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1152). — $Na_2Sn(C_{10}H_6S_2O_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

b) ***Thionaphtol(1)-Sulfonsäure(4).*** *B.* Durch Reduction von naphtalin-1-sulfin-4-sulfonsaurem Natrium mit Zinn + Salzsäure (G., *B.* **32**, 1152). — Saures Natriumsalz $HS.C_{10}H_6.SO_3Na$. Gelbliche Nadeln aus Wasser. — $(SO_3Na.C_{10}H_6.S.)_2Sn$. Gelbe Blätter aus verdünnter Salzsäure.

2) *β-**Naphtol, Naphtol(2)*** (*S. 875—893*). Löslichkeit in Benzol: KURILOFF, *Ph. Ch.* **23**, 682. Ebullioskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 398. Molekulare Verbrennungswärme: 1190,3 Cal. (const. Druck) (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 513; *A. ch.* [7] **21**, 541). Einwirkung von Jod auf alkalische β-Naphtollösungen vgl.: MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2322; BAYER & Co., D.R.P. 49739; *Frdl.* **II**, 506. Beim Eintröpfeln von SCl_2, gelöst in Chloroform, in eine Lösung von β-Naphtol in Chloroform entstehen β-Naphtolsulfid, β-Naphtoldisulfid und Dithiodioxydinaphtyldisulfid (Spl. zu Bd. II, S. 985—986) (HENRIQUES, *B.* **27**, 2993). Das β-Naphtolsulfid entsteht auch durch Erhitzen von β-Naphtol mit Schwefel und Bleioxyd auf 180—200°, sowie durch Kochen in alkalischer Lösung mit überschüssigem Schwefel, in letzterem Falle neben dem β-Naphtoldisulfid (H.). Durch Erhitzen mit einem Gemenge von Schwefel und Schwefelnatrium auf 250° entsteht ein brauner, schwefelhaltiger Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D.R.P. 101541; *C.* **1899** I, 1091). Einwirkung von $SeOCl_2$: MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2825. Giebt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 160° Naphtylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 928) (HOFFMANN, *B.* **31**, 2909). Ueber die Einwirkung von $PSCl_3$ auf alkalische β-Naphtollösungen vgl. AUTENRIETH, HILDEBRANDT, *B.* **31**, 1110. Flüssige salpetrige Säure wirkt auf β-Naphtol mit explosionsartiger Heftigkeit ein, durch Einleiten von salpetriger Säure in eine gekühlte, ätherische Lösung von β-Naphtol wird dagegen 1,6-Dinitronaphtol(2) (S. 524) erhalten (SCHMIDT, *B.* **33**, 3245). β-Naphtol liefert beim Nitriren 1,6-Dinitro-β-Naphtol (KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2418). Giebt in Eisessiglösung mit Quecksilberacetat Oxynaphtylquecksilberacetat (Hptw. Bd. IV, S. 1713) (BAMBERGER, *B.* **31**, 2624). Während β-Naphtol selbst durch Alkohole in Gegenwart von conc. Schwefelsäure fast quantitativ in die entsprechenden Aether übergeführt wird, wird die Aetherification durch die Gegenwart eines Substituenten an der Stelle 1 sehr stark beeinträchtigt (DAVIS, *Soc.* **77**, 33). Geschwindigkeit der Aetherbildung: DOBROCHOTOW, *Ж.* **27**, 343. Beim Kochen mit Chloroform und Natronlauge {(ROUSSEAU, *A. ch.* [5] **28**, 154)} entsteht β-Naphtolaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 96) und eine beträchtliche Menge alkaliunlöslicher Producte, in welchen der Hauptbestandtheil das Anhydrid des Tris-β-oxynaphtylmethans (Spl. zu Bd. II, S. 1029) ist (FOSSE, *C. r.* **132**, 695). Umsetzung des Natriumnaphtolats mit α-Bromfettsäureestern: BISCHOFF, *B.* **33**, 1389. β-Naphtol {verbindet sich mit trockenem Ammoniak zu β-Naphtylamin, und mit salzsaurem Anilin zu Phenylnaphtylamin}; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 14612; *Frdl.* **I**, 411. Condensation mit Aldehyden: ROGOW, *B.* **33**, 3535. Verhalten gegen Formaldehyd + Ammoniak: SPEIER, D.R.P. 99570; *C.* **1899** I, 462. Condensation mit Aldehyden + Aminen, sowie mit Benzalanilin: BETTI, *G.* **30** II, 301, 310. Kuppelt mit diazotirten Safraninen auch in essigsaurer (CASSELLA & Co., D.R.P. 85932; *Frdl.* **IV**, 804) und salzsaurer (Höchster Farbw., D.R.P. 92015; *Frdl.* **IV**, 808) Lösung.

Reaction: β-Naphtol giebt in gesättigter, wässeriger Lösung mit Natriumhypobromitlösung Gelbfärbung (LÉGER, *Bl.* [3] **17**, 547).

Nachweis geringer Mengen von α-Naphtol in β-Naphtol: LIEBMANN, *C.* **1897** II, 228. Jodometrische Bestimmung s. MESSINGER, *J. pr.* [2] **61**, 247.

S. 876, Z. 22 v. o. statt: „filtriren" lies: „titriren".

Den im Hptw. Bd. II, S. 876, Z. 21—17 v. u. aufgeführten Quecksilberverbindungen $C_{10}H_7O.HgCl$, $Hg(O.C_{10}H_7)_2$ *und* $C_2H_3O_2.HgO.C_{10}H_7$ *kommt die Constitution* $HO.C_{10}H_6HgCl$, $Hg(C_{10}H_6.OH)_2$ *und* $HO.C_{10}H_6.HgO.C_2H_3O$ *zu. Die Verbindungen sind daher hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1713.*

*Pikrat $C_{10}H_8O.C_6H_3O_7N_3$ (*S. 876*). *B.* Aus der Lösung der Bestandtheile in Aether oder Benzol (KURILOFF, *Ph. Ch.* **23**, 673). Rothe Nadeln. Schmelzp.: 157,0°.

***Methyläther** $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7.O.CH_3$ (*S. 876*). Wird von PCl_5 in 1-Chlornaphtol(2)-Methyläther (S. 522) übergeführt (AUTENRIETH, *B.* **30**, 2379).

Dimethylaminomethyläther $C_{13}H_{15}ON = C_{10}H_7.O.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Naphtol, Formaldehyd und Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) in verdünntem Alkohol (BAYER & Co., D.R.P. 89979; *Frdl.* **IV**, 99). Durch Erwärmen von β-Naphtol mit Tetramethylmethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 625) (B. & Co., D.R.P. 90907; *Frdl.* **IV**, 101) oder mit Dimethylaminomethanol (Spl. Bd. I, S. 644) (B. & Co., D.R.P. 90908; *Frdl.* **IV**, 102). — Blätter. Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in verdünnten Säuren.

***Aethyläther** $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7.O.C_2H_5$ (*S. 876—877*). Kp: 282° (corr.). D^{25}_{25}: 1,0615. D^{50}_{50}: 1,051. Magnetisches Drehungsvermögen: 30,25 bei 41,9°. Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1231.

Naphtoxyacetaldehydhydrat $C_{12}H_{12}O_3 = C_{10}H_7O.CH_2.CH(OH)_2$. *B.* Beim Verseifen des β-Naphtoxyacetals (s. u.) mit sehr verdünnter Schwefelsäure (STÖRMER, GIESEKE, *B.* **30**, 1701). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 87°. Schwer löslich in Wasser, sonst sehr leicht löslich. Reducirt FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlösung stark.

Naphtoxyacetal $C_{16}H_{20}O_3 = C_{10}H_7.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Naphtol, Chloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) und Natriumäthylat bei 170° (ST., G., *B.* **30**, 1701). Durch Einwirkung von Chloracetal auf β-Naphtolnatrium in alkoholischer Lösung bei 180—200° (HESSE, *B.* **30**, 1439). — Gelbes Oel. Kp_{60}: 240° (H.). Kp_{17}: 206—207°. D^{14}: 1,0654. n_D^{16}: 1,557 (ST., G.). Riecht eigenthümlich. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Färbt unter Verharzung conc. Schwefelsäure grün.

Naphtoxacetaldoxim $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7.O.CH_2.CH:N.OH$. Voluminöse, weisse Kryställchen. Schmelzp.: 123,5°. Löslich in Alkohol (ST., G., *B.* **30**, 1702).

Semicarbazon $C_{13}H_{13}O_2N_3 = C_{10}H_7.O.CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2$. Weisse, bläulich fluorescirende Krystalle. Schmelzp.: 182° (ST., G., *B.* **30**, 1701).

Propyläther des β-Naphtols $C_{13}H_{14}O = C_{10}H_7.O.C_3H_7$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 39,5—40° (BODROUX, *C. r.* **126**, 840). — Pikrat. Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 75°.

Naphtoxyaceton $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7.O.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Chloraceton (Spl. Bd. I, S. 503) und β-Naphtolnatrium (STÖRMER, *A.* **312**, 311). — Blätter. Schmelzp.: 78°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. — Oxim. Blättchen. Schmelzp.: 123°. — Phenylhydrazon. Blättchen. Schmelzp: 154°. — Semicarbazon. Schmelzp.: 203°.

Isopropyläther des β-Naphtols $C_{13}H_{14}O = C_{10}H_7O.CH(CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 41° (B., *C. r.* **126**, 840). — Pikrat. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 92°.

Isobutyläther $C_{14}H_{16}O = C_{10}H_7.O.CH_2.CH(CH_3)_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 33° (B., *C. r.* **126**, 840). — Pikrat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 80—80,5°.

***Isoamyläther** $C_{15}H_{18}O = C_{10}H_7O.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 877*). Blättchen. Schmelzpunkt: 26,5°. Kp: 315—316° (B., *C. r.* **126**, 840). — Pikrat. Nadeln. Schmelzp.: 90,5—91°.

p-Tolyläther $C_{17}H_{14}O = C_{10}H_7.O.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von in Benzol gelöstem β-Naphtol mit p-tolylsulfnitrosaminsaurem Kalium (S. 325) (PAAL, DEYBECK, *B.* **30**, 884). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 135°. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

***β,β-Dinaphtyläther** $C_{20}H_{14}O = (C_{10}H_7)_2O$ (*S. 877, Z. 23 v. o.*). Wird durch Sulfurirungsmittel in Sulfonsäuren des β-Naphtols übergeführt (BRÖNNER, D.R.P. 26938; *Frdl.* **I**, 389).

***Methylen-β-naphtyläther, β-Naphtolformal** $C_{21}H_{16}O_2 = CH_2(O.C_{10}H_7)_2$ (*S. 877, Z. 18 v. o.*). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 2502,4 cal. (DELÉPINE, *C. r.* **132**, 779). Geht bei 10-stdg. Erhitzen mit 10 Thln. Alkohol und einem Tropfen Salzsäure in das isomere Methylen-Di-β-naphtol (Hptw. Bd. II, S. 1006) über.

Aethyliden-Di-β-naphtyläther $CH_3.CH(O.C_{10}H_7)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 886, Z. 16 v. u.*

Verbindung $C_{20}H_{27}ON = C_{10}H_6{<}^{O\qquad\quad NH}_{CH(C_4H_9).CH.C_4H_9}$. *B.* Bei der Condensation von β-Naphtol, Isovaleraldehyd (Spl. Bd. I, S. 481) und Ammoniak in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (BETTI, *G.* **30 II**, 316). — Aus Alkohol weisse Nadeln.

Schmelzp.: 92°. Giebt in Benzinlösung mit ätherischer $FeCl_3$-Lösung eine intensive Violettfärbung.

β-Naphtylglykosid $C_{16}H_{18}O_6 = C_6H_{11}O_5.O.C_{10}H_7$. *B.* 70 g Acetochlorhydrose (Spl. Bd. I, S. 574) in 150 ccm absolutem Alkohol werden zu 28 g β-Naphtol und 11 g KOH in 150 ccm absoluten Alkohol gefügt (Ryan, *Soc.* **75**, 1055). — Nadeln. Schmelzp.: 184—186°. Löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Benzol, Aether und kaltem Wasser.

β-Naphtylschwefelsäure $C_{10}H_8O_4S = C_{10}H_7.O.SO_2.OH$. — Kaliumsalz. Schmelzpunkt: 210° (Verley, *Bl.* [3] **25**, 49).

S. 877, Z. 21 v. u. statt: „$C_{12}H_{13}PO_4 = C_{10}H_8PO_4.C_2H_5$“ lies: „$C_{14}H_{17}PO_4 = C_{10}H_7.O.PO(O.C_2H_5)_2$“.

* **β-Dinaphtolphosphinsäure** $C_{20}H_{15}O_4P = (C_{10}H_7.O)_2PO.OH$ (*S. 877*). *B.* Beim Schütteln von β-Naphtol in alkalischer Lösung mit $POCl_3$, neben Tri-β-naphtylphosphat (s. u.) oder bei 1-stdg. Erhitzen von Tri-β-naphtylphosphat mit 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge (Autenrieth, *B.* **30**, 2377). — Prismen aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 147—148°. Zersetzt sich bei 180—200°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und siedendem Wasser, schwer in Aether, löslich in 2500 Thln. Wasser von 15°. — Natriumsalz. Blättchen aus Wasser. Schwer löslich in Natronlauge.

Amid $C_{20}H_{16}O_3NP = (C_{10}H_7O)_2PO.NH_2$. Blättchen aus Weingeist. Schmelzp.: 215°. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, fast unlöslich in Wasser (A., *B.* **30**, 2378).

* **Tri-β-naphtylphosphat** $C_{30}H_{21}O_4P = (C_{10}H_7)_3PO_4$ (*S. 877*). *B.* Beim Schütteln von β-Naphtol mit $POCl_3$ in alkalischer Lösung, neben β-Dinaphtolphosphinsäure (s. o.) (A., *B.* **30**, 2377). — Schmelzp.: 111°.

β-Naphtylthiophosphorsäurediamid $C_{10}H_{11}ON_2SP = C_{10}H_7O.PS(NH_2)_2$. Blättchen aus Alkohol + Aceton. Schmelzp.: 176° (A., Hildebrandt, *B.* **31**, 1110).

Di-β-naphtylthiophosphorsäureamid $C_{20}H_{16}O_2NSP = (C_{10}H_7O)_2PS.NH_2$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 215° (A., H., *B.* **31**, 1110).

Arsenigsäure-Tri-β-naphtylester $C_{30}H_{21}O_3As = As(O.C_{10}H_7)_3$. *B.* Analog dem Arsenigsäuretriphenylester (S. 360) (Fromm, *B.* **28**, 622). — Nadeln aus Aether. Schmelzpunkt: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

* **β-Naphtylacetat** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7.O.CO.CH_3$ (*S. 877*). *B.* Durch Einwirkung von Pyridin und Benzoylchlorid auf eine Lösung von β-Naphtol in Eisessig (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 112). Durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von β-Naphtol in Eisessig mit Pyridin (E., H.).

Propionsäurenaphtylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7.O.CO.C_2H_5$. *B.* Aus β-Naphtol und Propionsäure in Pyridinlösung durch Phosgen (E., H., *A.* **301**, 112). — Nädelchen aus Alkohol, die anisartig riechen. Schmelzp.: 51°.

Isobuttersäurenaphtylester $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7.O.CO.C_3H_7$. Nädelchen (aus Alkohol durch Wasser). Riecht in der Wärme aromatisch. Schmelzp.: 43° (E., H., *A.* **301**, 113).

Isovaleriansäurenaphtylester $C_{15}H_{16}O_2 = C_{10}H_7.O.CO.C_4H_9$. Oel. Riecht ranzig. Erstarrt in der Kältemischung zu Nadeln. Kp_{20}: 180—184° (E., H., *A.* **301**, 113).

β-Chlorcrotonsäure-β-Naphtylester $C_{14}H_{11}O_2Cl = \begin{matrix} Cl.C.CH_3 \\ \ddot{} \\ H.C.CO_2.C_{10}H_7 \end{matrix}$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 99—100° (Autenrieth, *B.* **29**, 1669).

β-Chlorisocrotonsäure-β-Naphtylester $C_{14}H_{11}O_2Cl = \begin{matrix} CH_3.C.Cl \\ \ddot{} \\ H.C.CO_2.C_{10}H_7 \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von β-Naphtol, gelöst in Natronlauge, mit β-Chlorisocrotonsäurechlorid (A., *B.* **29**, 1669). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Aether.

Isolauronolsäurenaphtylester $C_{19}H_{20}O_2 = C_8H_{13}.CO_2.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 82° (Blanc, *A. ch.* [7] **18**, 228).

ββ-Dinaphtylcarbonat $C_{21}H_{14}O_3 = (C_{10}H_7.O)_2CO$. *B.* Aus β-Naphtol und Phosgen in Pyridinlösung bei Gegenwart von Ameisensäure (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 115). — Blättchen aus Toluol. Schmelzp.: 178° (E., H.); 176—177° (Reverdin, Kauffmann, *B.* **28**, 3055). Löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Piperazin-N-Dicarbonsäuredi-β-naphtylester $C_{26}H_{22}O_4N_2 = C_{10}H_7.O.CO.N(C_2H_4)_2 N.CO.O.C_{10}H_7$. *B.* Aus β,β-Dinaphtylcarbonat und Piperazin in alkoholischer Lösung (Cazeneuve, Moreau, *C. r.* **125**, 1184). — Schmelzp.: gegen 220°.

S. 878, Z. 14 v. o. statt: „$C_{17}H_{12}NO_2$“ lies: „$C_{17}H_{13}NO_2$“.

ββ-Dinaphtylthiocarbonat $C_{21}H_{14}O_2S = (C_{10}H_7O)_2CS$. Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 212° (Eckenroth, Kock, *B.* **27**, 3411). Schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, CCl_4 und Eisessig. Zerfällt mit Anilin in β-Naphtol und Thiocarbanilid.

Dibromderivat $C_{21}H_{12}O_2Br_2S$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 150° von 3 g β,β-Dinaphtylthiocarbonat mit 3 ccm Brom und wenig Wasser (E., K., *B.* **27**, 3412). — Mikroskopische Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 171°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol.

* **β-Naphtoxyessigsäure** $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 878*). *Darst.* Man löst 100 g β-Naphtol in 360 g Kalilauge (1 : 2), versetzt mit einer wässerigen Lösung von 95 g Chloressigsäure, verdünnt mit Wasser, zu 2 L. und erhitzt 4 Stunden lang auf dem Wasserbade; darauf fällt man in der Wärme mit 100 ccm Salzsäure (D: 1,19) (Spitzer, *B.* **34**, 3192). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 156°. Mässig löslich in heissem Wasser, leicht in Essigsäure.

m-Tolylester $C_{19}H_{16}O_3 = C_{10}H_7.O.CH_2.CO.O.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus β-Naphtoxyessigsäure, m-Kresol und $POCl_3$ (Bayer & Co., D.R.P. 85490; *Frdl.* **IV**, 1115). — Nädelchen aus Benzin. Schmelzp: 91—92°.

***Amid** $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7.O.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 878*). *B.* Aus β-Naphtolkalium und Chloracetamid (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 108342; *C.* **1900** I, 1177). — Nadeln.

p-Phenetidid $C_{20}H_{19}O_3N = C_{10}H_7.O.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 164—165° Schwer löslich in Alkohol (Lederer, D.R.P. 83538; *Frdl.* **IV**, 1162).

Nitril $C_{12}H_9ON = C_{10}H_7.O.CH_2.CN$. *B.* Aus β-Naphtoxyacetaldoxim (S. 520) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Störmer, Gieseke, *B.* **30**, 1702). — Blättchen. Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-Napht-α-oxypropionsäure $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (Bischoff, *B.* **33**, 1320). — Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 107° bis 108°. Löslich in heissem Wasser, Ligroïn, kaltem Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{15}H_{16}O_3 = C_{13}H_{11}O_3(C_2H_5)$. *B.* Aus β-Naphtolnatrium und α-Brompropionsäureester bei 160° oder in siedendem Alkohol (B., *B.* **33**, 1390). — Rhombische Säulen aus Alkohol.

β-Napht-α-oxybuttersäure $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 126,5° (B., *B.* **33**, 1391). Löslich in organischen Mitteln.

Aethylester $C_{16}H_{18}O_3 = C_{14}H_{13}O_3(C_2H_5)$. Kp_{12}: 200—203° (B., *B.* **33**, 1390).

β-Napht-α-oxyisobuttersäure $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Prismatische Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 123° (B., *B.* **33**, 1391).

Aethylester $C_{16}H_{18}O_3 = C_{14}H_{13}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_6: 195—200° (B., *B.* **33**, 1391).

β-Napht-α-Oxyisovaleriansäure $C_{15}H_{16}O_3 = C_{10}H_7.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Nädelchen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 140° (B., *B.* **33**, 1392).

Aethylester $C_{17}H_{20}O_3 = C_{15}H_{15}O_3(C_2H_5)$. Oel. Kp_{13}: 212° (B., *B.* **33**, 1391).

β-Dinaphtoxyessigsäure $C_{22}H_{16}O_4 = (C_{10}H_7O)_2CH.CO_2H$. *B.* Analog der isomeren α-Dinaphtoxyessigsäure (S. 504) (Auwers, Haymann, *B.* **27**, 2799). — Prismen. Schmelzpunkt: 134°. — $Na.C_{22}H_{15}O_4$.

Camphersäuremono-β-Naphtylester $C_{20}H_{22}O_4 = CO_2H.C_8H_{14}.CO.O.C_{10}H_7$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und β-Naphtolnatrium (Wellcome, D.R.P. 111207; *C.* **1900** II, 550). — Krystalle aus Chloroform und Petroleumäther. Schmelzp.: 121—122° (Schryver, *Soc.* **75**, 666).

* **Chlornaphtol** $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl.OH$ (*S. 878—879*). 1) ****1-Chlornaphtol(2)*** (*S. 878*). *B.* Bei der Einwirkung von HCl auf seinen Methyläther (s. u.) (Autenrieth, *B.* **30**, 2379).

Methyläther $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_6Cl.O.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Chlornaphtol mit Methylchlorid und KOH auf 100° (Davis, *Soc.* **77**, 38). — *Darst.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf β-Naphtolmethyläther (S. 520) (A., *B.* **30**, 2379). — Platten aus Alkohol. Schmelzpunkt: 68°.

Aethyläther $C_{12}H_{11}OCl = C_{10}H_6Cl.O.C_2H_5$. *B.* 2 g Chlornaphtol, 1,3 g Aethylbromid 1 g KOH und 12 g Alkohol werden 3 Stunden auf 100° erhitzt (D., *Soc.* **77**, 40). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 58°.

Bis-1-chlornaphtyl(2)-Phosphorsäure $C_{20}H_{13}O_4Cl_2P = (Cl.C_{10}H_6.O)_2.PO.OH$. Nadeln aus Alkohol + verdünnter Salzsäure. Schmelzp.: 251°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und siedendem Wasser (A., *B.* **30**, 2379).

* **Tris-1-chlornaphtyl(2)-Phosphat** $C_{30}H_{18}O_4Cl_3P = (Cl.C_{10}H_6.O)_3.PO$ (*S. 878, Z. 5 v. u.*). Ziemlich schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser (A., *B.* **30**, 2379).

S. 879, Z. 7 v. u. statt: „718“ lies: „719“.

Bromnaphtol** $C_{10}H_7OBr = C_{10}H_6Br.OH$ (*S. 879—880*). a) ****1-Bromnaphtol(2) (*S. 879—880*). **Methyläther** $C_{11}H_9OBr = C_{10}H_6Br.O.CH_3$. *B.* 4 g Bromnaphtol, 2,7 g

Methyljodid, 1,4 g KOH und 10 g Methylalkohol werden 5 Stunden auf 100° erhitzt (DAVIS, *Soc.* **77**, 38). — Platten aus Petroleumäther. Schmelzp.: 82,5°.

Aethyläther $C_{12}H_{11}OBr = C_{10}H_6Br.O.C_2H_5$. *B.* 1 Mol.-Gew. Brom wird zur Lösung von β-Naphtoläthyläther (S. 520) in Eisessig getropft oder Bromnaphtol mit Aethyljodid und KOH erhitzt (D., *Soc.* **77**, 38). — Platten aus Petroleumäther. Schmelzp.: 66°.

Propyläther $C_{13}H_{13}OBr = C_{10}H_6Br.O.C_3H_7$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 35° bis 36° (D., *Soc.* **77**, 41).

1,1'-Dibromdinaphtyl(2)-Carbonat $C_{21}H_{12}O_3Br_2 = CO_3(C_{10}H_6Br)_2$. *B.* Aus einer alkalischen Lösung von 1-Bromnaphtol(2) und $COCl_2$ (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3056). — Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 188—189°.

b) ***6-Bromnaphtol(2).*** *B.* Durch Digeriren von 1,6-Dibromnaphtol(2) (Hptw. Bd. II, S. 880) mit gesättigter Jodwasserstoffsäure bei einer 65° nicht übersteigenden Temperatur (ARMSTRONG, DAVIS, *C.* **1897** I, 238). — Nadeln. Schmelzp.: 127°. Das Acetat schmilzt bei 103°.

Methyläther $C_{11}H_9OBr = C_{10}H_6Br.O.CH_3$. *B.* 5 g Bromnaphtol werden mit 5 g Methylalkohol 10 Stunden lang auf 100° erhitzt (D., *Soc.* **77**, 37). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol und Chloroform.

Aethyläther $C_{12}H_{11}OBr = C_{10}H_6Br.O.C_2H_5$. *B.* 5 g Bromnaphtol, 5 g Alkohol und 2 g H_2SO_4 werden 6 Stunden lang auf 100° erhitzt (D., *Soc.* **77**, 39). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 80°.

Propyläther $C_{13}H_{13}OBr = C_{10}H_6Br.O.C_3H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Bromnaphtol mit Propyljodid und alkoholischer Kalilauge (D., *Soc.* **77**, 40). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 63,5°.

6,6'-Dibromdinaphtyl(2)-Aether $C_{20}H_{12}OBr_2 = (C_{10}H_6Br)_2O$. *B.* 2 g Bromnaphtol werden mit 30 g 50%iger Schwefelsäure 12 Stunden lang gekocht (D., *Soc.* **77**, 39). — Platten aus Eisessig. Schmelzp.: 170—171°.

1,6-Dibromnaphtol(2)-Methyläther $C_{11}H_8OBr_2 = C_{10}H_5Br_2.O.CH_3$. *B.* 5 g 1,6-Dibromnaphtol(2) (Hptw. Bd. II, S. 880), 2,5 g Methyljodid, 1,4 g KOH und 12 g Methylalkohol werden 6 Stunden auf 100° erhitzt (DAVIS, *Soc.* **77**, 38). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 100°.

Aethyläther $C_{12}H_{10}OBr_2 = C_{10}H_5Br_2.O.C_2H_5$. *B.* 2 Mol.-Gew. Brom werden zu β-Naphtoläthyläther (S. 520) in Eisessiglösung zugetropft, worauf man auf 100° erhitzt (D., *Soc.* **77**, 40). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 94°.

Propyläther $C_{13}H_{12}OBr_2 = C_{10}H_5Br_2.O.C_3H_7$. Hellgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 78° (D., *Soc.* **77**, 41).

x,x'-Dibromdinaphtyl(2)-Thiocarbonat *s. S. 522, Z. 1 v. o.*

S. 880, Z. 17 v. o. statt: „184°" lies: „189—190°".

1-Chlor-6-Bromnaphtol(2)-Methyläther $C_{11}H_8OClBr = C_{10}H_5ClBr.O.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorbromnaphtol (Hptw. Bd. II, S. 880) mit Methyljodid und KOH (DAVIS, *Soc.* **77**, 38). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 92,5°.

Aethyläther $C_{12}H_{10}OClBr = C_{10}H_5ClBr.O.C_2H_5$. Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 77,5° (D., *Soc.* **77**, 40).

Propyläther $C_{13}H_{12}OClBr = C_{10}H_5ClBr.O.C_3H_7$. Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 60,5° (D., *Soc.* **77**, 41).

1,1'-Dijoddinaphtyl(2)-Carbonat $C_{21}H_{12}O_3J_2 = CO_3(C_{10}H_6J)_2$. *B.* Aus 1-Jodnaphtol(2) (Hptw. Bd. II, S. 880), gelöst in Natron, und $COCl_2$ (REVERDIN, KAUFFMANN, *B.* **28**, 3057). — Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 188—189°.

***1-Nitrosonaphtol(2), Nitroso-β-Naphtol, β-Naphtochinonoxim** $C_{10}H_7O_2N = C_{10}H_6(NO).OH = O:C_{10}H_6:N.OH$ (*S. 880—881*). *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylen-Di-β-naphtol (MÖHLAU, STROHBACH, *B.* **33**, 806). — *Darst.* {Man versetzt ... β-Naphtol .... $ZnCl_2$ .... $NaNO_2$ .... (HENRIQUES, ILINSKI, *B.* **18**, 705}; vgl. auch KÖHLER, D.R.P. 25469; *Frdl.* **I**, 335). Man versetzt eine Lösung von 50 g β-Naphtol in 14 g NaOH und 500 ccm Wasser mit 25 g $NaNO_2$, gelöst in 1 L. Wasser, setzt 500 g Eis hinzu und giesst allmählich in 700 ccm Schwefelsäure (von 10%) ein (LAGODZINSKI, HARDIN, *B* **27**, 3075). Molekulare Verbrennungswärme bei const. Druck: 1169,7 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 517). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 727. Mit Phenylhydrazin + Benzol entsteht Aminonaphtol (S. 525) (PLANCHER, *G.* **25** II, 392). Nitroso-β-Naphtol bildet beim Eintragen in eine conc. Lösung von Natriumbisulfit eine sich in grauen Krystallen ausscheidende Bisulfitverbindung (Natriumsalz), welche sich in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen zu beizenfärbenden Azofarbstoffen vereinigt (DAHL & Co., D.R.P. 79583; *Frdl.* **IV**, 802; D.R.P. 95758; *C.* **1898** I, 870). Verwendung

des Nitroso-β-Naphtols zum Färben von Baumwolle: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 66786; *Frdl.* **III**, 807.

Chloral-Nitroso-β-Naphtol $C_{12}H_8O_3NCl_3 = CCl_3.CH(OH).O.N:C_{10}H_6O$. Schmelzp.: ca. 100° (v. HEYDEN Nachflg., D.R.P. 66877; *Frdl.* **III**, 994).

* **Methyläther des 1-Nitrosonaphtols(2)** $C_{11}H_9O_2N = C_{10}H_6NO_2(CH_3)$ (*S. 881*). Zerfällt beim Behandeln mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in Methylalkohol und Aminonaphtol (S. 525) (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **18**, 572).

* **Nitronaphtol** $C_{10}H_7O_3N = C_{10}H_6(NO_2).OH$ (*S. 882—883*). a) ***1-Nitronaphtol(2)*** (*S. 882*). * **Aethyläther** $C_{12}H_{11}O_3N = C_{10}H_6(NO_2).O.C_2H_5$ (*S. 882*). Giebt bei der Elektrolyse in Gegenwart von fixen Alkalien 1-Aminonaphtol(2)-Aethyläther (S. 525), in Gegenwart von Ammoniumacetat α-Azoxy-β-Naphtyläthyläther (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 340).

Nitronaphtoxyaceton $C_{13}H_{11}O_4N = NO_2.C_{10}H_6.O.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 10 g α-Nitro-β-Naphtolkalium mit je 20 g Chloraceton und Aceton auf 100° (STÖRMER, FRANKE, *B.* **31**, 759). — Gelbliche, derbe Nadeln. Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Eisessig. Wird von Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung in Methylnaphtomorpholin (S. 525) übergeführt. — Bisulfitverbindung. Schüppchen. Wird durch Wasser zerlegt.

Oxim $C_{13}H_{12}O_4N_2 = NO_2.C_{10}H_6.O.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Schmelzp.: 158° (ST., F.).

Semicarbazon $C_{14}H_{14}O_4N_4 = NO_2.C_{10}H_6.O.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$. Gelblichweisse Nadeln. Schmelzp.: 208° (ST., F., *B.* **31**, 759).

1-Nitronaphtoxyessigsäure(2) $C_{12}H_9O_5N = NO_2.C_{10}H_6.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Man löst 80 g β-Naphtoxyessigsäure (S. 522) in 250 ccm Eisessig und vermischt unterhalb 50° mit 120 ccm Salpetersäure von 41° Bé. (SPITZER, *B.* **34**, 3195; vgl. auch Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 58614; *Frdl.* **III**, 438). — Gelbe Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 192°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Aether und Benzol, sehr leicht in heissem Alkohol. Durch Reduction mit $SnCl_2 + HCl$ entsteht das Anhydrid der 1-Aminonaphtoxyessigsäure(2) (S. 525). — $Na.C_{12}O_8O_5N + H_2O$. — $K.C_{12}H_8O_5N + \frac{1}{2}H_2O$.

Aethylester $C_{14}H_{13}O_5N = NO_2.C_{10}H_6.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt: 100° (SP., *B.* **34**, 3195).

Chlorid $C_{12}H_8O_4NCl = NO_2.C_{10}H_6.O.CH_2.COCl$. Gelbe, quadratische Plättchen. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn (SP., *B.* **34**, 3196).

Amid $C_{12}H_{10}O_4N_2 = NO_2.C_{10}H_6.O.CH_2.CO.NH_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (SP., *B.* **34**, 3196).

Anilid $C_{18}H_{14}O_4N_2 = NO_2.C_{10}H_6.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in heissem Alkohol (SP., *B.* **34**, 3196).

* **Dinitronaphtol** $C_{10}H_6O_5N_2 = C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$ (*S. 883*). a) ***1,6-Dinitronaphtol(2)*** (*S. 883, Z. 26 v. o.*). *Darst.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine gekühlte ätherische β-Naphtollösung (SCHMIDT, *B.* **33**, 3246). — Geht beim 5—8-stdg. Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150—160° in 1,6-Dinitro-β-Naphtylamin über (KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2418).

Trinitro-β-Naphtoxyessigsäure $C_{12}H_7O_9N_3 = (NO_2)_3C_{10}H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Nitriren der 1-Nitronaphtoxyessigsäure(2) (s. o.) in schwefelsaurer Lösung (SPITZER, *B.* **34**, 3197). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 239—240°. Leicht löslich in Alkohol, heissem Eisessig und heissem Wasser. — $NH_4.C_{12}H_6O_9N_3$. Gelbe Nadeln. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nadeln.

Aethylester $C_{14}H_{11}O_9N_3 = C_{12}H_6N_3O_9(C_2H_5)$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 227° bis 228° (SP.).

Chlorid $C_{12}H_6O_8N_3Cl$. Schwach gelbe Platten. Schmelzp.: 159—160° (SP.).

Amid $C_{12}H_8O_8N_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 221—222° (SP.).

Anilid $C_{18}H_{12}O_8N_4$. Gelbe Blättchen und Nadeln. Schmelzp.: 232—233° (SP.).

7,8-Dinitrosodinitro-β-Naphtol $C_{10}H_4O_7N_4 = C_{10}H_3(NO)_2(NO_2)_2(OH)$. *B.* Bei Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,4) auf in Eisessig suspendirtes 7-Oxy-β-Naphtochinondioxim in der Kälte (NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 1122). — Gelbe, verästelte Nadeln. Schmelzpunkt: 196°. — $K.C_{10}H_3O_7N_4 + H_2O$. Rothe Nädelchen. Ziemlich löslich in Wasser.

7,8-Dinitrosotrinitro-β-Naphtol $C_{10}H_3O_9N_5 = C_{10}H_2(NO)_2(NO_2)_3(OH)$. *B.* Beim Erwärmen von in Eisessig suspendirtem 7-Oxy-β-Naphtochinondioxim mit Salpetersäure (D: 1,4) (N., K., *B.* **30**, 1120). — Gelbe, glänzende, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 208° (verpufft bei etwas höherer Temperatur). — $K.C_{10}H_2O_9N_5$. Orangegelbe Blättchen. Explodirt bei ca. 260° mit grosser Heftigkeit. Sehr wenig löslich in Wasser.

Aethyläther $C_{12}H_7O_9N_5 = C_{10}H_2(NO)_2(NO_2)_3.(O.C_2H_5)$. *B.* Aus dem Silbersalz des 7,8-Dinitrosotrinitro-β-Naphtols und Aethyljodid (N., K., *B.* **30**, 1121). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 167°. Löslich in Benzol.

Aminonaphtol** $C_{10}H_9ON = C_{10}H_6(NH_2).OH$ (*S. 884—886*). a) ****1-Aminonaphtol(2) (*S. 884—885*). *Darst.* Man combinirt p-Diazobenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1534) mit β-Naphtol und reducirt direct — ohne vorherige Abscheidung des Farbstoffs — mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 55). Zur {Darstellung aus Orange II} vgl. ferner: PAUL, *Z. Ang.* **1897**, 24. — Verwendung zur Darstellung von Indophenolen und Thiazinfarbstoffen: Bad. Anilin- und Sodaf., D.R.P. 96690; *C.* **1898** II, 318. Verwendung für Oxazinfarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 77120, 80744; *Frdl.* **III**, 394; **IV**, 485. Verwendung für beizenfärbende Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 77256, 79103; *Frdl.* **IV**, 800. Verwendung von Sulfonsäuren der Aether zur Darstellung von Azofarbstoffen: CASSELLA & Co., D.R.P. 58306, 65077; *Frdl.* **III**, 546, 548.

*S. 885, Z. 5—7 v. o. Der Satz: „Der Methyläther zerfällt .... Goldschmidt, Schmidt, B. **18**, 572" ist zu streichen.*

***Aethyläther** $C_{12}H_{13}ON = NH_2.C_{10}H_6.O.C_2H_5$ (*S. 885*). Verwendung für Azofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 82702; *Frdl.* **IV**, 875. — $C_{12}H_{13}ON.HCl$ (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 340). Mit $FeCl_3$ in wässeriger Lösung entsteht intensive Blaufärbung.

2-Methylnaphtomorpholin $C_{13}H_{13}ON$ = [Naphthalinring mit —NH.CH.CH$_3$ und .O—CH$_2$]. *B.* Beim mehrstündigen Kochen von α-Nitro-β-Naphtoxyaceton (S. 524) mit Sn + rauchender Salzsäure in alkoholischer Lösung (STÖRMER, FRANKE, *B.* **31**, 759). — Dicke Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 95,5°. Färbt sich an der Luft allmählich violett bis braun. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{13}H_{13}ON.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 229°. Wird vom Wasser zerlegt. Die wässerige Lösung wird von $FeCl_3$ tiefblau, dann grün und zuletzt gelb gefärbt. — $(C_{13}H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Braungelbe Krystalle. Schmelzp.: 237°. Sehr zersetzlich.

Nitrosamin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_{13}H_{12}ON(NO)$. *B.* Durch Zufügen der berechneten Menge Isoamylnitrit (Spl. Bd. I, S. 119) zu der mit wenig Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Methylnaphtomorpholins (ST., F., *B.* **31**, 760). — Citronengelbe Flocken aus Alkohol. Färbt sich bei 150° gelbbraun, sintert bei 160—165° und schmilzt unter Tiefbraunfärbung bei 190—195°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Aether, fast unlöslich in Petroleumäther.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}O_2N = C_{13}H_{12}ON(CO.CH_3)$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 124° (ST., F., *B.* **31**, 760).

Carbanilsäure-Derivat $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.N.C_{13}H_{12}O$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 180° (ST., F., *B.* **31**, 760).

Aminonaphtoxyessigsäure $C_{12}H_{11}O_3N = NH_2.C_{10}H_6.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Lösen des Anhydrids (s. u.) in Alkalien und vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure (Bad. Anilin- und Sodaf., D.R.P., 58614; *Frdl.* **III**, 438). — Flocken, die leicht in das Anhydrid übergehen. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A.- u. S., D.R.P. 58868; *Frdl.* **III**, 543; BAYER & Co., D.R.P. 75356, 75357; *Frdl.* **III**, 570, 574. — Natriumsalz. Nädelchen.

Anhydrid $C_{12}H_9O_2N = C_{10}H_6<^{NH.CO}_{O-CH_2}$. *B.* Durch Reduction von 1-Nitronaphtoxyessigsäure(2) (S. 524) mit Zinnchlorür und Salzsäure (SPITZER, *B.* **34**, 3199; vgl. B. A. u. S., D.R.P. 58614; *Frdl.* **III**, 438). Durch Kochen von 1-Acetaminonaphtoxyessigsäure(2) (s. u.) mit Kalilauge (SP.). — Nadeln. Schmelzp.: 217°. Leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol. Beim Erwärmen mit Kalilauge bildet sich ein in Nädelchen krystallisirendes Kaliumsalz, das durch Wasser oder Alkohol zerlegt wird.

1-Acetaminonaphtoxyessigsäure(2) $C_{14}H_{13}O_4N = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Acetaminonaphtol(2) (Hptw. Bd. II, S. 885) mit Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) und Kalilauge (SP., *B.* **34**, 3201). — Krystalle. Schmelzp.: 234—235°. Schwer löslich in Alkohol. Liefert beim Kochen mit Kalilauge das Anhydrid der 1-Aminonaphtoxyessigsäure(2) (s. o.).

Aethylester $C_{16}H_{17}O_4N = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 128° (SP.).

b) ****3-Aminonaphtol(2)*** (*S. 885*). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: BAYER & Co., D.R.P. 99468; *C.* **1899** I, 156.

c) * ***7-Aminonaphtol(2)*** (*S. 885—886*). *B.* Beim Verschmelzen von 2-naphtylamin-7-sulfonsaurem Natrium (S. 344) mit Aetznatron bei 260—300° (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 47816; *Frdl.* **II**, 278). — Nädelchen aus Alkohol. Sublimirt bei 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Verwendung für Azo-

farbstoffe: B. & Co., D.R.P. 79166; *Frdl.* **IV**, 751; CASSELLA & Co., D.R.P. 71329; *Frdl.* **III**, 550; D.R.P. 78875; *Frdl.* **IV**, 803.

Oxynaphtyl-Trimethylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{17}O_2N = OH.C_{10}H_6\ N(CH_3)_3.OH$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht aus 7-Aminonaphtol(2) und CH_3Cl bei 110° (GEIGY & Co., D.R.P. 90310; *Frdl.* **IV**, 816). Liefert durch Umsetzung mit den Disazoderivaten von Aminoazokörpern basische, zum Färben von Halbwolle geeignete Diazofarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 97244; *C.* **1898** II, 589. — Chlorhydrat. Farblose Blätter. Wird durch Soda nicht gefällt. Verwendung als Azocomponente: G. & Co.

*7-Phenylaminonaphtol(2) $C_{16}H_{13}ON = OH.C_{10}H_6.NH\ C_6H_5$ (*S. 885—886*). {*B.* .... (HEPP ...., CLAUSIUS ....}; D.R.P. 60103; *Frdl.* **III**, 517).

7-Acetaminonaphtol(2) $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3.CO.NH.C_{10}H_6.OH$. Blättchen aus Alkohol oder Wasser. Schmelzp.: 220° (KEHRMANN, WOLFF, *B.* **33**, 1538).

d) ****8-Aminonaphtol(2)*** (*S. 886*). *B.* Beim Erhitzen von 1-Naphtylaminsulfonsäure(7) (S. 343) mit NaOH auf 255° (FRIEDLÄNDER, ZINBERG, *B.* **29**, 41; CASSELLA & Co., D.R.P. 69458; *Frdl.* **III**, 476). — Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich etwas oberhalb 200°. Sublimirbar. Leicht löslich in heissem Wasser, sehr wenig in Benzol. Wird durch wenig $FeCl_3$ grünblau gefärbt. Die Salzlösungen fluoresciren violettblau. Verwendung für Azofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 78875, 84610, 86848; *Frdl.* **IV**, 697, 803, 867. — Das Acetylderivat schmilzt bei 165°.

f) ***4-Aminonaphtol(2).*** *B.* Beim Erhitzen auf 255° von 1 Thl. 1-Naphtylaminsulfonsäure(3) (S. 343) mit 4 Thln. KOH (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1952). — Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei 185°. Kaum löslich in Benzol und Chloroform.

4-Acetaminonaphtol(2) $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3.CO.NH.C_{10}H_6.OH$. Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 179° (F.). Verwendung für Oxazinfarbstoffe durch Condensation mit Nitrosoverbindungen: BAYER & Co., D.R.P. 77802; *Frdl.* **IV**, 481.

g) ***5-Aminonaphtol(2).*** *B.* Aus 5-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(8) (S. 533) und Natriumamalgam, unter mehrstündigem Durchleiten von CO_2 (F., KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1979). Bei der Reduction von 5-Nitronaphtol(2) (Hptw. Bd. II, S. 883) mit Sn + HCl (F., SZGEMANSKI, *B.* **25**, 2079). — Nadeln. Verwendung für Azofarbstoffe: CASSELLA & Co., D.R.P. 78875, 86848; *Frdl.* **IV**, 697, 803.

5-Acetaminonaphtol(2) $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3.CO.NH.C_{10}H_6.OH$. *B.* Durch Uebergiessen von 5-Aminonaphtol(2) mit Acetanhydrid (KEHRMANN, DENK, *B.* **33**, 3296). — Grauweisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 213—214°. Gut löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser.

*Diaminonaphtol $C_{10}H_{10}ON_2 = HO.C_{10}H_5(NH_2)_2$ (*S. 886*). a) ****1,6-Diaminonaphtol(2)*** (*S. 886, Z. 20—21 v. o.*). 1,6-Bisacetaminonaphtol(2) $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_5(OH)(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von kalter, verdünnter Natronlauge bis zur Lösung auf das durch Kochen von salzsaurem 1,6-Diaminonaphtol(2) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende Triacetylproduct (KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2413). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 235°. Fast unlöslich in Wasser, gut löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

b) ***1,4-Diaminonaphtol(2).*** *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von α- oder β-Oxynaphtochinonimidoxim (Hptw. Bd. III, S. 382), suspendirt in Alkohol, mit $SnCl_2$ und HCl (K., HERTZ, *B.* **29**, 1417). — Das Hydrochlorid oxydirt sich in wässeriger Lösung schon an der Luft zu 2-Oxy-1,4-Naphtochinondiimid (Hptw. Bd. III, S. 382). — $C_{10}H_{10}ON_2.2HCl$. Nadeln aus verdünnter Salzsäure.

1,4-Bisacetaminonaphtol(2) $C_{14}H_{14}O_3N_2 = OH.C_{10}H_5(NH.C_2H_3O)_2$. Körner aus Eisessig. Schmelzp.: 250—260° unter Zersetzung (K., H.).

c) ***1,5-Diaminonaphtol(2).*** 5-Acetamino-1-Aminonaphtol(2) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = (CH_3.CO.NH)(NH_2)C_{10}H_5.OH$. *B.* Durch Reduction von mit Wasser verriebenem 5-Acetamino-1,2-Naphtochinonoxim(1) (S. 527) mit $SnCl_2$ in 20%iger Salzsäure unter Kühlung (K., DENK, *B.* **33**, 3297). — Zinndoppelsalz. Hellgraue Nadeln.

d) ***1,7-Diaminonaphtol(2).*** *B.* Durch Reduction des 7-Acetamino-1,2-Naphtochinonoxims(1) (S. 527) mit $SnCl_2$ + HCl, neben der 7-Acetylverbindung (K., WOLFF, *B.* **33**, 1540). — Chlorhydrat. Nadeln.

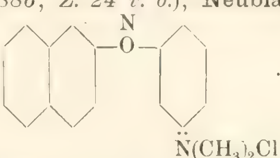
7-Acetamino-1-Aminonaphtol(2) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = (CH_3.CO.NH)(NH_2)C_{10}H_5.OH$. *B.* Durch Reduction des 7-Acetamino-1,2-Naphtochinonoxims(1) (S. 527) mit $SnCl_2$ + HCl, neben 1,7-Diaminonaphtol(2) (K., W., *B.* **33**, 1539). — $SnCl_2$-Doppelsalz. Mikroskopische Nadeln.

1,7-Bisacetaminonaphtol(2) $C_{14}H_{14}O_3N_2 = (CH_3.CO.NH)_2C_{10}H_5.OH$. *B.* Durch Lösen des beim Erwärmen des 1,7-Diaminonaphtol(2)-Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entstehenden Triacetylproducts in kalter verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure (K., W., *B.* **33**, 1540). — Nädelchen. Schmelzp.: 226°. Ziemlich löslich in Alkohol, Essigsäure und heissem Wasser.

e) ***7,8-Diaminonaphtol(2)*** —$C_{10}H_{10}ON_2.2HCl$. *B.* Bei der Reduction von 7-Oxy-β-Naphtochinondioxim (Spl. zu Bd. III, S. 396) mit $SnCl_2$ + HCl (NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 1124).

Triacetylverbindung $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_{10}H_5(NH.CO.CH_3)_2.O.CO.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 7,8-Diaminonaphtol(2) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (N., K., *B.* **30**, 1124). — Schmelzp.: 244—245°.

***β*-Naphtolviolett, Meldolablau** (*S. 886, Z. 24 v. o.*), **Neublau R, Dimethyl-phenonaphtoxazimchlorid. Constitution:**



. *Die Formel des Chlorhydrats ist nicht — wie im Hptw. angegeben —* $C_{18}H_{16}N_2O.HCl$, *sondern* $C_{18}H_{15}ON_2Cl$. Vgl. über den Farbstoff: NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1745; WITT, *B.* **23**, 2274. — Technische Darstellung s.: *Frdl.* **II**, 158. Durch Einwirkung von Anilin entsteht Anilino-Dimethyl-phenonaphtoxazimchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1209, Z. 16 v. o.) (N., BOSSI, *B.* **25**, 2998). Ueber die bei der Einwirkung von Aminen in Gegenwart von Oxydationsmitteln entstehenden Farbstoffe vgl.: CASSELLA & Co., D.R.P. 54658, 56722; *Frdl.* **III**, 373, 374. Ueber die Einwirkung von NH_3 in Gegenwart von Oxydationsmitteln vgl.: BAYER & Co., D.R.P. 59084; *Frdl.* **III**, 376. Durch Einwirkung von Alkali entsteht Cyanamin (Hptw. Bd. III, S. 676).

1,3-Dichlor-4-Anilinonaphtol(2) *s. αβ-Dichlor-β-Oxy-α-Naphtylphenylamin, Hptw. Bd. III, S. 171, Z. 9 v. u. und Spl. dazu.*

4-Amino-1-Nitrosonaphtol(2) *s. Oxynaphtochinonimidoxim, Hptw. Bd. III, S. 382 und Spl. dazu.*

5-Acetamino-1-Nitrosonaphtol(2), 5-Acetamino-1,2-Naphtochinonoxim(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = (CH_3.CO.NH)C_{10}H_5(:O)(:N.OH)$. *B.* Durch Zufügen verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung von 5 g 5-Acetaminonaphtol(2)-Natrium (S. 526) und $1^1/_4$ der theoretischen Menge Natriumnitrit in 200 ccm Wasser, Lösen des ausfallenden Products durch Zutropfen von Natronlauge, erneutes Ansäuern und längeres Stehenlassen der Mischung (KEHRMANN, DENK, *B.* **33**, 3297). — Gelbe oder rothe Nadeln aus Wasser. Das Natriumsalz ist hellgrün gefärbt.

7-Acetamino-1-Nitrosonaphtol(2), 7-Acetamino-1,2-Naphtochinonoxim(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = CH_3.CO.NH.C_{10}H_5(:O)(:N.OH)$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 7-Acetaminonaphtol(2) (S. 526) (K., WOLFF, *B.* **33**, 1538). — Gelbrothe Blätter aus Benzol. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Essigsäure. Lösung in conc. Schwefelsäure orangeroth, in verdünntem Alkali grünlich-gelb. Aus der alkalischen Lösung fällen verdünnte Säuren eine dunkelrothe, krystallinische Modification, welche sich langsam beim Stehen, rasch beim Aufkochen der Flüssigkeit in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver verwandelt. Zersetzt sich bei ca. 220°, ohne zu schmelzen.

Anhydrid der 1-Amino-4-Nitronaphtoxyessigsäure(2) $C_{12}H_8O_4N_2 = NO_2.C_{10}H_5{<}^{NH.CO}_{O-CH_2}$. *B.* Aus dem Anhydrid der 1-Aminonaphtoxyessigsäure(2) (S. 525) in essigsaurer Lösung durch Einwirkung von HNO_3 oder von $NaNO_2$ (SPITZER, *B.* **34**, 3202). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: ca. 290°. Löslich in Eisessig, sonst schwer löslich. — $Na_2.C_{12}H_6O_4N_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Wird durch verdünnte Salzsäure in ein saures Natriumsalz verwandelt. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht das freie Anhydrid. — $K.C_{12}H_7O_4N_2 + 1^1/_2H_2O$. Rothgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

*β-Naphtol und Aldehyde (*S. 886*). **β-Naphtolformal** *s. S. 520.*
Condensationsproduct mit Isovaleraldehyd + Ammoniak *s. S. 520, Z. 3 v. u.*
β-Naphtylglykosid *s. S. 521.*

***β*-Thionaphtol, *β*-Naphtylmercaptan** $C_{10}H_8S = C_{10}H_7.SH$ (*S. 886*). *Darst.*: BOURGEOIS, *R.* **18**, 441. $Kp_{10,3}$: 146,3°. Kp_{21}: 162,7°. Kp_{100}: 210,5°. Kp: 288° (unter Zersetzung). Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

***Methyl-*β*-Naphtylsulfon** $C_{11}H_{10}O_2S = C_{10}H_7.SO_2.CH_3$ (*S. 886*). Sehr kleine, nicht messbare, vielleicht monokline Krystalle (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **28**, 196).

Propylnaphtylsulfon $C_{13}H_{14}O_2S = C_{10}H_7.SO_2.C_3H_7$. a) ***Normalpropylnaphtylsulfon.*** *B.* Aus dem Natriumsalz der β-Naphtylsulfonnormalbuttersäure (S. 530) bei 110° (TRÖGER, UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 335). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Löslich in Alkohol.

βγ-Dichlorpropylnaphtylsulfon $C_{13}H_{12}O_2Cl_2S = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$. Krystalle. Schmelzp.: 104—105°. Schwer löslich in kaltem Aether, fast unlöslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht löslich in Essigester (T., HINZE, *J. pr.* [2] **55**, 206).

β-Brompropyl-β-Naphtylsulfon $C_{13}H_{13}O_2BrS = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Allyl-β-Naphtylsulfon (S. 529) und Eisessig-HBr bei 120° (T., ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 489). — Krystallkörner aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht β-Oxypropyl-βNaphtylsulfon (s. u.). Alkoholisches Kali spaltet in HBr und Allylnaphtylsulfon.

βγ-Dibrompropyl-β-Naphtylsulfon $C_{13}H_{12}O_2Br_2S = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Allylnaphtylsulfon (S. 529), gelöst in Eisessig bei 50°, und Brom (T., A., *J. pr.* [2] **53**, 487). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 135° entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{12}O_3S$ (Krystalle; Schmelzp.: 167°; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether). Beim Kochen mit benzolsulfinsaurem (S. 66) Alkali (+ Alkohol) entsteht β-Phenylsulfonpropyl-β-Naphtylsulfon (s. u.).

β-Jodpropyl-β-Naphtylsulfon $C_{13}H_{13}O_2JS = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CHJ.CH_3$. *B.* Analog dem β-Brompropyl-β-Naphtylsulfon (s. o.) (T., A.). — Körner aus Alkohol. Schmelzp.: 106°. Unlöslich in Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol.

β-Oxypropyl-β-Naphtylsulfon $C_{13}H_{14}O_3S = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Allyl-β-Naphtylsulfon (S. 529) oder β-Brompropyl-β-Naphtylsulfon (s. o.) mit Wasser auf 150° (T., A., *J. pr.* [2] **53**, 486). — Körner aus Holzgeist. Schmelzpunkt: 137°.

Naphtylsulfonaceton $C_{13}H_{12}O_3S = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus naphtalinsulfinsaurem (S. 101) Salz und Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) in wässerig-alkoholischer Lösung (T., BOLM, *J. pr.* [2] **55**, 399). — Blättchen aus verdünntem Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 130°. Löslich in den gewöhnlichen Mitteln und in heissem, nicht in kaltem Wasser. Geht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Thiophenol die normalen Ketoreactionen ein. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ und mit HCN. $KMnO_4$ oxydirt zu Essigsäure, CO_2 und β-Naphtalinsulfonsäure (S. 101).

Imid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.C(:NH).CH_3$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die alkoholische Lösung des Naphtylsulfonacetons (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 402). — Blättchen. Schmelzp.: 124°.

Oxim $C_{13}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.C(:NOH).CH_3$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 172° (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 400).

Naphtylsulfonmonobromaceton $C_{13}H_{11}O_3BrS = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CO.CH_2Br$. *B.* Aus Naphtylsulfonaceton durch vorsichtiges Bromiren in Eisessig (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 404). — Weisses Krystallpulver aus Eisessig. Schmelzp.: 130—132°. Sehr leicht löslich in Essigester, Benzol, Eisessig, Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Aether und Wasser.

Naphtylsulfondibromaceton $C_{13}H_{10}O_3Br_2S = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CO.CHBr_2$. *B.* Aus Naphtylsulfonaceton durch 4 At.-Gew. Brom in Eisessig (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 405). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 155—157°.

β-Phenylsulfonpropyl-β-Naphtylsulfon $C_{19}H_{18}O_4S_2 = CH_3.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.SO_2.C_{10}H_7$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von β,γ-Dibrompropylnaphtylsulfon (s. o.) mit benzolsulfinsaurem (S. 66) Alkali und Alkohol, unter Zusetzen von etwas Alkali (T., ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 498). — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 123°.

β-Naphtylsulfon-Phenylthioaceton $C_{19}H_{16}O_3S_2 = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CO.CH_2.S.C_6H_5$. *B.* Aus Naphtylsulfonmonobromaceton (s. o.) und Thiophenolnatrium (S. 467—468) in alkoholischer Lösung bei 100° (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 413). — Gelblich weisse Blätter aus Ligroïn. Schmelzp.: 141°. Löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser. Liefert mit $KMnO_4$ β-Naphtylsulfon-Phenylsulfonaceton (s. u.).

Naphtylsulfon-Phenylsulfonaceton $C_{19}H_{16}O_5S_2 = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus β-Naphtylsulfonmonobromaceton (s. o.) und benzolsulfinsaurem (S. 66) Salz (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 411). Durch Oxydation von β-Naphtylsulfon-Phenylthioaceton (s. o.) (T., B.). — Weisse Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser. Reagirt nicht mit $NaHSO_3$, HCN, Thiophenol, mit Phenylhydrazin erst beim Erhitzen unter Druck.

Oxim $C_{19}H_{17}O_5NS_2 = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.C(:NOH).CH_2.SO_2.C_6H_5$. Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 167° (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 412).

β-Naphtylsulfon-p-Tolylsulfonaceton $C_{20}H_{18}O_5S_2 = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CO.CH_2.SO_2.C_7H_7$. *B.* Aus Naphtylsulfonmonobromaceton (s. o.) und p-toluolsulfinsaurem (S. 67) Salz (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 409). — Krystallmehl aus Alkohol. Schmelzp.: 185°.

Imid $C_{20}H_{19}O_4NS_2 = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.C(:NH).CH_2.SO_2.C_7H_7$. *B.* Aus der alkoholischen Lösung des entsprechenden Sulfonacetons (s. o.) durch NH_3-Gas (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 411). — Feines Krystallmehl aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 126°.

Oxim $C_{20}H_{19}O_5NS_2 = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.C(:NOH).CH_2.SO_2.C_7H_7$. Mikroskopische, kleine Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 158° (T., B.).

Naphtylsulfonacetonphenylmercaptol $C_{25}H_{22}O_2S_3 = CH_3.C(S.C_6H_5)_2.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphtylsulfonaceton (S. 528) und Thiophenol (S. 467) bei Gegenwart von $SnCl_2$ und Salzsäuregas (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 401). — Weisse Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 100°. Sehr leicht löslich in den üblichen Mitteln, unlöslich in Wasser.

Naphtylsulfonpropylensulfid $C_{13}H_{12}O_2S_2 = C_{10}H_7.SO_2.C_3H_5S$. *B.* Aus β-γ-Dibrompropyl-β-Naphtylsulfon (S. 528) und Kaliumsulfid (T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 464). — Gelber, amorpher Körper.

Naphtylsulfonpropylendithioglykol $C_{13}H_{14}O_2S_3 = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CH(SH).CH_2.SH$. *B.* Aus β,γ-Dibrompropyl-β-Naphtylsulfon (S. 528) und Kaliumsulfhydrat (T., HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 465). — Weisser, amorpher Körper.

Naphtylsulfonpropylendithioglykoldiisoamyläther $C_{23}H_{34}O_2S_3 = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CH(S.C_5H_{11}).CH_2.S.C_5H_{11}$. *B.* Aus dem β,γ-Dibrompropyl-β-Naphtylsulfon (S. 528) und Natriumisoamylmercaptid (Hptw. Bd. I, S. 350) (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 465). — Dickflüssiges, röthlichgelbes Oel.

Naphtylsulfonpropylenbisamylsulfon $C_{23}H_{34}O_6S_3 = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CH(SO_2.C_5H_{11}).CH_2.SO_2.C_5H_{11}$. *B.* Durch Oxydation des Naphtylsulfonpropylendithioglykoldiisoamyläthers (s. o.) mit Permanganat (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 466). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 136°.

b) ***Isopropyl-β-Naphtylsulfon.*** *B.* Aus dem Natriumsalz der β-Naphtylsulfonisobuttersäure (S. 530) durch Erhitzen mit Kali auf 70° (T., UHDE, *J. pr.* [2] **59**, 337). — Krystalle. Schmelzp.: 73°. Löslich in Alkohol und Aether.

Allyl-β-Naphtylsulfon $C_{13}H_{12}O_2S = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von β-naphtalinsulfinsaurem (S. 101) Alkali mit Allylbromid (Spl. Bd. I, S. 50) (T., ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 484). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 95°. Durch alkoholisches Kali wird kein Allylalkohol abgespalten. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht β-Oxypropyl-β-Naphtylsulfon (S. 528). Wird von Zn + HCl nicht verändert. Verbindet sich schwer mit HBr und HJ.

* **Phenylnaphtylsulfid** $C_{16}H_{12}S = C_{10}H_7.S.C_6H_5$ (*S. 887*). *B.* {... (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* **23**, 3048}; B., *B.* **28**, 2327). — Schmelzp.: 51,8°. Kp_{11}: 226° (corr.).

* **Tolylnaphtylsulfid** $C_{17}H_{14}S = C_{10}H_7.S.C_6H_4.CH_3$ (*S. 887*). a) * ***o-Tolylderivat*** (*S. 887*). Kp_{11}: 229,5° (corr.). $D^{15}{}_4$: 1,1420 (B., *B.* **28**, 2328).

b) * ***m-Tolylderivat*** (*S. 887*). Kp_{11}: 235° (corr.) (B.).

Xylylnaphtylsulfid $C_{18}H_{16}S = C_{10}H_7.S.C_6H_3(CH_3)_2$. a) ***o-Xylylderivat.*** Warzen aus Alkohol. Schmelzp.: 68°. Kp_{11}: 251,5° (corr.) (B., *B.* **28**, 2329).

b) ***m-Xylylderivat.*** Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 39,6°. Kp_{11}: 243,5° (B.). Schwer löslich in Alkohol.

c) ***p-Xylylderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 36,7°. Kp_{11}: 240° (corr.) (B.).

Mesitylnaphtylsulfid $C_{19}H_{18}S = C_{10}H_7.S.C_6H_2(CH_3)_3$. Prismen. Schmelzp.: 87,5° (corr.). Kp_{11}: 245° (corr.) (B.).

β,β-Dinaphtylsulfonpropan $C_{23}H_{20}O_4S_2$. a) ***Propylenderivat*** $CH_3.CH(SO_2.C_{10}H_7).CH_2.SO_2.C_{10}H_7$. *B.* Durch Kochen von β-naphtalinsulfinsaurem (S. 101) Alkali mit 1,2-Dibrompropan (Spl. Bd. I, S. 43) und Alkohol (TRÖGER, ARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 493). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 123°.

b) ***Stereoisomeres(?) Propylenderivat.*** *B.* Beim Kochen von β,γ-Dibrompropyl-β-Naphtylsulfon (S. 528) mit β-naphtalinsulfinsaurem (S. 101) Alkali und Alkohol (T., A.). Findet sich unter den Producten der Einwirkung von 1,2,3-Tribrompropan (Spl. Bd. I, S. 43) auf β-naphtalinsulfinsaures Alkali (T., A.). — Schmelzp.: 157°.

c) ***Trimethylenderivat*** $CH_2(CH_2.SO_2.C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus $C_{10}H_7.SO_2.Na$ (S. 101) und 1,3-Dibrompropan (Spl. Bd. I, S. 43) (T., A.). — Schmelzp.: 145°.

β-Thionaphtyl-β-Naphtylsulfonaceton $C_{23}H_{18}O_3S_2 = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CO.CH_2.S.C_{10}H_7$. Weisse Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 133° (T., BOLM, *J. pr.* [2] **55**, 414).

Bis-β-naphtylsulfonaceton $C_{23}H_{18}O_5S_2 = (C_{10}H_7.SO_2.CH_2)_2CO$. *B.* Aus Naphtylsulfonmonobromaceton (S. 528) und β-naphtalinsulfinsaurem (S. 101) Salz in alkoholischer Lösung (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 407). Durch Oxydation von β-Thionaphtyl-β-Naphtylsulfonaceton (s. o.) (T., B.). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Wasser, löslich in Eisessig und Essigester. Addirt kein $NaHSO_3$ und HCN, condensirt sich nicht mit Thiophenol, reagirt aber unter Druck mit Hydroxylamin.

Oxim $C_{23}H_{19}O_5NS_2 = (C_{10}H_{17}.SO_2.CH_2)_2C:NOH$. Rhomboëder aus Eisessig. Schmelzpunkt: 116° (T., B., *J. pr.* [2] **55**, 408).

β-Naphtylsulfonpropylendithioglykol-β,β-Dinaphtyläther $C_{33}H_{26}O_2S_3 = C_{10}H_7.SO_2.CH_2.CH(S.C_{10}H_7).CH_2.S.C_{10}H_7$. *B.* Aus 10 g β,γ-Dibrompropyl-β-Naphtylsulfon (S. 528)

und Natrium-β-Thionaphtol (1,2 g Natrium, gelöst in 8,2 g β-Thionaphtol + absolutem Alkohol) (T., Artmann, *J. pr.* [2] **53**, 499). — Körner aus Eisessig. Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Allyltri-β-naphtylsulfon, Tris-β-naphtylsulfonpropan $C_{33}H_{26}O_6S_3$ = $(C_{10}H_7.SO_2.CH_2)_2.CH.SO_2.C_{10}H_7$. *B.* Aus β-naphtalinsulfinsaurem (S. 101) Alkali, 1,2,3-Tribrompropan (Spl. Bd. I, S. 43) und Alkohol bei 120° (T., A., *J. pr.* [2] **53**, 494). — Flocken. Schmelzpunkt: 230°. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Eisessig.

β-Thionaphtolacetat $C_{10}H_7.S.CO.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 888, Z. 7 v. o.*

β-Naphtylsulfonnormalbuttersäure $C_{14}H_{14}O_4S + H_2O$ = $CH_3.CH_2.CH(SO_2.C_{10}H_7).CO_2H + H_2O$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch alkoholisches Kali (Tröger, Uhde, *J. pr.* [2] **59**, 328). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser. — $Ba(C_{14}H_{13}O_4S)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen.

Aethylester $C_{16}H_{18}O_4S$ = $C_{14}H_{13}SO_4(C_2H_5)$. *B.* Aus β-naphtalinsulfinsaurem (S. 101) Natrium und α-Brom-Normalbuttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 483) durch Kochen in wässerig-alkoholischer Lösung (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 327). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 63—64°. Löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{14}H_{13}O_3ClS$ = $CH_3.CH_2.CH(SO_2.C_{10}H_7).COCl$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 77—78° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 348).

Dibrom-Naphtylsulfonnormalbuttersäure $C_{14}H_{12}O_4Br_2S$. *B.* Aus β-Naphtylsulfon-Normalbuttersäure und Brom bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 341). — Schmelzpunkt: 148° unter Zersetzung.

Naphtylsulfonisobuttersäure $C_{14}H_{14}O_4S$ = $(CH_3)_2C(SO_2C_{10}H_7).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch alkoholisches Kali (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 333). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser. — $Na.C_{14}H_{13}O_4S$. Krusten. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln.

Aethylester $C_{16}H_{18}O_4S$ = $C_{14}H_{13}SO_4(C_2H_5)$. *B.* Aus β-naphtalinsulfinsaurem (S. 101) Salz und α-Brom-Isobuttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 484) unter Druck (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 333). — Schwach gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 63—64°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{14}H_{13}O_3ClS$ = $(CH_3)_2C(SO_2.C_{10}H_7).COCl$. Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 76° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 349).

Dibrom-β-Naphtylsulfonisobuttersäure $C_{14}H_{12}O_4Br_2S$. *B.* Aus β-Naphtylsulfonisobuttersäure und Brom bei 100° (T., U., *J. pr.* [2] **59**, 343). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 195°.

***ββ-Naphtylsulfid** $C_{20}H_{14}S$ = $(C_{10}H_7)_2S$ (*S. 887*). Kp_0: 201—202° (Krafft, Weilandt, *B.* **29**, 1327).

***ββ-Dinaphtylsulfon** $C_{20}H_{14}O_2S$ = $(C_{10}H_7)_2SO_2$ (*S. 887—888*). Kp_0: 245° (K., W., *B.* **29**, 1327).

S. 888, Z. 7 v. o. statt: „β-Naphtolacetylester" lies: „β-Thionaphtolacetylester".

S. 888, Z. 10 v. o. füge nach „Billeter" hinzu: „B. 8, 463".

Thiophenylnaphtylamin $S<\substack{C_{10}H_6\\C_6H_4}>NH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 887.*

Thiocarbamidothionaphtol $C_{10}H_6<\substack{N\\S}>C.SH$ *und sein Disulfid s. Hptw. Bd. II, S. 889, Z. 5 u. 11 v. o.*

***β,β-Naphtyldisulfid** $C_{20}H_{14}S_2$ = $(C_{10}H_7)_2S_2$ (*S. 888*). *B.* Aus β-Naphtalinsulfonhydrazid (S. 102) durch Einwirkung von Jod oder beim Erhitzen für sich (Curtius, Lorenzen, *J. pr.* [2] **58**, 180). Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β-Naphtalinsulfinsäure-Methylester (Hptw. Bd. II, S. 200) (C., L.).

β-Naphtyldisulfoxyde $C_{10}H_7.SO_2.S.C_{10}H_7$ *s. Hptw. Bd. II, S. 887.*

Naphtyltrisulfid $C_{20}H_{14}S_3$ = $(C_{10}H_7S)_2S$. *B.* Aus β-Naphtylmercaptan (S. 527) und SCl_2 (Tröger, Hornung, *J. pr.* [2] **60**, 137). — Weisses, amorphes Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 108—109°. Löslich in Benzol, unlöslich in Wasser.

Naphtyltetrasulfid $C_{20}H_{14}S_4$ = $(C_{10}H_7S)_2S_2$. *B.* Aus β-Naphtylmercaptan (S. 527) und S_2Cl_2 (Tröger, Hornung, *J. pr.* [2] **60**, 136). — Schwach gelbes Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 100—101°. In den üblichen Mitteln löslich.

β-Naphtolsulfonsäuren** $C_{10}H_8O_4S$ = $HO.C_{10}H_6.SO_3H$ (*S. 889—890*). a) ***2-Naphtol-5-Sulfonsäure (*S. 889*). {*B.* ..... (Claus, *J. pr.* [2] **39**, 315}; vgl. Dahl & Co., D.R.P. 29084; *Frdl.* **I**, 422).

b) *__*2-Naphtol-6-Sulfonsäure*__ (Schäffersche Säure) (*S. 889*). *B.* Beim Erwärmen der wässerigen Lösung der 6-Sulfo-2-Oxynaphtoësäure(1) (Spl. zu Bd. II, S. 1690) auf 60° (Seidler, D.R.P. 53343; *Frdl.* II, 248). — Ueber die aus der 2-Naphtol-6-Sulfonsäure bei Einwirkung alkalischer Schwefellösungen entstehenden Thionaphtolsulfonsäure vgl. Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 50077; *Frdl.* II, 249. Giebt, mit Ammoniak — bezw. als NH_4-Salz mit Kalk — 24 Stunden auf 180° erhitzt, 2-Naphtylaminsulfonsäure(6) (S. 344) Farbf. vorm. Brönner, D.R.P. 22547; *Frdl.* I, 414). Rührt man die 2-Naphtol-6-Sulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure (D: 1,3) zu einem Brei an und tropft bei etwa 0° rauchende, mit salpetriger Säure gesättigte Salpetersäure hinzu, so geht sie in eine Verbindung $C_{20}H_{13}O_8NS_2$ über, welche rothe, goldglänzende Blättchen bildet, in Wasser und ganz schwachen Alkalien gelb löslich ist, von conc. Alkalien grün gefärbt wird und durch Einwirkung von Anilin in eine Verbindung $C_{32}H_{23}O_6N_3S_2$ — gelbbraune Nadeln — verwandelt wird (Nietzki, Knapp, *B.* **30**, 184). Verwendung als Azocomponente: Höchster Farbw., D.R.P. 86937; *Frdl.* **IV**, 689.

c) *__*2-Naphtol-7-Sulfonsäure*__ (*S. 889—890*). *B.* {Beim Erhitzen von Naphtalin-2,7-Disulfonsäure mit Natron (B. D.; Weinberg, *B.* **20**, 2907}; vgl. D.R.P. 42112; *Frdl.* I, 376). — Trennung von der 2,6-Säure mit Hülfe der Natriumsalze: Cassella & Co., D.R.P. 45221; *Frdl.* II, 246. Verwendung als Azocomponente: Höchster Farbw., D.R.P. 86937; *Frdl.* **IV**, 689.

d) *__*2-Naphtol-8-Sulfonsäure*__ (Croceïnsäure) (*S. 890*). *B.* Entsteht als Hauptproduct durch Sulfurirung von β-Naphtol bei niederer Temperatur (Bayer & Co., D.R.P. 18027, 20397; *Frdl.* I, 364—368). Die Trennung der 2,8-Säure von der 2,6-Säure kann gegründet werden: a) darauf, dass das Natriumsalz der 2,8-Säure in siedendem 90%igem Weingeist leicht, dasjenige der 2,6-Säure kaum löslich ist (D.R.P. 18027); b) darauf, dass sich die 2,6-Säure mit sehr vielen Diazoverbindungen leichter als die 2,8-Säure combinirt (B. & Co., D.R.P. 26231, 30077; *Frdl.* I, 368—369, 371—372). Vgl. ferner: D.R.P. 26673, 32964, 33857; *Frdl.* I, 369—371, 374—376. — Ist für die Herstellung von Azofarbstoffen sehr wichtig; liefert z. B. mit diazotirten Aminoazobenzol- bezw. -toluol-Sulfonsäuren die „Croceïnscharlache". Vgl. über Azocombinationen z. B.: B. & Co., D.R.P. 18027, 20402, 30077; *Frdl.* I, 364, 371, 373; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 62659; *Frdl.* III, 696.

S. 890, Z. 9 und 10 v. o. vor „B. **21**, *3489" schalte ein: „Witt".*
S. 890, Z. 9—10 v. o. das Citat: „A., B. **20**, *1427" ist zu streichen.*
S. 890, Z. 12 v. o. statt: „315" lies: „3156".

e) *__*2-Naphtol-1-Sulfonsäure*__ (*S. 890, Z. 19 v o.; die Bezeichnung „β-Naphtylschwefelsäure" ist zu streichen. Darst.* Man sulfirt 1 Thl. mehlfeines β-Naphtol mit 2—2½ Thl. Schwefelsäure von 90—92%, indem man die Temperatur auf 40° steigen lässt und hier etwa 10 Minuten erhält (Tobias, D.R.P. 74688; *Frdl.* III, 440). Durch Kochen von diazotirter 2-Naphtylaminsulfonsäure(1) (S. 344) mit verdünnter Schwefelsäure (T.). — $FeCl_3$ färbt die neutralen Salzlösungen indigblau. Liefert mit p-Diazobenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1534) β-Naphtolorange (Hptw. Bd. IV, S. 1432, Z. 3 v. o.). Beim Erhitzen mit NH_3 entsteht 2-Naphtylaminsulfonsäure(1) bezw. β-Naphtylamin (S. 330). Setzt sich mit mineralsauren Salzen der Tetrazodiphenylreihe und des p-Nitrodiazobenzols zu schwer löslichen, beständigen Salzen um (Bayer & Co., D.R.P. 93305; *Frdl.* **IV**, 685). — Dinatriumsalz $Na_2.C_{10}H_6O_4S + 2C_2H_6O$. Blätter aus Alkohol. Verwittert an der Luft allmählich. Sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt aus Natronlauge in Blättchen. Die Lösung zeigt keine Fluorescenz (wichtig zur Beurtheilung der Abwesenheit von β-Napthol und anderen Sulfonsäuren desselben). — Dikaliumsalz. Zerfliessliche Blätter. — Baryumsalz. Blätter aus Weingeist, die 2 Mol.-Gew. Alkohol enthalten; sehr wenig löslich; verwandelt sich bei 100° in ein Gemisch von $BaSO_4$, Schwefelsäure und Naphtoläthyläther.

S. 890, Z. 34 v. o. statt: „Schwefelsäure" lies: „Salpetersäure".

f) __*2-Naphtol-4-Sulfonsäure.*__ *B.* Durch Erhitzen von 2-Naphtylamindisulfonsäure(4,8) (S. 347) mit 10%iger Schwefelsäure auf 170—185° (Kalle & Co., D.R.P. 78603; *Frdl.* **IV**, 535). — Die Säure und ihr Natriumsalz sind in Wasser mit blauvioletter Fluorescenz leicht löslich. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht 1,3-Dichlornaphtalin (Hptw. Bd. II, S. 186).

Naphtolmethyläthersulfonsäuren $C_{11}H_{10}O_4S = CH_3.O.C_{10}H_6.SO_3H$. a) __*2-Methoxynaphtalinsulfonsäure(6).*__ *B.* Beim Sulfoniren von β-Naphtolmethyläther (S. 520) (Lapworth, *B.* **29** Ref., 664). — Das Chlorid schmilzt bei 93°. — Amid. Schmelzp.: 199°. — Anilid. Schmelzp.: 79—80°.

b) __*2-Methoxynaphtalinsulfonsäure(8).*__ *B.* Beim Sulfoniren von β-Naphtolmethyläther (L.). — Chlorid. Schmelzp.: 135°. — Amid. Schmelzp.: 153°. — Anilid. Schmelzp.: 196°.

*Naphtoläthyläthersulfonsäuren $C_{12}H_{12}O_4S$ = $C_2H_5 . O . C_{10}H_6 . SO_3H$ (*S. 890*). a) * ***2-Aethoxynaphtalinsulfonsäure(6)*** (*S. 890, Z. 27 v. u.*). Chlorid. Trikline Krystalle. Schmelzp.: 107,5° (L., *B.* **29** Ref., 664). — Amid. Schmelzp.: 183°. — Anilid. Schmelzp.: 152—153°.

c) ***2-Aethoxynaphtalinsulfonsäure(1).*** *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von SO_3HCl in eine im Kältegemische befindliche Lösung von β-Naphtoläthyläther (S. 520) in Chloroform (L., *B.* **29** Ref., 666). — Wandelt sich bei Zimmertemperatur in die 8- und 6-Sulfonsäure um. Die Sulfogruppe wird leicht abgespalten. — Chlorid. Schmelzp.: 115—116°. — Amid. Schmelzp.: 158°. — Anilid. Schmelzp.: 187°.

d) ***2-Aethoxynaphtalinsulfonsäure(7).*** *B.* Durch Aethyliren von 2-Naphtolsulfonsäure(7) (S. 531) (L., *B.* **29** Ref., 664). — Chlorid. Schmelzp.: 103°. — Amid. Schmelzp.: 172°. — Anilid. Schmelzp.: 153°.

e) ***2-Aethoxynaphtalinsulfonsäure(8).*** *B.* Beim Sulfoniren von β-Naphtoläthyläther (S. 520) in der Kälte oder durch Aethyliren von 2-Naphtolsulfonsäure(8) (S. 531) (L., *B.* **29** Ref., 664). — Chlorid $C_2H_5O.C_{10}H_6.SO_2.Cl$. Grosse, monokline Prismen. Schmelzp.: 93° (L.). — Amid. Schmelzp.: 165°. — Anilid. Schmelzp.: 158°.

Naphtoxyessigsäure(2)-Sulfonsäure(6) $C_{12}H_{10}O_6S$ = $HO_3S.C_{10}H_6.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2-Naphtolsulfonsäure(6) (S. 531) und Chloressigsäure in alkalischer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 58614; *Frdl.* **III**, 438). — $Na_2.C_{12}H_8O_6S$. Glänzende, rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird von heisser Salzsäure in Nädelchen des sauren Salzes $Na.C_{12}H_9O_6S$ umgewandelt.

1-Brom-2-Aethoxynaphtalinsulfonsäure(6) $C_{12}H_{11}O_4BrS$ = $C_2H_5O.C_{10}H_5Br.SO_3H$. *B.* Beim Bromiren von 2-Aethoxynaphtalinsulfonsäure(6) (s. o.) (Lapworth, *B.* **29** Ref., 665). Aus 1-Brom-2-Naphtoläthyläther und SO_3HCl (L.). — Chlorid. Schmelzp.: 131° bis 132°. — Amid. Schmelzp.: 191°.

*1-Nitroso-2-Naphtol-6-Sulfonsäure $C_{10}H_7O_5NS$ = $HO.C_{10}H_5(NO).SO_3H$ (*S. 891*). Durch Erwärmen mit Paradiaminthiosulfonsäuren (oder den entsprechenden Mercaptanen oder Sulfiden) in wässeriger oder essigsaurer Lösung entstehen Indophenolfarbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 97675; *C.* **1898** II, 692).

Nitronaphtoläthersulfonsäuren $C_{12}H_{11}O_6NS$ = $C_2H_5.O.C_{10}H_5(NO_2).SO_3H$. a) ***Nitro-2-Aethoxynaphtalinsulfonsäure(6).*** *B.* Beim Nitriren von 2-Aethoxynaphtalinsulfonsäure(6) (s. o.) (Lapworth, *B.* **29** Ref., 665). — Chlorid. Schmelzp.: 146°. — Amid. Schmelzp.: 218°.

b) ***Nitro-2-Aethoxynaphtalinsulfonsäure(8).*** *B.* Beim Nitriren von 2-Aethoxynaphtalinsulfonsäure(8) (s. o.) (L.). — Chlorid. Schmelzp.: 155°. — Amid. Schmelzpunkt: 173,4°.

1-Nitronaphtoxyessigsäure(2)-Sulfonsäure(6) $C_{12}H_9O_8NS$ = $HO_3S.C_{10}H_5(NO_2).O.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Nitriren der Naphtoxyessigsäure(2)-Sulfonsäure(6) (s. o.) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 58614; *Frdl.* **III**, 439). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Natronlauge.

*1,6-Dinitro-2-Naphtolsulfonsäure(8) (Croceïngelb) $C_{10}H_6O_8N_2S$ = $OH.C_{10}H_4(NO_2)_2.SO_3H$ (*S. 891*). *B.* {....(Nietzki, Zübelen, ...}; vgl. Bayer & Co., D.R.P. 18027; *Frdl.* **I**, 365).

*Aminonaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_9O_4NS$ = $HO.C_{10}H_5(NH_2).SO_3H$ (*S. 891—892*). a) ****1-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(6)*** (*S. 891, Z. 7 v. u.*). Durch Oxydation im Gemisch mit Paradiaminthiosulfonsäuren (oder den entsprechenden Mercaptanen oder Sulfiden) entstehen Indophenolfarbstoffe (Bad. Anilin- und Sodaf., D.R.P. 97675; *C.* **1898** II, 692). Verwendung für beizenfärbende Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 79103; *Frdl.* **IV**, 800.

b) ****Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(4)*** (*S. 892*). Oxydirt sich in alkalischer Lösung an der Luft. Das Oxydationsproduct giebt beim Erwärmen in der alkalischen Lösung einen braunen Farbstoff ab, welcher sich in heissem Wasser mit grüner Farbe löst (Dahl & Co., D.R.P. 82097; *Frdl.* **IV**, 500). Condensation mit β-Naphtochinon und β-Naphtochinonsulfonsäure: D. & Co., D.R.P. 82740, 83969; *Frdl.* **IV**, 502, 503.

d) ****1-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7)*** (*S. 892*). Verwendung für beizenfärbende Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P., 79103; *Frdl.* **IV**, 800.

e) ****1-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(5)*** (*S. 892*). Verwendung für Azofarbstoffe: Cassella & Co., D.R.P. 55648, 58352, 64398, 67104, 68462, 81836, 82072, 82694, 86110, 86828, 94115; *Frdl.* **II**, 397; **III**, 671—674; **IV**, 874—880.

f) ***3-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7)*** (Aminonaphtolsulfonsäure R.). *B.* Beim Verschmelzen von β-Naphtylamin-Disulfonsäure(3,6) mit Alkali bei 230—250° (Höchster Farbw., D.R.P. 53076; *Frdl.* **II**, 284). Man erhitzt 2,3-Dioxynaphtalin-Sulfonsäure(6) mit der doppelten Menge starken Ammoniaks 12—14 Stunden auf 130—150°

(FRIEDLÄNDER, OESTERREICH, *C.* **1899** I, 288; vgl. Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 62964; *Frdl.* **III**, 497). — Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser. Die Lösung der neutralen Salze in Wasser fluorescirt violett. $FeCl_3$ erzeugt in derselben eine dunkelblaue, später missfarbige Färbung. Chlorkalk fällt hellgelbbraune Flocken, die durch mehr Chlorkalk rasch verschwinden. Beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure auf 180—200° entsteht Dioxynaphtalin (F., v. ZAKRZEWSKI, *B.* **27**, 763). Salpetrige Säure giebt eine rothorangefarbene Diazolösung. — $Ba(C_{10}H_8O_4NS)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verwendung für Azofarbstoffe: A.-G. f. A., D.R.P. 84145; *Frdl.* **IV**, 1012; CASSELLA & Co., D.R.P. 109932; *C.* **1900** II, 295.

g) ***4-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(1).*** *B.* Beim Auflösen von 4-Aminonaphtol(2) (S. 526) in 3—4 Thln. H_2SO_4 (F., RÜDT, *B.* **29**, 1609). — Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt mit Wasser bei 120° in NH_3, H_2SO_4 und 1,3-Dioxynaphtalin.

h) ***4-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7).*** *B.* Durch Verschmelzen von 1-Naphtylamindisulfonsäure(3,6) mit Aetzalkalien bei 180—220°, neben 5-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7) (s. u.) (CASSELLA & Co., D.R.P. 82676; *Frdl.* **IV**, 572). — Schwer löslich. Die Diazoverbindung ist leicht löslich und giebt mit R-Salz-Lösung einen violettschwarzen Farbstoff.

i) ***5-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7).*** *B.* Durch Verschmelzen von 1-Naphtylamindisulfonsäure(3,6) mit Aetzalkalien bei 180—220°, neben 4-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7) (s. o.) (C. & Co., D.R.P. 82676; *Frdl.* **IV**, 572). — Ziemlich schwer löslich. Die Diazoverbindung ist schwer löslich und giebt mit R-Salz-Lösung einen bordeauxrothen Farbstoff.

k) ***5-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(8).*** *B.* Durch vorsichtiges Schmelzen von α-Naphtylamin-Disulfonsäure(4,6) mit NaOH bei 190° (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1979; vgl. DAHL & Co., D.R.P. 68232; *Frdl.* **III**, 478). — Glänzende Kryställchen. Schwer löslich in Wasser. Die alkalischen Lösungen fluoresciren blauviolett. Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht 1,6-Naphtylendiaminsulfonsäure(4) (D. & Co., D.R.P. 77157; *Frdl.* **III**, 480). Mit Natriumamalgam entsteht 5-Aminonaphtol(2) (S. 526). — $Na.C_{10}H_8O_4NS$. Leicht löslich. Nädelchen.

l) ***7-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(4)*** *ist vielleicht die auf S. 515 sub k als 6-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3) aufgeführte Verbindung.*

m) ***8-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(x).*** *B.* Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf 8-Aminonaphtol(2) (S. 526) bei 20—30° (CASSELLA & Co., D.R.P. 75066; *Frdl.* **III**, 476). — Schwer löslich in Wasser. Die Lösungen der leicht löslichen Salze fluoresciren blau.

n) ***8-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(6)*** oder ***4-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(6).*** Aminonaphtolsulfonsäure B. *B.* Durch Verschmelzen von α-Naphtylamin-Disulfonsäure(3,7) mit Alkalien, neben einer in Wasser leichter löslichen, isomeren Säure (C. & Co., D.R.P. 57007, 58352; *Frdl.* **III**, 545, 671). — Glänzende Nädelchen. Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: C. & Co. — Natriumsalz. Gelbe, durchscheinende Blättchen.

o) ***x-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(x).*** *B.* Durch Erhitzen der Dioxynaphtalinsulfonsäure, welche aus β-Naphtoldisulfonsäure(3,7) durch Schmelzen mit Alkali entsteht, mit NH_3 auf 120—150° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 63956; *Frdl.* **III**, 491). — Krystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Chlorkalk erzeugt eine gelbe, beim Erhitzen braune, Chromsäure eine dunkelbraune Färbung. $FeCl_3$ färbt dunkelschwarzgrün.

Amino-2-Naphtoläthyläthersulfonsäure(6 und 7) $C_{12}H_{13}O_4NS = C_2H_5.O.C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H)$. *B.* Entstehen aus 2-Naphtolsulfonsäure(6 bezw. 7) durch folgeweises Aethyliren, Nitriren und Reduciren (BAYER & Co., D.R.P. 69155; *Frdl.* **III**, 772). — Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 69155, 71015, 79563; *Frdl.* **III**, 772, 774, 1005).

Anhydrid der 1-Amino-Naphtoxyessigsäure(2)-Sulfonsäure(6) $C_{12}H_9O_5NS = HO_3S.C_{10}H_5\lt\begin{matrix}NH.CO\\ \quad\vdots\\ O-CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Reduction von 1-Nitro-Naphtoxyessigsäure(2)-Sulfonsäure(6) (S. 532) mit Eisenpulver und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 58614; *Frdl.* **III**, 439). — $Na.C_{12}H_8NO_5S$. Blättchen. Geht beim Kochen mit Natronlauge in das undeutlich krystallisirende Natriumsalz der 1-Amino-Naphtoxyessigsäure(2)-Sulfonsäure(6) über, das in Wasser leicht löslich, in Natronlauge sehr wenig löslich ist.

***Diaminonaphtolsulfonsäuren** $C_{10}H_{10}O_4N_2S = HO.C_{10}H_4(NH_2)_2.SO_3H$ (*S. 892*).
b) ***4,8-Diaminonaphtol(2)-Sulfonsäure(6).*** *B.* Durch Verschmelzen von 1,5-Naphtylendiamindisulfonsäure(3,7) mit Aetzalkalien bei 200—240° (CASSELLA & Co., D.R.P. 91000; *Frdl.* **IV**, 608). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Die alkalischen Lösungen fluoresciren blauviolett, die sauren blaugrün.

5(?)-Nitro-3-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7) $C_{10}H_8O_6N_2S = HO.C_{10}H_4(NO_2)(NH_2).SO_3H$. *B.* Durch Nitriren von 3-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7) (S. 532) in conc. Schwefelsäure bei etwa 0—5° (Cassella & Co., D.R.P. 110369; *C.* **1900** II, 548). — Ziemlich löslich in Wasser. Krystallisirbar in gelben Nadeln. Die Diazoverbindung ist roth gefärbt und leicht löslich in Wasser. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D.R.P. 111933; *C.* **1900** II, 612.

1-Chlorthionaphtol(2)-Sulfonsäure(7) $C_{10}H_7O_3ClS_2 = SH.C_{10}H_5Cl.SO_3H$. Xanthogenat $C_{13}H_{11}O_4ClS_3 = C_2H_5.O.CS.S.C_{10}H_5Cl.SO_3H$. *B.* Aus diazotirter 1-Chlor-2-Naphtylaminsulfonsäure(7) und Kaliumxanthogenat (Armstrong, Wynne, *B.* **29** Ref., 225). — $K.C_{13}H_{10}O_4ClS_3 + H_2O$. Schwer löslich.
Disulfid. Kaliumsalz $(.S.C_{10}H_5Cl.SO_3K)_2 + {}^1/_2H_2O$ (A., W.).

*Naphtoldisulfonsäuren $C_{10}H_8O_7S_2 = HO.C_{10}H_5(SO_3H)_2$ (*S. 892—893*). {(Griess, *B.* **13**, 1956}; Höchster Farbw., D.R.P. 3229; *Frdl.* **I**, 344, 377—379). Die Trennung der beiden durch Sulfurirung des β-Naphtols enstehenden Säuren kann auch darauf gegründet werden, dass das Natriumsalz der 6,8-Säure in Weingeist leichter löslich ist (D.R.P. 3229) und durch Kochsalz weniger leicht ausgesalzen wird (Beyer, Kegel, D.R.P. 33916; *Frdl.* **I**, 383); auch kann man zur Reindarstellung der 6,8-Säure den Umstand benutzen, dass sie — im Gegensatz zu den begleitenden Sulfonsäuren — mit Diazoverbindungen in verdünnter Lösung nicht sofort Farbstoff bildet (H. F., D.R.P. 36491; *Frdl.* **I**, 381). Die 3,6-Säure bidet sich vorwiegend durch Sulfurirung bei höherer Temperatur. Beide Säuren sind für die Herstellung von Azofarbstoffen äusserst wichtig (vgl. z. B. D.R.P. 3229, 7217, 15250, 36491; *Frdl.* **I**, 377—382). Bei der Combination mit Diazoverbindungen liefert die 3,6-Säure mehr rothe Nuancen, die 6,8-Säure mehr gelbe Nuancen; daher die Bezeichnungen „R-Säure" und „G-Säure".

a) * ***2-Naphtol-3,6-Disulfonsäure, R-Säure*** (*S. 892—893*). *B.* {.... und H_2SO_4} (Griess, vgl. Pfitzinger, Duisberg, *B.* **22**, 398; Armstrong, Wynne, *B.* **24** Ref., 707). — Aluminiumsalz („Alumnol"). Weisses Pulver. Findet als Adstringens und Antisepticum Verwendung (Höchster Farbw., D.R.P. 74209; *Frdl.* **III**, 988).

Die Angaben S. 892, Z. 3—1 v. u.: „Beim Behandeln .... (Witt, B. ***21****, 3479" und S. 893, Z. 4—5 v. o.: „Na.*$C_{10}H_8NSO_7$*. Seideglänzende .... sofort Silber aus" sind zu streichen.*

b) * ***2-Naphtol-6,8-Disulfonsäure, G-Säure, γ-Säure*** (*S. 893*). *B.* {... und H_2SO_4} (Griess, vgl. Armstrong, Wynne, *B.* **24** Ref., 707). Aus diazotirter β-Naphtylamindisulfonsäure(6,8) (vgl. Gans & Co., D.R.P. 35019; *Frdl.* **I**, 382). — Verwendung für Azofarbstoffe: Cassella & Co., D.R.P. 54084; *Frdl.* **II**, 384; D.R.P. 59216; *Frdl.* **III**, 681). — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

Die Angaben S. 893, Z. 8—10 v. o.: „Beim Behandeln ... (Witt, B. ***21****, 3481)" und Z. 13—14 v. o.: „Na.*$C_{10}H_8O_7NS_2$ *... nach einigen Minuten" sind zu streichen.*

d) * ***2-Naphtol-3,7-Disulfonsäure*** (*S. 893*). *B.* {.... 2-Naphtol-7-Sulfonsäure .... (Weinberg, *B.* **20**, 2911}; D.R.P. 44070; *Frdl.* **II**, 246). Durch Kochen von 2-Naphtoltrisulfonsäure(1,3,7) (Hptw. Bd. II, S. 893) mit 10%iger Salzsäure (Bayer & Co., D.R.P. 78569; *Frdl.* **IV**, 540). — *Die Lösungen der {Salze fluoresciren grün}.* Verwendung für Azofarbstoffe: Cassella & Co., D.R.P. 46134; *Frdl.* **II**, 420.

e) * ***2-Naphtol-1,7-Disulfonsäure*** (*S. 893*). *B.* {.... (Dressel, Kothe, *B.* **27**, 1206}; D.R.P. 77596; *Frdl.* **IV**, 536).

f) ***2-Naphtol-4,8-Disulfonsäure.*** *B.* Durch Kochen von diazotirter 2-Naphtylamindisulfonsäure(4,8) mit Wasser (Cassella & Co., D.R.P. 65997; *Frdl.* **III**, 444). — Calciumsalz. Derbe Prismen.

Naphtoläthylätherdisulfonsäuren $C_{12}H_{12}O_7S_2 = C_2H_5.O.C_{10}H_5(SO_3H)_2$. a) ***2-Aethoxynaphtalindisulfonsäure(1,6).*** *B.* Beim Sulfoniren von β-Naphtoläthyläther (S. 520) (Lapworth, *B.* **29** Ref., 665). Das Chlorid entsteht aus 2-Aethoxynaphtalinsulfonsäurechlorid(6) (S. 532) und SO_3HCl (L.). — Chlorid. Krystallisirt aus Benzol mit $1^1/_3$ Mol.-Gew. C_6H_6. Schmelzp.: 51° (rasch erhitzt). Das benzolfreie Chlorid hat den Schmelzp.: 10°. — Amid. Schmelzp.: 253—254°. — Anilid. Schmelzp.: 127°.

b) ***2-Aethoxynaphtalindisulfonsäure(3,6).*** *B.* Durch Aethyliren von 2-Naphtoldisulfonsäure(3,6) (s. o.) (L., *B.* **29** Ref., 666). — Chlorid. Schmelzp.: 121°.

c) ***2-Aethoxynaphtalindisulfonsäure(6,8).*** *B.* Durch Aethyliren von 2-Naphtoldisulfonsäure(6,8) (s. o.) (L., *B.* **29** Ref., 666). Das Chlorid entsteht aus 2-Aethoxynaphtalinsulfonchlorid(8) (S. 532) und SO_3HCl in $CHCl_3$ (L.). — Chlorid. Schmelzp.: 158°.

Aminonaphtoldisulfonsäuren $C_{10}H_9O_7NS_2 = HO.C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)_2$. a) ***1-Aminonaphtol(2)-Disulfonsäure(3,6).*** *B.* Beim Behandeln von m-Benzoësäureazo-β-Naphtol-Disulfonsäure(3,6) mit wässerigem Schwefelammonium (Griess, *B.* **14**, 2042). Beim Behandeln von benzolazo-β-naphtol-3,6-disulfonsaurem Natrium (Ponceau 2 G) mit $SnCl_2 + HCl$ (Witt, *B.* **21**, 3479; D.R.P. 49857; *Frdl.* **II**, 271). — $Na.C_{10}H_8NS_2O_7$. Nadeln.

Unbeständig. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht 1,2-Dioxynaphtalin-Disulfonsäure(3,6). Scheidet aus $AgNO_3$ sofort Silber aus.

b) ***1-Aminonaphtol(2)-Disulfonsäure(4,6).*** *B.* Man löst 1-nitroso-2-naphtol-6-sulfonsaures Natrium (S. 532) (dargestellt aus 100 g 2,6-Naphtolmonosulfonsäure) in 500 g Wasser und 200 g Natriumbisulfitlösung (von 40° B.), versetzt das Filtrat mit 200 g conc. Salzsäure und lässt 24 Stunden bei 30° stehen (Böniger, *B.* **27**, 3052). — Wird von HNO_3 zu 1,2-Naphtochinon-Disulfonsäure(4,6) oxydirt. — $Na.C_{10}H_8NS_2O_7$. Nädelchen.

c) ***1-Aminonaphtol(2)-Disulfonsäure(4,7).*** *B.* Aus der Nitrosoverbindung der 2-Naphtolsulfonsäure(7) (S. 531) (B., *B.* **27**, 3053). — Mit HNO_3 entsteht 1,2-Naphtochinon-Disulfonsäure(4,7). — $Na.C_{10}H_8NS_2O_7$. Nädelchen.

d) ***1-Aminonaphtol(2)-Disulfonsäure(6,8).*** *B.* Durch Reduction von Benzolazo-β-Naphtoldisulfosäure G (Witt, *B.* **21**, 3481; D.R.P. 49857; *Frdl.* **II**, 272). — $Na.C_{10}H_8NS_2O_7$. Mikroskopische Prismen. Beim Kochen mit Wasser entsteht 1,2-Dioxy-Naphtalin-Disulfonsäure(6,8). Reducirt $AgNO_3$ erst nach einigen Minuten.

e) ***5-Aminonaphtol(2)-Disulfonsäure(3,7).*** *B.* Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf 5-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7) (S. 533) bei 140—150° (Cassella & Co., D.R.P. 84952; *Frdl.* **IV**, 576). — Die neutralen und sauren Lösungen der Salze fluoresciren grün, die alkalischen blau. Verwendung für Azofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 95988; *Frdl.* **IV**, 871. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

f) ***7-Aminonaphtol(2)-Disulfosäure(3,6).*** *B.* Durch Erhitzen von 2,7-Dioxynaphtalin-Disulfonsäure(3,6) mit NH_3 auf ca. 200° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 75142; *Frdl.* **III**, 492). — Schwer löslich in Wasser. Die Lösung des leicht löslichen Natriumsalzes fluorescirt blaugrün.

Thionaphtol(2)-Disulfonsäure(4,8) $C_{10}H_8O_6S_3 = HS.C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Reduction von Naphtalinsulfin(2)-Disulfonsäure(4,8) mit Sn + HCl (Gattermann, *B.* **32**, 1152). — $Na_2.C_{10}H_6O_6S_3$. Krystalle aus Wasser.

***Naphtoltrisulfonsäuren** $C_{10}H_8O_{10}S_3 = HO.C_{10}H_4(SO_3H)_3$ (*S. 893*). Die β-Naphtoltrisulfonsäuren setzen sich mit mineralsauren Salzen der Tetrazodiphenylreihe zu schwerlöslichen Salzen um (Bayer & Co., D.R.P. 92169; *Frdl.* **IV**, 684).

b) ****2-Naphtol-3,6,7-Trisulfonsäure*** (*S. 893*). *B.* {. . . . (Dressel, Kothe, ...} D.R.P. 78569; *Frdl.* **IV**, 538).

c) ****2-Naphtol-3,6,8-Trisulfonsäure*** (*S. 893*). *Darst.* {. . . Man erwärmt . . . (Lewinstein, *B.* **16**, 462; vgl. Limpach, *B.* **16**, 726}; Höchster Farbw., D.R.P. 22038; *Frdl.* **I**, 387). — Verwendung für Azofarbstoffe: H. F.

Naphtolderivate mit unbekannter Hydroxylstellung. **δ-Trinitronaphtolmethyläther** [Derivat des 2,5,8-Trinitronaphtols(1) oder des 1,5,8-Trinitronaphtols(2)] $C_{11}H_7O_7N_3 = (NO_2)_3C_{10}H_4.O.CH_3$. *B.* Aus 1,2,5,8-Tetranitronaphtalin und Natriummethylat (Will, *B.* **28**, 372). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 191°. Liefert mit verdünnter Salpetersäure bei 150° 3,6-Dinitrophtalsäure.

Dimethyl-α-Aminonaphtol $C_{12}H_{13}ON = C_{10}H_6(OH).N(CH_3)_2$. *B.* Beim Verschmelzen der durch Sulfuriren von Dimethyl-α-Naphtylamin entstehenden Dimethyl-α-Naphtylaminmonosulfonsäure mit Aetznatron bei 280—290° (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 50142; *Frdl.* **II**, 279). — Sechsseitige Täfelchen aus CS_2 oder CS_2 + Ligroïn. Nadeln aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, sehr wenig in siedendem Wasser. — Chlorhydrat. Sechsseitige Täfelchen.

Acetaminonitrosonaphtol *s. Acetamino-β-Naphtochinonoxime Hptw. Bd. III, S. 394 und Spl Sazu.*

Aminonaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_9O_4NS = HO.C_{10}H_5(NH_2).SO_3H$. a) ***8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3) oder 8-Aminonaphtol(3)-Sulfonsäure(1).*** (*Vielleicht identisch mit der S. 516 sub t aufgeführten Säure*). *B.* Durch Erhitzen des sauren Natriumsalzes der 1-Naphtylamindisulfonsäure(6,8) mit 50%iger Kalilauge auf 180° bis 200° (Bayer & Co., D.R.P. 80853; *Frdl.* **IV**, 555). — Mikroskopische Nädelchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die alkalische Lösung fluorescirt blauviolett. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung grün, später entsteht ein missfarbiger Niederschlag. — Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 82074, 85389; *Frdl.* **IV**, 932, 935). — Natriumsalz. Nadeln aus Wasser + NaCl. Sehr leicht löslich. — Baryumsalz. Nädelchen.

Aminonaphtoldisulfonsäuren $C_{10}H_9O_7NS_2 = HO.C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)_2$. a) ***2-Amino-x-Oxynaphtalindisulfonsäure(x,x)*** (*wahrscheinlich 2,5,1,7*). *B.* Durch Einwirkung von Aetzalkalien auf 2-Naphtylamintrisulfonsäure(1,5,7) bei 160—220° (B. & Co., D.R.P. 80878; *Frdl.* **IV**, 578). — Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 88846, 92469,

92708; *Frdl.* **IV**, 841, 844, 939. — Saures Natriumsalz. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung fluorescirt violettblau, die alkalische grün. $FeCl_3$ färbt die Lösung grün, Chlorkalk gelb.

b) ***2-Amino-x-Oxynaphtalindisulfonsäure(x,x)*** (*wahrscheinlich 2,8,3,6*). *B.* Aus 2-Aminonaphtalin-Trisulfonsäure(3,6,8) durch Verschmelzen mit Alkali bei 220—260° (Höchster Farbw., D.R.P. 53023; *Frdl.* **II**, 283). — Sehr leicht löslich in Wasser, ebenso die Salze. Die wässerige Lösung der sauren Salze fluorescirt violettblau, auf Zusatz von Alkali blaugrün. $FeCl_3$ und Chlorkalk färben die neutrale Lösung der Salze braun. Salpetrige Säure liefert eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, hellgelbe Diazoverbindung. Beim Erhitzen mit Alkali über 260° entsteht eine Aminodioxynaphtalinsulfonsäure. Phenylirung durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin: Cassella & Co., D.R.P. 86070; *Frdl.* **IV**, 570. Verwendung für Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 96767; *C.* **1898** II, 318; C. & Co., D.R.P. 80003; *Frdl.* **IV**, 864; D.R.P. 105201, 108215; *C.* **1900** I, 320, 1056; Chem. Fabr. Sandoz, D.R.P. 109161; *C.* **1900** I, 1216; D.R.P. 114638; *C.* **1900** II, 997; Höchster Farbw., D.R.P. 90770; 96430; *Frdl.* **IV**, 727, 728.

2,3-Diamino-x-Oxynaphtalinsulfosäure(x) (*wahrscheinlich 2,3,8,6*). *B.* Man sulfirt 2-Amino-3-Oxynaphtalinsulfonsäure(6) zur Disulfonsäure, erhitzt die Disulfonsäure mit Ammoniak unter Druck und verschmilzt die so entstehende 2,3-Diaminonaphtalindisulfonsäure mit Alkali (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 86200; 86448; *Frdl.* **IV**, 606, 950). — Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Die Alkalisalze sind in Wasser mit schwach blauvioletter Fluorescenz leicht löslich. Verwendung für Azofarbstoffe: A.-G.

2. *Phenole $C_{11}H_{10}O$ (*S. 893—894*).

1) * ***2-Methylnaphtol(1)*** $CH_3.C_{10}H_6.OH$ (*S. 893*). **2-Oxynaphtyl-Methansulfonsäure** $C_{11}H_{10}O_4S = HO.C_{10}H_6.CH_2.SO_3H$. *B.* Durch 6—7-stdg. Erwärmen von β-Naphtol (S. 519) mit Formaldehyd in Natriumsulfitlösung (Bayer & Co., D.R.P. 87335; *Frdl.* **IV**, 97). — Blättchen aus Wasser. Fast unlöslich in Alkohol. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung des Natriumsalzes tief grünblau. Durch Erhitzen mit Aetznatron auf 190° entsteht Methylendi-β-Naphtol (Hptw. Bd. II, S. 1006). — Baryumsalz. Kryställchen. Leicht löslich in heissem Wasser.

2) * ***2-Methylnaphtol(4)*** $CH_3.C_{10}H_6.OH$ (*S. 893—894*). *B.* Bei der trockenen Destillation von Phenylbutyrolactonessigsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1959) (Fittig, Salomon, *A.* **314**, 73).

3) ***1-Methylnaphtol(4)*** $CH_3.C_{10}H_6.OH$. **4-Oxynaphtyl-Methansulfonsäure** $C_{11}H_{10}O_4S = HO.C_{10}H_6.CH_2.SO_3H$. *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen von 125 Thln. neutralem Natriumsulfit mit 38 Thln. 40%iger Formaldehydlösung und 72 Thln. α-Naphtol (S. 502) auf 100° (Bayer & Co., D.R.P. 87335; *Frdl.* **IV**, 97). — Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung grün.

3. *Phenole $C_{12}H_{12}O$ (*S. 894*).

1) * ***1,4-Dimethylnaphtol(2)*** $(CH_3)_2C_{10}H_5.OH$ (*S. 894*). *B.* Entsteht neben Propionsäure beim Erhitzen der vier isomeren santonigen Säuren (Hptw. Bd. II, S. 1670—1671) mit Kali auf 300—360° (Andreocci, *G.* **25** I, 545). — *Darst.* Durch ¾-stdg. Erhitzen von desmotroposantoniger Säure (Hptw. Bd. II, S. 1671) mit dem doppelten Gewicht KOH auf 360° (Wedekind, *B.* **31**, 1677). — Kp: 315—316° (im CO_2-Strom) (Cannizzaro, A., *G.* **26** I, 13). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Phtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1792). Mit CrO_3 und Eisessig entsteht Oxydimethylnaphtol (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit NH_4Cl, Natriumacetat und Eisessig auf 280° Acetaminodimethylnaphtalin (S. 349). Reagirt nicht mit Diazoniumsalzen, salzsaurem Nitrosodimethylanilin oder salpetriger Säure. — Natriumsalz. Grauweisse, krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Trinitrophenyläther $C_{18}H_{13}O_7N_3 = (CH_3)_2C_{10}H_5[O.C_6H_2(NO_2)_3]$. *B.* Durch Kochen des 1,4-Dimethyl-β-Naphtolnatriums mit Pikrylchlorid (S. 51) in Toluollösung (W., *B.* **31**, 1679). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 189—190°.

3-Oxy-1,4-Dimethylnaphtol(2) $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3).CO\\ \vdots \\ C(CH_3).CH.OH\end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 11 g CrO_3, gelöst in 150 ccm Essigsäure von 95%, in die Lösung von 4 g 1,4-Dimethylnaphtol(2) (Cannizzaro, Carnelutti, *G.* **12**, 408; Cann., Andreocci, *G.* **26** I, 22). Man verjagt nach 36 Stunden die Essigsäure im Vacuum, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Trikline (Brugnatelli). Tafeln und Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 104—105°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich

in Alkohol, Aether und Ligroïn. Verbindet sich mit NH_3O. Wird durch Erwärmen in alkoholischer Lösung mit salzsaurem $SnCl_2$ in Dimethylnaphtol zurückverwandelt.

Oxim $C_{12}H_{13}O_2N = C_{12}H_{12}O(:N.OH)$. Prismen aus Aether. Schmelzp.: 175° (rasch erhitzt) unter Zersetzung (C., A., *G.* **26** I, 27). Schwer löslich in kaltem Aether. Beim Erwärmen mit Essigsäure entsteht Nitrosodimethylnaphtalin (S. 107).

Acetat des Oxims $C_{14}H_{15}O_3N = C_{12}H_{12}NO_2.C_2H_3O$. Schmelzp.: 116—117° (C., A.).

Phenylhydrazon $C_{18}H_{18}ON_2 = OH.C_{12}H_{11}:N_2H.C_6H_5$. Orangerothe Nadeln aus Aether + Ligroïn. Schmelzp.: 83—84° (C., A., *G.* **26** I, 26). Leicht löslich in Aether.

3a. Isobutyl- (oder Tertiärbutyl?)-β-Naphtol $C_{14}H_{16}O = C_4H_9.C_{10}H_6.OH$.

Methyläther $C_{15}H_{18}O = C_4H_9.C_{10}H_6.O.CH_3$. *B.* Aus Isobutylbromid (Hptw. Bd. I, S. 174), β-Naphtolmethyläther (S. 520) und $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (CAHEN, *Bl.* [3] **19**, 1007). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66°. Kp_{14}: 188°.

5. Derivat eines Dekylnaphtols $C_{20}H_{28}O$ *s. Verbindung* $C_{20}H_{27}ON$, *S 520.*

H. *Phenole $C_nH_{2n-14}O$ (*S. 894—899*).

I. *Phenole $C_{12}H_{10}O = C_6H_5.C_6H_4.OH$ (*S. 894—896*).

1) ****m*-Oxybiphenyl, *m*-Biphenylol** (*S. 894*). ***Diaminooxybiphenyl** $C_{12}H_{12}ON_2 = NH_2.C_6H_4.C_6H_3(OH).NH_2$ (*S. 894, Z. 25 v. u.*). a) ***4,4'-Diamino-3-Oxybiphenyl** $(NH_2)^{4'}C_6H_4.C_6H_3(OH)^3(NH_2)^4$ (*S. 894*). {*B.* ....(WEINBERG, *B.* **20**, 3173}; CASSELLA & Co., D.R.P. 44770; *Frdl.* **II**, 418).

***Aethyläther, Aethoxybenzidin** $C_{14}H_{16}ON_2 = NH_2.C_6H_4.C_6H_3(O.C_2H_5).NH_2$ (*S. 894*). *B.* {....(WEINBERG}; vgl. D.R.P. 44209; *Frdl.* **II**, 417). — Verwendung des Aethoxybenzidins und analoger Körper für Disazofarbstoffe (Diaminfarbstoffe) vgl.: CASSELLA & Co., D.R.P. 46134; *Frdl.* **II**, 420; BAYER & Co., D.R.P. 56500; *Frdl.* **II**, 396.

b) **4',6-Diamino-3-Oxybiphenyl** $(NH_2)^{4'}C_6H_4.C_6H_3(OH)^3(NH_2)^6$. *B.* Entsteht als hauptsächliches Umlagerungsproduct bei der Reduction des p-Acetyloxyazobenzols (Hptw. Bd. IV, S. 1408, Z. 20 v. o.) mittels salzsaurer Zinnchlorürlösung bei Temperaturen unter 40° (JACOBSON, TIGGES, *A.* **303**, 344; vgl. D.R.P. 90960; *Frdl.* **IV**, 75). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 148°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht in heissem Wasser. Die salzsaure Lösung giebt mit $FeCl_3$ schmutzig rothviolette Färbung; nach kurzer Zeit scheidet sich ein schwarzer, amorpher Bodensatz ab. Die alkalische Lösung bräunt sich bald. Verwendung als photographischer Entwickler („Diphenal"): PRECHT, *C.* **1898** I, 99.

Aethyläther, Aethoxydiphenylin $C_{14}H_{16}ON_2 = (NH_2)^{4'}C_6H_4.C_6H_3(O.C_2H_5)^3(NH_2)^6$. *B.* Man äthylirt die Dianisylidenverbindung oder die Diacetylverbindung des Diaminooxybiphenyls und spaltet darauf die Anisylidengruppen mit verdünnter Schwefelsäure bezw. die Acetylgruppen mit conc. alkoholischer Kalilauge ab (J., LOEB, *A.* **303**, 350). — Blättchen (aus heissem Wasser und wenig Alkohol). Schmelzp.: 97°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroïn. Die stark verdünnte, salzsaure Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ nach längerem Stehen violettroth, die conc. salzsaure Lösung sofort tief blauroth. Beim Erwärmen geht die Färbung in Gelbroth über. Die schwefelsaure Lösung wird durch $K_2Cr_2O_7$ gelbroth gefärbt. — $C_{14}H_{16}ON_2.2HCl$. Nadeln. Aeusserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, fällbar durch Aether.

4',6-Bisformylamino-3-Oxybiphenyl $C_{14}H_{12}O_3N_2 = (HCO.NH)^{4'}C_6H_4.C_6H_3(OH)^3(NH.CHO)^6$. *B.* Durch Kochen von Diaminooxybiphenyl mit der 10-fachen Menge wasserfreier Ameisensäure (J., T., *A.* **303**, 346). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Wasser). Schmelzp.: 243° (Gasentwickelung). Löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

4',6-Bisacetamino-3-Oxybiphenyl $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_2H_3O.NH.C_6H_4.C_6H_3(OH).NH.C_2H_3O$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Diaminooxybiphenyl mit der 10-fachen Menge Eisessig (J., T.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 269°.

4',6-Bisacetamino-3-Aethoxybiphenyl $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_2H_3O.NH.C_6H_4.C_6H_3(O.C_2H_5).NH.C_2H_3O$. *B.* Durch Acetylirung des Aethoxydiphenylins (J., L.). Durch Aethylirung des Bisacetaminooxybiphenyls (J., L.). — Sechsseitige Tafeln (aus Wasser und wenig Alkohol). Schmelzp.: 190—191°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol und Ligroïn, löslich in Eisessig. Wirkt in grösseren Dosen antipyretisch.

***4,4'-Diamino-3-Aethoxybiphenylsulfonsäure(6)** $C_{14}H_{16}O_4N_2S = (NH_2)^{4'}C_6H_4.C_6H_2(O.C_2H_5)^3(NH_2)^4(SO_3H)^6$ (*S. 894, Z. 7 v. u.*). *B.* {.... WEINBERG}; vgl. D.R.P. 44209; *Frdl.* **II**, 417).

2) ****p-Oxybiphenyl*** (*S. 894—895*). *B.* {Entsteht, neben Diphenyläther} und o-Oxybiphenyl {beim Erwärmen .... (Hirsch, *B.* **23**, 3708}; D.R.P. 58001; *Frdl.* **III**, 51).

4'-Amino-4-Oxybiphenyl $C_{12}H_{11}ON = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.OH$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von Aminodiphenyldiazoniumchlorid $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2Cl$ in kochendes Wasser (Täuber, *B.* **27**, 2630; Bayer & Co., D.R.P. 51576; *Frdl.* **II**, 469). — *Darst.*: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 52661; *Frdl.* **II**, 470. — Blättchen. Schmelzp.: 273°. Schwer löslich in kaltem, reichlich in heissem Wasser. Ueber Azofarbstoffe aus diazotirtem Aminooxybiphenyl vgl.: B. A.- u. S. Azofarbstoffe des Oxyaminobiphenyls entstehen nicht nur durch Kuppelung aus der Diazoverbindung des 4'-Amino-4-Oxybiphenyls selbst, sondern auch aus den durch Kuppelung von 1 Mol.-Gew. tetrazotirtem Benzidin mit 1 Mol.-Gew. Oxysäure erhältlichen „Zwischenproducten" durch Verkochen (Bayer & Co., D.R.P. 60373; *Frdl.* **III**, 641).

4'-Acetamino-4-Oxybiphenyl $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.C_6H_4.OH$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 4'-Amino-4-Oxybiphenyl und der 5-fachen Menge Eisessig (Täuber, *B.* **27**, 2630; D.R.P. 85988; *Frdl.* **IV**, 1167). — Blättchen oder Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 225°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

4'-Acetamino-4-Methoxybiphenyl $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.C_6H_4.O.CH_3$. Kryställchen aus Eisessig oder Alkohol. Schmelzp.: 193°. Sehr wenig löslich in Wasser und Benzol (Täuber, D.R.P. 85988; *Frdl.* **IV**, 1167).

4'-Acetamino-4-Aethoxybiphenyl $C_{16}H_{17}O_2N = C_2H_3.O.NH.C_6H_4.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus 4'-Acetamino-4-Oxybiphenyl, gelöst in 6 Thln. Alkohol (von 70%) und 1 Mol.-Gew. KOH, und 1 Mol.-Gew. C_2H_5Br (T.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Alkohol.

4'-Acetamino-4-Bromäthoxybiphenyl $C_{16}H_{16}O_2NBr = CH_3.CO.NH.C_6H_4.C_6H_4.O.C_2H_4Br$. Kryställchen. Schmelzp.: 202° (T., D.R.P. 85988; *Frdl.* **IV**, 1167).

3) ***o-Oxybiphenyl, 2-Oxybiphenyl.*** *B.* Beim Erhitzen des Calciumsalzes der Biphenylol(2)-Carbonsäure(2') (Hptw. Bd. II, S. 1695, Nr. 6) mit Kalkhydrat (Gräbe, Schestakow, *A.* **284**, 319; Borsche, *A.* **312**, 225). Beim Durchschütteln von Diazobenzollösungen mit Phenol und Zersetzen der so erhaltenen Phenollösung [neben Phenyläther und p-Oxydiphenyl] (Hirsch, D.R.P. 58001; *Frdl.* **III**, 51). Durch Schmelzen von Tetrahydrobiphenylenoxyd (Spl. zu Bd. II, S. 991) mit KOH (Hönigschmidt, *M.* **22**, 564). — Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 53° (G.); 56°; Kp_{14}: 145°; Kp_{760}: 275° (Hön.).

Methyläther $C_{13}H_{12}O = C_{12}H_9.O.CH_3$. Prismen (aus Petroleumäther). Schmelzpunkt: 29°. Kp: 274° (Hön., *M.* **22**, 570).

Aethyläther $C_{14}H_{14}O = C_{12}H_9.O.C_2H_5$. Prismen (aus Petroleumäther). Schmelzpunkt: 34°. Kp: 276°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether (Hön.).

Acetat $C_{14}H_{12}O_2 = C_{12}H_9.O.CO.CH_3$. Nadeln (Hön.).

5-Nitroso-2-Oxybiphenyl $C_{12}H_9O_2N = C_6H_5.C_6H_3(NO).OH$. *B.* Aus Nitrosophenol (S. 375) und Diazobenzol neben Nitrosooxydiphenylbenzol (S. 543) und harzigen Producten (Borsche, *B.* **32**, 2936; *A.* **312**, 217). Aus Phenylbenzochinon (Spl. zu Bd. III, S. 398) und salzsaurem Hydroxylamin (B.). — Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 174—175°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in heissem Wasser.

5-Nitro-2-Oxybiphenyl $C_{12}H_9O_3N = C_6H_5.C_6H_3(NO_2).OH$. *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Nitrosoverbindung (s. o.) mit Salpetersäure (Borsche, *A.* **312**, 223). Aus Nitromalonaldehyd (Spl. Bd. I, S. 486) und Methylbenzylketon (Hptw. Bd. III, S. 143) in schwach alkalischer Lösung (Hill, Hale, *B.* **33**, 1241). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 126—128° (B.); 125—126° (corr.) (H., H.). — Das Benzoylderivat bildet farblose Nadeln; Schmelzp.: 120°; ziemlich löslich in absolutem Alkohol.

3,5-Dinitro-2-Oxybiphenyl $C_{12}H_8O_5N_2 = C_6H_5.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *B.* Aus 5-Nitroso-2-Oxybiphenyl (s. o.) bei Einwirkung conc. Salpetersäure oder durch Nitriren von o-Oxybiphenyl in Eisessiglösung (B., *B.* **32**, 2937; *A.* **312**, 224). — Bernsteingelbe Rauten oder Prismen (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 203—204°. Löslich in Chloroform, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

5-Amino-2-Oxybiphenyl $C_{12}H_{11}ON = C_6H_5.C_6H_3(NH_2).OH$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitrosoverbindung (s. o.) mit Zinn und Salzsäure (Borsche, *B.* **32**, 2936; *A.* **312**, 219). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 192° (B.); 198—199° (corr.) (Hill, Hale, *B.* **33**, 1242). — $C_{12}H_{11}ON.HCl$. Krystalle, die sich an der Luft grünlich färben. Schmelzp.: 214°.

4,4'-Diamino-2-Methoxybiphenyl $C_{13}H_{14}ON_2 = NH_2.C_6H_4.C_6H_3(NH_2).O.CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Reduction von Benzolazoveratrol (Hptw. Bd. IV, S. 1440) mit $SnCl_2$ + HCl + Alkohol (Jacobson, Jänicke, F. Meyer, *B.* **29**, 2687). — Rhomboëder. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether und Ligroïn.

Derivat eines Oxybiphenyls mit unbekannter Hydroxylstellung.

4-Nitro-x-Oxybiphenyl $C_{12}H_9O_3N = NO_2.C_6H_4.C_6H_4.OH$. *B.* Der Aethyläther entsteht beim Behandeln eines Gemenges von p-Nitroisodiazobenzol-Natrium und Phenetol mit Acetylchlorid (KÜHLING, *B.* **28**, 526). Man verseift mit rauchender Salzsäure bei 200°. — Hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ rothbraun gefärbt.

2. *Phenole $C_{13}H_{12}O$ (*S. 896–898*).

1) **o-Benzylphenol, 2-Oxydiphenylmethan* $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$ (*S. 896*). **7-Amino-2-Oxydiphenylmethan** (zur Bezifferung vgl. S. 109) $C_{13}H_{13}ON = C_6H_5.CH(NH_2).C_6H_4.OH$. *B.* Beim Eintragen von 20—25 g Natrium in die siedende Lösung von 20 g Phenylindoxazen (Hptw. Bd. IV, S. 410) in 250 ccm absolutem Alkohol (COHN, *M.* **15**, 665). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Aether und Chloroform, löslich in Säuren und verdünnten Alkalien. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Säuren in NH_3 und Cyclophenylenbenzylidenoxyd (Spl. zu Bd. II, S. 1111). — $Na.C_{13}H_{12}ON + 2H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{13}ON.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 194—196°. — $(C_{13}H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$ (bei 110°). Orangegelber Niederschlag. Nadeln aus Wasser. — $C_{13}H_{13}ON.HJ$. Nädelchen. — $C_{13}H_{13}ON.HNO_3 + H_2O$. Würfel. Schmelzp.: 98°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{13}ON)_2H_2SO_4$. Nadeln. — Oxalat $C_{13}H_{13}ON.C_2H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 214° unter Rothfärbung. — Tartrat $(C_{13}H_{13}ON)_2C_4H_6O_6$. Prismen. Zersetzt sich bei 245—250°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Krystallinisch.

Aethyläther $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5.CH(NH_2).C_6H_4.O.C_2H_5$. — $(C_{15}H_{17}ON.HCl)_2PtCl_4$. Rasch krystallinisch erstarrender Niederschlag (C., *M.* **16**, 270).

Bis-o-benzylphenylsulfon $(C_6H_5.CH_2.C_6H_4)_2SO_2$ s. *Hptw. Bd. II, S. 897, Z. 4 v. u.*

2) **p-Benzylphenol, 4-Oxydiphenylmethan* $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$ (*S. 896—898*). *B.* {Aus Phenol und Benzylchlorid} durch Einwirkung von wenig Chlorzink in freiwillig eintretender Reaction. Kp_{10}: 198—200° (LIEBMANN, D.R.P. 18977; *Frdl.* **I**, 23).

Aethyläther $C_{15}H_{16}O = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Durch Reduction von p-Benzoylphenetol (Hptw. Bd. III, S. 194) mit Natrium und Alkohol (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1002). — Oel. Kp_{12}: 203°. Kp_{37}: 217°. Kp_{760}: 317°. D^{24}: 1,038. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Konnte nicht verseift werden.

Chlorbenzylphenol $C_{13}H_{11}OCl = C_7H_7.C_6H_3Cl.OH$. *B.* Aus p-Benzylphenol und SO_2Cl_2 (PERATONER, VITALE, *G.* **28** I, 220). — Kp: 318—321°.

***ω-Dichlorbenzylphenolmethyläther** $C_{14}H_{12}OCl_2 = C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 897*). Einwirkung auf Benzylamin: HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3007.

4) *4-Methyl-4'-Oxybiphenyl, p-Oxyphenyl-p-Tolyl* $HO.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Durchschütteln von p-Diazotoluollösungen mit Phenol und Zersetzen der so erhaltenen Phenollösung, neben p-Tolylphenyläther (HIRSCH, D.R.P. 58001; *Frdl.* **III**, 52). — Schmelzpunkt: 155°. Kp: 330°.

5) *3-Methyl-2-Oxybiphenyl* $C_6H_5.C_6H_3(CH_3)^3(OH)^2$. **3-Methyl-5-Nitroso-2-Oxybiphenyl** $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5.C_6H_2(NO)(CH_3).OH$. *B.* Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitrosoorthokresol (BORSCHE, *A.* **312**, 233). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 179—180°. — Die Benzoylverbindung bildet hellgelbe Nadeln; Schmelzp.: 170—172°.

6) *2-Methyl-5-Oxybiphenyl* $C_6H_5.C_6H_3(CH_3)^2(OH)^5$. **4,4'-Diamino-2-Methyl-5-Methoxybiphenyl, Methyl-Methoxybenzidin** $C_{14}H_{16}ON_2 = (NH_2)C_6H_4.C_6H_2(CH_3)(O.CH_3)(NH_2)$. *B.* Durch Einwirkung von Zinnsalz und Salzsäure auf Benzolazo-p-Kresolmethyläther (GEIGY, D.R.P. 42006; *Frdl.* **I**, 463). — Nädelchen. Schmelzp.: 82°. — $C_{14}H_{16}ON_2.2HCl$. Leicht löslich. — Sulfat. Schwer löslich.

4,4'-Diamino-2-Methyl-5-Aethoxybiphenyl $C_{15}H_{18}ON_2 = (NH_2)C_6H_4.C_6H_2(CH_3)(O.C_2H_5)(NH_2)$. *B.* Beim Eintragen von Benzolhydrazo-p-Kresoläthyläther in mässig conc. Salzsäure oder kochende, verdünnte Schwefelsäure (NÖLTING, WERNER, *B.* **23**, 3263). Aus Benzolazo-p-Kresoläthyläther durch Umlagerung mittels $SnCl_2 + HCl$ (GEIGY, D.R.P. 42006; *Frdl.* **I**, 463). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 103—104° (G.); 107° (N., W.).

7) *1-Propen(1¹)-yl-Naphtol(4)* $CH_3.CH:CH.C_{10}H_6.OH$. **Methyläther** $C_{14}H_{14}O = CH_3.CH:CH.C_{10}H_6.O.CH_3$. *B.* Methoxynaphtoëaldehyd wird 18 Stunden lang mit 3 Thln. Propionsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumpropionat auf 180° erhitzt (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**,

814). — Nelkenartig riechendes Oel. Kp_9: 170—171°. — Pikrat. Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 120°.

Aethyläther $C_{15}H_{16}O = CH_3.CH:CH.C_{10}H_6.O.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Aethoxynaphtoëaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (R., *Bl.* [3] **17**, 815). — Kp_9: 177—178°. — Pikrat $C_{15}H_{16}O.C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 137° bis 138°.

3. *Phenole $C_{14}H_{14}O$ (*S. 898—899*).

5) ***p-Oxybibenzyl*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$ (*S. 899*). **p-Methoxystilbendibromid** $C_{15}H_{14}OBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus p-Methoxystilben und Brom in Aether (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 176). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 177°.

p-Methoxy-p′-Chlorstilbendibromid $C_{15}H_{13}OClBr_2 = C_6H_4Cl.CHBr.CHBr.C_6H_4.O.CH_3$. Nädelchen (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 197). Wird durch siedenden Eisessig zersetzt.

Derivate von Oxybitolylen. **Diamino-Dimethyl-Aethoxy-Biphenyl** $C_{16}H_{20}ON_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).C_6H_2(CH_3)(NH_2).O.C_2H_5$. a) **4,4′-Diamino-2,3′-Dimethyl-5-Aethoxybiphenyl** *s. Hptw. Bd. IV, S. 983, Z. 1 v. o. und Spl. dazu.*

b) **4,4′-Diamino-2,2′-Dimethyl-5-Aethoxybiphenyl.** *B.* Beim Eintragen eines Gemenges von 10 g m-Toluolazo-p-Kresoläthyläther und 80 g Alkohol in 160 g schwach erwärmte $SnCl_2$-Lösung (40 g $SnCl_2$ + 100 g HCl von 38%) (JACOBSON, PIEPENBRINCK, *B.* **27**, 2704). — $C_{16}H_{20}ON_2.2HCl$. Krystalle.

c) Wahrscheinlich: **2′,4-Diamino-2,5′-Dimethyl-5-Aethoxybiphenyl.** *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Reduction von p-Toluolazo-p-Kresetol mit $SnCl_2$ + HCl (J., P., *B.* **27**, 2713). — Kp_{35}: 237—243°.

I. *Phenole $C_nH_{2n-16}O$ (*S. 899—900*).

1. *Phenole $C_{14}H_{12}O$ (*S. 899—900*).

1) ***o-Oxystilben*** $HO.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$ (*S. 899—900*). WALTHER, WETZLICH (*J. pr.* [2] **61**, 178) erhielten nach {MICHAEL's Angaben} kein Oxystilben.

S. 900, Z. 26 v. o. statt: „170°“ lies: „107°“.

4) ***m-Oxystilben*** $OH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf ca. 240° von m-Oxystilbencarbonsäure $OH.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$ oder auch des entsprechenden Silbersalzes im CO_2-Strom (WERNER, *B.* **28**, 1999). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt.

5) ***p-Oxystilben*** $HO.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$. **p-Methoxystilben** $C_{15}H_{14}O = CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Anisaldehyd und Phenylessigsäure im Rohr bei 240° (Ausbeute 20%) (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 175). — Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Aether, heissem Benzol, Alkohol und Eisessig.

p-Methoxy-p′-Chlorstilben $C_{15}H_{13}OCl = CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Chlorphenylessigsäure und Anisaldehyd bei 300° (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 197). — Blätter. Schmelzp.: 177,5°.

p-Methoxybromstilben $C_{15}H_{13}OBr = CH_3.O.C_6H_3Br.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Bromanisaldehyd und Phenylessigsäure bei 220° (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 198). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 138°. Löslich in Aether.

p-Methoxy-p′-Nitrostilben $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und p-Nitrophenylessigsäure bei 210° im Rohr, oder in Gegenwart von $CaCl_2$ schon bei 130° (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 184). — Goldgelbe Blätter aus Eisessig. Schmelzp.: 133°. Löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether.

K. *Phenole $C_nH_{2n-18}O$ (*S. 901—903*).

1. *Phenole $C_{14}H_{10}O$ (*S. 901—903*).

1) ***2-Anthrol, 2-Oxyanthracen*** $C_6H_4<{CH \atop CH}>C_6H_3.OH$ (*S. 901*) (Bezifferung des Anthracenkerns vgl.: Hptw. Bd. II, S. 256). Ueber Azofarbstoffe aus Anthrol vgl.: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 21178; *Frdl.* **I**, 538.

1-Amino-2-Oxyanthracen $C_{14}H_{11}ON = C_{14}H_8(NH_2).OH$. *B.* Aus Nitroso-2-Oxyanthracen, welches aus 2-Oxyanthracen durch $NaNO_2$ + $ZnCl_2$ in alkoholischer Lösung

erhalten wird, mit H_2S in alkalischer Lösung (LAGODZINSKI, *B.* **27**, 1438; **28**, 1422). — Grünlichgelbe Blättchen aus Aether. Zersetzt sich bei 150°. Durch Oxydation entsteht Anthrachinon(1,2) (Spl. zu Bd. III, S. 440).

Triacetylderivat $C_{20}H_{17}O_4N = C_{14}H_8[N(C_2H_3O)_2].O.C_2H_3O$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Amino-2-Oxyanthracen mit Essigsäureanhydrid (L.). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 164°. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht ein Triacetylaminooxyanthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 420, Z. 6 v. o.).

Anthrathiol(2) $C_{14}H_{10}S = C_{14}H_9.SH$. *B.* Beim Eintragen von rohem anthracen-β-sulfinsaurem (S. 121) Zink in ein gekühltes Gemisch aus Zink und Salzsäure (HEFFTER, *B.* **28**, 2263). — Lichtgelbe Nadeln aus Benzol. Zersetzt sich oberhalb 220°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether. — $C_{14}H_9.S.HgCl$. Kanariengelber Niederschlag.

Anthryldimethylaminophenylsulfon $C_{22}H_{19}O_2NS = C_{14}H_9.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Grünliche Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 165° (H., *B.* **28**, 2260).

2) ****Anthranol, 9-Oxyanthracen*** $C_6H_4<\overset{C(OH)}{\underset{CH}{\vdots}}>C_6H_4$ (*S. 902, Z. 1 v. o.*). *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 1 Thl. o-Benzylbenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1465) mit 2 Thln. Vitriolöl auf 100° (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **27**, 2789). — Rhombische Nadeln (GILL, *Am.* **18**, 459). Beim Stehen der Lösung in Benzol in der Sonne, beim Kochen mit Xylol oder beim Einleiten von Luft in die Lösung in Kalilauge erfolgt Umwandlung in Dianthron (s. u.) und Bildung von wenig Anthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 406).

*S. 902, Z. 2 v. o. statt: „B. **15**, 1797" lies: „B. **9**, 1201".*

Dimethylaminoanthranol $C_{16}H_{15}ON = C_6H_4<\overset{CH}{\underset{C(OH)}{\vdots}}>C_6H_3N(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Dimethylamino-o-benzyl-Benzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1466) durch 1-stdg. Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 50° (LIMPRICHT, SEYLER, *A.* **307**, 313). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: zwischen 80 und 85°. Geht beim Liegen an der Luft in das zugehörige Oxanthranol, dann in das Anthrachinon (Spl. zu Bd. III, S. 413) über. Die Lösung in Alkalien ist gelb. Die Lösung in conc. Schwefelsäure giebt mit wenig conc. Salpetersäure Violettfärbung.

Dianthron (Dianthrol) $C_{28}H_{18}O_2 = C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CH}{}}>C_6H_4 \quad C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CH}{}}>C_6H_4 = C_6H_4<\overset{C(OH)}{\underset{C}{\vdots}}>C_6H_4 \quad C_6H_4<\overset{C(OH)}{\underset{C}{\vdots}}>C_6H_4$. *B.* Entsteht neben wenig Anthrachinon bei mehrwöchentlichem Stehen einer Benzollösung von Anthranol an der Sonne; bei 12-stdg. Kochen von Anthranol mit Xylol; beim Einleiten von Luft in eine Lösung von Anthranol in verdünnter Kalilauge, bis fast zur Entfärbung (ORNDORFF, BLISS, *Am.* **18**, 454). Aus Anthracen (S. 121) durch Erwärmen mit 63%iger Salpetersäure in Eisessig zum Sieden (DIMROTH, *B.* **34**, 222). — *Darst.* Durch Oxydation von Anthranol mit $FeCl_3$ in Eisessig (D.). — Monokline (GILL, *Am.* **18**, 460) Tafeln aus Aceton. Schmelzp.: gegen 250° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, unlöslich in Kalilauge (Trennung von Anthranol). Bei langsamem Verdunsten der Lösung in Benzol an der Luft erfolgt theilweise Oxydation zu Anthrachinon.

Diacetat $C_{32}H_{22}O_4 = C_{28}H_{16}O_2(C_2H_3O)_2$. Tafeln aus verdünnem Alkohol. Schmelzp.: 276—279° unter Zersetzung (O., B.).

4) ***1-Oxyphenanthren*** $\begin{matrix} C_6H_3(OH).CH \\ \vdots \qquad\quad \vdots\vdots \\ C_6H_4 —— CH \end{matrix}$ (Bezifferung des Phenanthrenkerns vgl. Hptw. Bd. II, S. 266).

1-Methoxyphenanthren $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9.O.CH_3$. *B.* Durch Destilliren seiner 10-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1720) unter 150—200 mm Druck (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 170). — Nadeln aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 105—106°. Kaum löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — **Pikrat** $C_{15}H_{12}O.C_6H_3O_7N_3$. Gelbrothe Nadelbüschel aus Alkohol. Schmelzp.: 153° (corr.). Wird von kaltem Wasser zerlegt.

5) ***3-Oxyphenanthren*** $\begin{matrix} C_6H_3(OH).CH \\ \vdots \qquad\quad \vdots\vdots \\ C_6H_4 —— CH \end{matrix}$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 2 g 3,4-Dimethoxyphenanthren, gelöst in 40 ccm Eisessig, mit 20 ccm conc. Jodwasserstoffsäure auf 130—135° (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1821). — Nadelbüschel aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich, ausser in kaltem Ligroïn.

3-Methoxyphenanthren $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9.O.CH_3$. *B.* Durch Destilliren der einige Zeit in geschmolzenem Zustande erhaltenen 3-Methoxyphenanthrencarbonsäure(10) im

Vacuum (P., WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 175). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 63°. — Pikrat. Rothe Nadeln aus conc. alkoholischer Lösung. Schmelzpunkt: 124,5° (corr.).

3-Acetoxyphenanthren $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9.O.CO.CH_3$. Schuppen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 114—115° (P., S., *B.* **33**, 1821).

6) ***4-Oxyphenanthren*** $\begin{matrix} C_6H_3(OH).CH \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ C_6H_4 \quad\quad CH \end{matrix}$. **4-Methoxyphenanthren** $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9.O.CH_3$. *B.* Durch Destilliren von 4-Methoxyphenanthren-Carbonsäure(9) bei 150 mm Druck (PSCHORR, JÄCKEL, *B.* **33**, 1827). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 68°. Kaum löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Pikrat $C_{15}H_{12}O.C_6H_3O_7N_3$. Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 187—188° (corr.).

4-Acetoxyphenanthren $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9.O.CO.CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 4-Methoxyphenanthren mit HJ in Eisessig und Kochen des erhaltenen Phenanthrols mit Acetanhydrid (P., J., *B.* **33**, 1828). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 58—59°.

4-Methoxydibromphenanthren $C_{15}H_{10}OBr_2 = C_{14}H_7Br_2.O.CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxyphenanthren und Brom in Chloroform (P., J., *B.* **33**, 1828). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 152° (corr.).

7) ***9-Oxyphenanthren*** $\begin{matrix} C_6H_4.CH \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ C_6H_4.C(OH) \end{matrix}$. *Desmotrope Form des Phenanthrons* $\begin{matrix} C_6H_4.CH_2 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$, *s. Hptw. Bd. III, S. 442 u. Spl. dazu.*

2. *Phenole $C_{15}H_{12}O$ (*S. 903*).

2) ***β-Methylanthranol, 2-Methyl-9-Oxyanthracen*** $C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH) \\ \vdots \\ CH \end{matrix} > C_6H_3.CH_3$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen einer Lösung von p-Methyl-o-benzyl-Benzoësäure in conc. Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* **314**, 241). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 100°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, weniger in Aether und CCl_4. Chromsäure oxydirt zu β-Methylanthrachinon. Alkoholische Natronlauge erzeugt Methylanthrachinon, eine Verbindung $C_{30}H_{22}O_2$ u. a.

Dimethyldianthron $C_{30}H_{22}O_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CH \end{matrix} > C_6H_3.CH_3 \quad C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CH \end{matrix} > C_6H_3.CH_3$ (?). *B.* Bei der Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf β-Methylanthranol neben anderen Verbindungen (L., *A.* **314**, 244). — Weisse, rechtwinklige Prismen. Schmelzp.: 207°. Wird von conc. Schwefelsäure, wie von alkoholischer Kalilauge zersetzt.

L. *Phenole $C_nH_{2n-20}O$ (*S. 903*).

2. Phenole $C_{17}H_{14}O$.

1) ***1-Benzylnaphtol(4)*** $C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH) = CH \\ \vdots \\ C(CH_2.C_6H_5):CH \end{matrix}$. **Benzalanil-α-Naphtol, Anilinobenzylnaphtol(?)** $C_{23}H_{19}ON = C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH) = CH \\ \vdots \\ C[CH(C_6H_5).NH.C_6H_5]:CH \end{matrix}$? *B.* Analog dem Benzalanil-β-Naphtol (s. u.) (BETTI, SPERONI, *G.* **30** II, 306). — Aus Benzin auf Zusatz von Ligroïn weisse, krystallinische Masse. Schmelzp.: 142°.

2) ***1-Benzylnaphtol(2)*** $C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_2.C_6H_5):C.OH \\ \vdots \\ CH = CH \end{matrix}$. **Benzalanil-β-Naphtol, Anilinobenzylnaphtol(?)** $C_{23}H_{19}ON = C_6H_4 < \begin{matrix} C[CH(C_6H_5).NH.C_6H_5]:C.OH \\ \vdots \\ CH = CH \end{matrix}$ (?). *B.* Beim mehrtägigem Stehen einer Lösung äquimolekularer Mengen von β-Naphtol (S. 519) und Benzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 29) in möglichst wenig Benzin bei gewöhnlicher Temperatur (Ausbeute 70—85 %, der Theorie); Zusatz eines Tropfens Piperidins wirkt beschleunigend auf die Reaction (BETTI, SPERONI, *G.* **30** II, 303). — Aus siedendem Alkohol weisse Nadeln. Schmelzp.: 170°. Verdünnte Säuren greifen bereits in der Kälte an, Alkalien selbst nicht in der Siedehitze. Giebt in Benzinlösung mit ätherischem $FeCl_3$ eine Rothfärbung, die auf Zusatz von überschüssigem $FeCl_3$ verschwindet in Folge Zersetzung des Körpers in seine Componenten β-Naphtol und Benzylidenanilin.

Benzal-β-naphtylamin-β-Naphtol, β-Naphtylaminobenzylnaphtol(?) $C_{27}H_{21}ON = C_{10}H_6(OH)[CH(C_6H_5).NH.C_{10}H_7]$ (?). *B.* Analog dem Benzalanil-β-Naphtol (s. o.) (B., S., *G.* **30** II, 305). — Aus Alkohol krystallinisches, weisses Pulver. Schmelzp.: 175°.

m-Nitrobenzalanil-β-Naphtol $C_{23}H_{18}O_3N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C[CH(C_6H_4.NO_2)(NH.C_6H_5):COH \\ CH \qquad\qquad\qquad\qquad CH\end{matrix}$? *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung äquimolekularer Mengen von β-Naphtol (S. 519) und m-Nitrobenzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 30) in möglichst wenig Benzin (B., S., *G.* **30** II, 304). — Aus Benzin + Ligroïn hellgelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzpunkt: 152°.

M. *Phenole $C_nH_{2n-22}O$ (*S. 903—905*).

Vor I. Phenole $C_{18}H_{14}O$.

1) ***2-Oxy-1,3-Diphenylbenzol*** $(C_6H_5)_2C_6H_3.OH$. **5-Nitroso-2-Oxy-1,3-Diphenylbenzol** $C_{18}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2(NO)C_6H_2.OH$. *B.* Aus Nitrosophenol (S. 375) und Diazobenzol neben Nitrosooxybiphenyl (S. 538) und harzigen Producten (Borsche, *B.* **32**, 2937; *A.* **312**, 211, 227). Aus 1,3-Diphenylbenzochinon (Spl. zu Bd. III, S. 462) und salzsaurem Hydroxylamin (B.). — Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 242—244°. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig, in Chloroform und Aether.

5-Nitro-2-Oxy-1,3-Diphenylbenzol $C_{18}H_{13}O_3N = (C_6H_5)_2(NO_2)C_6H_2.OH$. *B.* Aus Nitromalonaldehyd (Spl. Bd. I, S. 486) und Dibenzylketon (Hptw. Bd. III, S. 229) in schwach alkalischer Lösung (Hill, Soch, *B.* **33**, 1241; H., *Am.* **24**, 5). — Schiefe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.. 135—136° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn. — $K.C_{18}H_{12}O_3N + H_2O$.

Methyläther $C_{19}H_{15}O_3N = (C_6H_5)(NO_2)_2C_6H_2.O.CH_3$. Schmelzp.: 152—153° (corr.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Ligroïn (H.).

5-Amino-2-Oxy-1,3-Diphenylbenzol $C_{18}H_{15}ON = (C_6H_5)_2(NH_2)C_6H_2.OH$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitrosoverbindung (Borsche, *B.* **32**, 2938; *A.* **312**, 229) oder der entsprechenden Nitroverbindung (s. o.) (Hill, *Am.* **24**, 7). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 146—147° (B.); 149—150° (corr.) (H.). Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn. — $C_{18}H_{15}ON.HCl$. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen.

2) ***4-Oxy-1,2-Diphenylbenzol*** $(C_6H_5)_2C_6H_3.OH$. **Phenyläthoxybenzidin**, wahrscheinlich **4-Aethoxy-5-Amino-1-Phenyl-2-p-Aminophenylbenzol** $C_{20}H_{20}ON_2 = NH_2.C_6H_4.C_6H_2(O.C_2H_5)(C_6H_5).NH_2$. *B.* Man kuppelt Diazobenzol mit p-Oxybiphenyl (S. 538), äthylirt das so entstandene Benzolazo-p-Oxybiphenyl und reducirt nun mit $SnCl_2$ + HCl (Hirsch, D.R.P. 58295; *Frdl.* **III**, 25). — Weisse, amorphe Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

I. *Phenole $C_{19}H_{16}O$ (*S. 903—904*).

1) ****o-Diphenylkresol, o-Oxy-Triphenylmethan*** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.OH$ (*S. 903 bis 904*). **Acetat** $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH.C_6H_4.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-Oxytriphenylmethan mit Essigsäureanhydrid über freier Flamme (Schmidt, *C.* **1899** I, 172). — Aus Aethylalkohol monokline (Salomon) Tafeln. Schmelzp.: 81—82°.

*Tetramethyldiaminoxytriphenylmethan $C_{23}H_{26}ON_2 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_6H_4.OH$ (*S. 904*). *B.* Durch Reduction des zugehörigen Malachitgrünfarbstoffs, der beim Erwärmen von Salicylsäureanilid (Hptw. Bd. II, S. 1499) mit Dimethylanilin (S. 148) und $POCl_3$ entsteht (Nölting, *B.* **30**, 2589). Ein analoger Farbstoff ist auch aus o-Kresotinsäure darstellbar.

3) ***m-Diphenylkresol, m-Oxytriphenylmethan*** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.OH$.

Derivate des m-Oxydiaminotriphenylmethans $(NH_2.C_6H_4)_2CH.C_6H_4.OH$ vgl.: Höchster Farbw., D.R.P. 46384, 50286; *Frdl.* **II**, 31—38.

m-Oxy-p-sulfophenyl-Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{23}H_{26}O_4N_2S = HO.C_6H_3(SO_3H).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das entsprechende m-Aminoderivat (Spl. zu Bd. IV, S. 1196) (E. u. H. Erdmann, D.R.P. 64736; *Frdl.* **III**, 156). Durch 6-stdg. Erhitzen von m-oxybenzaldehyd-p-sulfosaurem Natrium (Spl. zu Bd. III, S. 81) mit Dimethylanilin (S. 148) und entwässerter Oxalsäure auf 110° (E. u. H. E.). — Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sultonsulfonsäure, die durch Oxydation einen blauen Säurefarbstoff liefert. — Natriumsalz. Sehr feine Blättchen, die sich leicht grün färben. Leicht löslich in siedendem Wasser.

m-Oxy-p-sulfophenyl-Tetraäthyldiaminodiphenylmethan, 3-Oxyleukobrillantgrünsulfonsäure(4) $C_{27}H_{34}O_4N_2S = OH.C_6H_3(SO_3H).CH[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Behandeln der entsprechenden 3-Aminoleukobrillantgrünsulfonsäure(4) (Hptw. Bd. IV, S. 1196) mit salpetriger Säure (E. u. H. E., *A.* **294**, 385). Beim Erhitzen auf 110° von 1 Thl. m-oxybenzaldehyd-p-sulfonsaurem Natrium mit 4 Thln. Diäthylanilin (S. 153) und 1,5 Thln. entwässerter Oxalsäure (E. u. H. E.). — Weisser, an der Luft grünlich werdender Niederschlag. Giebt durch Oxydation einen grünen Farbstoff.

Derivat eines Oxytriphenylmethans ungewisser Constitution. **p-Nitrosophenol-pp′-Tetramethyldiaminodiphenylmethan** $C_{23}H_{25}O_2N_3 = {}^{O}_{HO.N}{\gg}C_6H_3.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ oder $\overset{O}{O.N}{\gg}C_6H_3.CH{<}^{C_6H_4.N(CH_3)_2}_{C_6H_4.NH(CH_3)_2}$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von Nitrosophenol (S. 375) mit pp′-Tetramethyldiaminobenzhydrol (Hptw. Bd. II, S. 1078) in Alkohol (Möhlau, Klopfer, *B.* **32**, 2153). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 17°. Lösung in verdünnten Säuren orangegelb, in Alkohol goldgelb, nach Zusatz von alkoholischer Kalilauge hellgelb.

N. *Phenole $C_nH_{2n-24}O$ bis $C_nH_{2n-30}O$ (*S. 905*).

2. *Phenole $C_{21}H_{16}O$ (*S. 905*).

2) ***Phenylmethylanthranol*** $C_6H_4{<}^{C.C_6H_5}_{C.OH}{>}C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch innere Condensation von p-Tolyldiphenylmethan-o-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1482) mit conc. Schwefelsäure (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 980). — Gelbe, leicht veränderliche Krystalle.

2a. Tolylmethylanthranol $C_{22}H_{18}O = C_6H_4{<}^{C.C_6H_4.CH_3}_{C.OH}{>}C_6H_3.CH_3$.

B. Beim Lösen von Ditolylphenylmethan-o-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1483) in H_2SO_4 (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 975; Limpricht, *A.* **299**, 290). Beim Giessen in kaltes Wasser scheiden sich krystallinische Gebilde, Schmelzp.: 117°, ab, die an der Luft bei steigendem Schmelzpunkt in das entsprechende Oxanthranol (Spl. zu Bd. III, S. 262) übergehen (L.).

2b. Diphenyloxynaphtylmethan $C_{23}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH.C_{10}H_6.OH$.

4-Amino-1-Naphtol-pp′-Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{27}H_{29}ON_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_5(OH)(NH_2)$. *B.* Durch Reduction von α-Naphtochinonphenylhydrazon-pp′-Tetramethyldiaminodiphenylmethan oder dessen Acetylverbindung (Spl. zu Bd. IV, S. 795) mit Zinkstaub in Eisessig (Möhlau, Kegel, *B.* **33**, 2864). — Prismen aus Essigester. Schmelzp. (unscharf): 109—110°. Leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol und Eisessig. Die ersteren Lösungen färben sich durch Oxydation gelbroth, die Eisessiglösung bläulich. Liefert durch Kochen mit Salzsäure α-Hydronaphtochinon-pp′-Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Spl. zu Bd. II, S. 1008).

VII. *Phenole mit zwei Atomen Sauerstoff (*S. 905—1009*).

B. *Phenol $C_nH_{2n-4}O_2$ (*S. 905—906*).

***Dihydroresorcin** $C_6H_8O_2$ (*S. 905—906*). *B.* {. . . Natriumamalgam) . . . Resorcin . . . (Merling, ...}; Höchster Farbw., D.R.P. 77317; *Frdl.* **IV**, 1118). Aus 6 g γ-Acetylbuttersäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 243), gelöst in 59 ccm absolutem Aether, und 5 g gepulvertem, alkoholfreiem Natriumäthylat (Vorländer, *A.* **294**, 270). Den nach 24 Stunden abgehobenen Niederschlag löst man in Wasser und schüttelt mit Aether aus, säuert die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt wieder mit Aether aus. — K = 0,00055 (v. Schilling, V., *A.* **308**, 190). Bei der Einwirkung von Natriumhypobromit entsteht Glutarsäure (Spl. Bd. I, S. 292), neben Bromoform (Spl. Bd. I, S. 41) (V., *B.* 32, 1878). Bei längerem Kochen mit Barythydrat entsteht γ-Acetylbuttersäure. Durch Condensation mit Aldehyden entstehen Alkylidenbisdihydroresorcine (V., *A.* **309**, 348).

*Dioxim $C_6H_{10}O_2N_2 + 2H_2O = CH_2<{CH_2.C(:N.OH) \atop CH_2.C(:N.OH)}>CH_2 + 2H_2O$ (*S. 906*). Schmilzt gegen 156°. Verpufft beim Erhitzen über der Flamme (V., *A.* **294**, 271).

*__Formylidendihydroresorcin__ $C_{13}H_{16}O_4$ (*S. 906, Z. 28 v. o.) ist hier zu streichen. Siehe Spl. Bd. I, S. 545: Methylenbishydroresorcin.*

Homologe des Dihydroresorcins *s. Spl. Bd. I, S. 536.*

C. *Phenole $C_nH_{2n-6}O_2 = C_nH_{2n-8}(OH)_2$ (*S. 906—972*).

B. Beim Erhitzen der entsprechenden Diamine $C_nH_{2n-8}(NH_2)_2$ mit Salzsäure (von 10%) auf 180° (J. Meyer, *B.* **30**, 2569); $C_6H_4(NH_2)_2 + 2H_2O + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + 2NH_4Cl$.

Verbindungen mit zwei orthoständigen Hydroxylen, z. B. Brenzkatechin, Pyrogallol u. s. w. geben *Antimonylverbindungen* wie $C_6H_4<{O \atop O}>Sb.OH$, deren Halogensalze sich unverändert aus den verdünnten siedenden Halogenwasserstoffsäuren umkrystallisiren lassen, und lassen sich hierdurch von den Isomeren unterscheiden, deren Antimonylhalogenverbindungen zersetzt werden (Causse, *C. r.* **125**, 955; *A. ch.* [7] **14**, 526).

Monoalkyläther zweiwerthiger Phenole (hydroxylirte Phenoläther) lassen sich durch Verseifen der Dialkyläther mit wasserfreiem Aluminiumchlorid mit oder ohne Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels herstellen; vgl.: Merck, D.R.P. 94852; *C.* **1898** I, 540. Die hydroxylirten Phenoläther bilden im Gegensatz zu den einfachen Phenolen mit Kaliumcarbonat krystallisirte Verbindungen, die an trockener Luft beständig sind und schon durch Wasser theilweise zerlegt werden (Lederer, D.R.P. 94947; *C.* **1898** I, 540).

Umsetzungsverhältnisse der Dinatriumverbindungen zweiwerthiger Phenole mit *α-Bromfettsäureestern*: Bischoff, *B.* **33**, 1691.

S. 907, Z. 7 v. u. statt: „698" lies: „648".

I. *Phenole $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$ (*S. 907—954*).

1) ****Brenzkatechin, Phendiol(1,2)*** (*S. 907—914*). *B.* Entsteht, neben Phenol, Hydrochinon und einem amorphen Product, in ziemlich reichlicher Menge bei der Einwirkung von H_2O_2 + Ferrosulfat auf Benzol bei 45° (Cross, Bevan, Heiberg, *B.* **33**, 2018). Aus 3,4-Dioxystyrol (Spl. zu Bd. II, S. 972) beim Destilliren unter 12 mm Druck (Kunz-Krause, *B.* **30**, 1620). Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 553) mit Salzsäure (von 10%) auf 180° (J. Meyer, *B.* **30**, 2569). — *Darst.* Durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Guajakol (S. 546) (Hartmann, Gattermann, *B.* **25**, 3532; D.R.P. 70718; *Frdl.* **III**, 52). Durch Erhitzen von o-Chlor- oder Brom-Phenol (S. 368, 372) mit Natronlauge (D: 1,53) unter Druck (Merck, D.R.P. 84828; *Frdl.* **IV**, 114). Durch Erhitzen von Brenzkatechin-4-Sulfonsäure (aus Halogenphenolsulfonsäure) (S. 563) mit Mineralsäuren (Gilliard, Monnet & Cartier, D.R.P. 97099; *C.* **1898** II, 522). Durch Verschmelzen von α-Phenoldisulfonsäure (S. 490) mit Natron und Erhitzen des Products (Brenzkatechinmonosulfonsäure) mit 50%iger Schwefelsäure auf ca. 200° (M., D.R.P. 80817; *Frdl.* **IV**, 116). Durch 10—15-stdg. Erhitzen einer conc. wässerigen Lösung von brenzkatechindisulfonsaurem Natrium (S. 564, aus Phenoltrisulfosäure erhältlich) auf 200—215° (Tobias, D.R.P. 81209; *Frdl.* **IV**, 117).

Ueber die Isolirung von Brenzkatechin aus den Destillationsproducten bituminöser Schiefer vgl.: Gewerkschaft Messel, D.R.P. 68944; *Frdl.* **III**, 844.

Aus Ligroïn und Aether monokline (scheinbar hexagonale) Prismen oder Tafeln (Beckenkamp, *Z. Kr.* **33**, 599; vgl. Negri, *G.* **26** I, 75). Kp: 245° (Gräbe, *A.* **254**, 296 Anm.). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **32**, 50. Specifisches Gewicht der wässerigen Lösung: J. Traube, *B.* **31**, 1569. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,63 bei 15° (Perkin, *Soc.* **69**, 1185). Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 622. Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption: Lepetit, *Bl.* [3] **23**, 627. Bei der Einwirkung von Jod auf das in trockenem $CHCl_3$ suspendirte Pb-Salz des Brenzkatechins entsteht ein rothes, nicht unzersetzt destillirbares Oel, welches von Wasser und Alkohol zersetzt wird und wahrscheinlich o-Benzochinon, $C_6H_4O_2$, ist, da es von $(NH_4)_2S$ zu Brenzkatechin reducirt wird, mit Salzsäure Chlorbrenzkatechin (S. 555) und mit Anilin Dianilinochinonanil (Hptw. Bd. III, S. 341) liefert (Jackson, Koch, *B.* **31**, 1458). Farbenerscheinungen bei der Behandlung der alkoholischen Brenzkatechin-Lösung mit Natrium: Kunz-Krause, *Ar.* **236**, 544. Brenzkatechin bildet mit SO_2Cl_2 je nach den Mengen Monochlor- und Dichlor-Brenzkatechin (S. 555) (Peratoner, *G.* **28** I, 221). Reagirt mit Aethylnitrit, unter

Schwarzfärbung, äusserst heftig (RUPE, LABHARD, *B.* **30**, 2445 Anm.). Durch Erhitzen von Brenzkatechin mit Alkoholen bei Gegenwart von Chlorzink können Homologe des Brenzkatechins gewonnen werden (MERCK, D.R.P. 78882; *Frdl.* **IV**, 115). Das Dinatriumsalz reagirt mit Dichloracetal (Hptw. Bd. I, S. 928, Z. 3 v. u.) bei 200° unter Bildung von Glyoxal-o-Phenylendiäthylacetal (S. 555) (HESSE, *B.* **31**, 598). Durch Einwirkung von Pikrylchlorid (S. 51) auf Brenzkatechin entsteht Dinitro-o-Phenylendioxyd (S. 559) (HILLYER, *Am.* **23**, 125). Das Dinatriumsalz liefert mit α-Bromfettsäureestern neben den normalen Reactionsproducten $C_6H_4[O.C(a,b).CO_2R]_2$ auch Lactone $C_6H_4<{O.C(a,b) \atop O.CO}$ (BISCHOFF, *B.* **33**, 1669). Brenzkatechin liefert mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung ein Gemisch von Brenzkatechin-Monobenzoat und -Dibenzoat (Hptw. Bd. II, S. 1149) (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 104). Mit Benzolsulfinsäure (S. 66) und $K_2Cr_2O_7$ entsteht 3,4-Dioxydiphenylsulfon (Spl. zu Bd. II, S. 1018). Verwendung zur Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen mit Schwefel, NH_4Cl und NaOH: VIDAL, D.R.P. 84632; *Frdl.* **IV**, 1048.

* *Reaction* (*S. 908*). Die Färbung durch $FeCl_3$ wird durch Natriumacetat violett (WISLICENUS, *A.* **291**, 174). Abhängigkeit der Eisenchloridreaction vom Lösungsmittel: J. TRAUBE, *B.* **31**, 1569. Brenzkatechin wird durch $CaCl_2 + NH_3$ gefällt, während Resorcin und Hydrochinon nicht gefällt werden (BÖTTINGER, *B.* **28** Ref., 327).

$Ca(C_6H_5O_2)_2$. Nadeln (B., *B.* **28** Ref., 327). — $^*C_6H_4<{O \atop O}>Sb.OH$. *Darst.* Man löst einerseits Brenzkatechin (50 g) in Wasser (200 g) und sättigt die Lösung mit NaCl; andererseits $SbCl_3$ (100 g) in gesättigter Kochsalzlösung (200 g) und neutralisirt mit Soda bei Gegenwart von überschüssigem NaCl, bis der Niederschlag eben bestehen bleibt, und filtrirt alsdann. Nach der Vereinigung der warmen klaren Lösungen beginnt binnen Kurzem Krystallabscheidung (CAUSSE, *C. r.* **125**, 955; *A. ch.* [7] **14**, 538). Kleine, farblose Krystalle. Unschmelzbar, unveränderlich an der Luft. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in den Halogenwasserstoffsäuren zu den betreffenden Salzen. Schwefelsäure, H_2S, Säurechloride und überschüssige Anhydride wirken zerlegend. Essigsäure liefert das Acetat. — $C_6H_4O_2:Sb.Fl$. Tafelförmige Krystalle (C.). — $C_6H_4O_2:Sb.Cl$. Krystalle mit abgestumpften Ecken. Unschmelzbar. Unlöslich in den meisten Mitteln. Wird durch viel Wasser dissociirt. — $C_6H_4O_2:Sb.Br$. Aehnlich, aber leichter zersetzlich durch Wasser (C.). — $C_6H_4O_2:Sb.J$. Farblose Krystalle. Röthen sich in der Hitze unter Zersetzung (C.). — $C_6H_4O_2:Sb.OH.SbOJ$. Orangeroth (C.). — $C_6H_4O_2:Sb.O.CO.CH_3$. Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in neutralen Mitteln (C.). — $C_6H_4O_2:Sb.O.CO.CO_2H$. Mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser und nicht dissocierbar (C.). — $C_6H_4<{O \atop O}>Bi.OH$. Gelbes Pulver (RICHARD, *C.* **1900** II, 629).

Alloxanbrenzkatechin $C_{10}H_8O_6N_2$. *B.* Aus Brenzkatechin und Alloxan (Spl. Bd. I, S. 786) (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 107720; *C.* **1900** I, 1113). — Derbe Prismen aus Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen über 200°.

* **Methyläther, Guajakol** $C_7H_8O_2 = HO.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 909*). *V.* Im Nadelholztheer (STRÖM, *Ar.* **237**, 535). — *B.* Bei der trockenen Destillation von Lariciresinol (Spl. zu Bd. III, S. 563) (M. BAMBERGER, VISCHNER, *M.* **21**, 564). Durch 3-stdg. Erhitzen gleicher Mengen Veratrol (S. 547), Kali und Alkohol auf 180—200° (MERCK, D.R.P. 78910; *Frdl.* **IV**, 122). Durch Erhitzen einer Lösung von diazotirtem o-Anisidin (S. 385) mit einer starken Schwefelsäure, die viel Natriumsulfat enthält (SMITH, *C.* **1898** II, 31). — *Darst.* Durch Kochen von diazotirtem o-Anisidin mit Schwefelsäure von mindestens 35% bei Temperaturen über 135°, indem man das Guajakol durch einen Wasserdampfstrom abtreibt (KALLE & Co., D.R.P. 95339; *C.* **1898** I, 542).

Abscheidung von Kreosol ((Hptw. Bd. II, S. 958) und Guajakol *aus dem Kreosot* mittels der Mg-Salze: KUMPF, D.R.P. 87971; *Frdl.* **IV**, 119; mittels der Baryumsalze: v. HEYDEN, D.R.P. 56003: *Frdl.* **II**, 11, 562. Guajakol verbindet sich mit verschiedenen Salzen (wie Chlorcalcium, Natriumacetat) zu festen Verbindungen, die zur Abscheidung des Guajakols aus Mischungen (Kreosot) benutzt werden können (Chem. Werke Byk, D.R.P. 100418; *C.* **1899** I, 764).

Hexagonale Krystalle: SAMOILOW, *Z. Kr.* **32**, 503. Krystallisationsgeschwindigkeit: FRIEDLÄNDER, TAMMANN, *Ph. Ch.* **24**, 152. Schmelzp.: 28,3°. Kp: 205° (i. D). D^4_4: 1,1492. D^{15}_{15}: 1,1395. D^{40}_{40}: 1,123. Magnetisches Drehungsvermögen 14,09 bei 15,6° (PERKIN, *Soc.* 69, 1240). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 51. Umsetzung des Natriumsalzes mit α-Bromfettsäureestern: BISCHOFF, *B.* **33**, 1392. Verhalten im Thierkörper: vgl. FONZES-DIACON, *C.* **1898** I, 901. Ueber Sulfonsäuren von Guajakolestern: vgl. WENDT, LEHMANN, D.R.P. 94078; *Frdl.* **IV**, 1115.

Pikrat $C_7H_8O_2.C_6H_3O_7N_3$. *B.* Aus Guajakol und Pikrinsäure in siedender alkoholischer Lösung (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] 6 II, 306). — Orangerothe Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 80°. Zerfällt sehr leicht in die Componenten.

Alloxanguajakol $C_{11}H_{10}O_6N_2.H_2O$. Derbe Krystalle aus Wasser. Schmilzt bei 150° unter Gasentwickelung (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 107720; *C.* **1900** I, 1113).

***Dimethyläther, Veratrol** $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(O.CH_3)_2$ (*S. 909*). Kp: 207,1° (i. D.). D^4_4: 1,1004. D^{15}_{15}: 1,0914. D^{25}_{25}: 1,0842. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,83 bei 15,1° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1240). Kryoskopisches Verhalten in Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 55.

***Methyläthyläther** $C_9H_{12}O_2 = CH_3.O.C_6H_4.O.C_2H_5$ (*S. 909*). Liefert in Eisessiglösung zwei Mononitroproducte (S. 558) (WISINGER, *M.* **21**, 1007).

***Aethyläther, Guäthol** $C_8H_{10}O_2 = HO.C_6H_4.O.C_2H_5$ (*S. 909*). *Darst.* Durch Zufliessenlassen der Diazolösung aus o-Phenetidin (S. 385) zu auf 135—140° erhitzter Schwefelsäure, wobei das Reactionsproduct durch den destillirenden Wasserdampf mitgerissen wird (KALLE & Co., D.R.P. 97012; *C.* **1898** II, 521). — Schmelzp.: 28—29°. Kp: 217° (K. & Co.). Schmelzp.: 27—28°. Kp: 214—216° (MERCK, D.R.P. 92651; *Frdl.* **IV**, 123).

***Diäthyläther** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(O.C_2H_5)_2$ (*S. 909*). *B.* Aus Guäthol, Aetzkali und Jodäthyl (WISINGER, *M.* **21**, 1008). — Schmelzp.: 43—45°. Liefert in Eisessiglösung ein p-Mononitroproduct (S. 558).

Methylbromäthyläther $C_9H_{11}O_2Br = CH_3.O.C_6H_4.O.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus Guajakol (S. 547), alkoholischer Kalilauge und überschüssigem Aethylenbromid (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] 6 II, 33). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 49°. Löslich in den gewöhnlichen Mitteln. Flüchtig mit Wasserdampf. Liefert mit HNO_3 ein Trinitroderivat (S. 560).

Monopropyläther $C_9H_{12}O_2 = HO.C_6H_4.O.C_3H_7$. Kp: 223—226° (MERCK, D.R.P. 92651; *Frdl.* **IV**, 123).

Monobutyläther $C_{10}H_{14}O_2 = HO.C_6H_4.O.C_4H_9$. Kp: 231—234° (M.,).

Monoisoamyläther $C_{11}H_{16}O_2 = HO.C_6H_4.O.C_5H_{11}$. Kp: 245—248° (M.).

Methylallyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.O.C_6H_4.O.C_3H_5$. Flüssig. Kp_{878}: 215° (MARFORI, *J.* **1890**, 1196).

Methylenäther $C_6H_4<^{O}_{O}>CH_2$ *s. S. 554.*

***Aethylenäther** $C_8H_8O_2 = C_6H_4<^{O.CH_2}_{O.CH_2}$ (*S. 909*). D^0: 1,186. Wird durch Kochen mit Jodwasserstoff nicht verändert (MOUREU, *C. r.* **126**, 1426).

Dibromäthylenäther $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_4<^{O.CHBr}_{O.CHBr}$. *B.* Aus Aethenbrenzkatechin (s. u.) und Brom in CS_2 (M., *C. r.* **128**, 560). — Prismen. Schmelzp.: 103—104,5°. Wird beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von Glyoxal (Spl. Bd. I, S. 485), Brenzkatechin und HBr leicht zersetzt.

Aethylenglykol-Phenyl-o-Methoxyphenyläther $C_{15}H_{16}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus Phenolnatrium und Brenzkatechin-Methylbromäthyläther (s. o.) (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] 6 II, 33). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 75°.

Glykol-Bismethoxyphenyläther $C_{16}H_{18}O_4 = C_2H_4(O.C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Aus Guajakol (S. 546), alkoholischer Kalilauge und berechneter Menge von Aethylenbromid (DI B., *R. A. L.* [5] **6** II, 33; MERCK, D.R.P. 83148; *Frdl.* **IV**, 1116). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 138—139° (M.); 130° (DI B.); 125° (MARFORI, *J.* **1890**, 1197). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

Brenzkatechindibrompropylenäther $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_4<^{O.CHBr}_{O.CBr.CH_3}$. Ist sehr unbeständig. Wird beim Erhitzen mit Wasser in Brenzkatechin und Methylglyoxal (Spl. Bd. I, S. 485) gespalten (MOUREU, *C. r.* **128**, 670).

Propylenglykol-Bismethoxyphenyläther $C_{17}H_{20}O_4 = CH_3.CH(O.C_6H_4.O.CH_3).CH_2.O.C_6H_4.O.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 99° (MARFORI, *J.* **1890**, 1197).

Trimethylenglykol-Bismethoxyphenyläther $C_{17}H_{20}O_4 = CH_2(CH_2.O.C_6H_4.O.CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 113—114° (M.).

Brenzkatechinäther des Aethendiols, „Aethenbrenzkatechin" $C_8H_6O_2 = C_6H_4<^{O.CH}_{O.CH}$. *B.* Bei Einwirkung von siedendem Acetylchlorid auf o-Oxyphenoxyacetal (S. 554) oder auf Brenzkatechinäthoxyäthan (S. 554) (MOUREU, *C. r.* **128**, 559; *A. ch.* [7] **18**, 130). — *Darst.* 3 Thle. Chinolin, werden mit 1 Thl. P_2O_5 gemischt und mit 1 Thl.

o-Oxyphenoxyacetaldehyd (S. 554) geschüttelt (M.). — Farbloses Oel. Schmelzpunkt zwischen —20° und —16°. Kp_{13}: 76°. Kp_{760}: 193° (corr.). D^0: 1,204. Absorbirt, in CS_2 gelöst, 1 Mol.-Gew. Brom.

Brenzkatechinäther des Propendiols (1,2), „Methyläthenbrenzkatechin" $C_9H_8O_2$ $= C_6H_4<\begin{matrix}O.CH\\ \vdots\\ O.C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei Einwirkung von P_2O_5 in Gegenwart von Chinolin auf o-Oxyphenoxyaceton (S. 555) (M., *C. r.* **128**, 670; *A. ch.* [7] **18**, 134). — *Darst.* Ein Gemenge von $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Orthoameisenäther und 3 Mol.-Gew. Acetylchlorid wird zu 1 Mol.-Gew. o-Oxyphenoxyaceton gegeben und nach der ersten heftigen Reaction eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht (M.). — Oelige Flüssigkeit. Erstarrt nicht in siedendem CH_3Cl. Kp_{18}: 97—102°. Kp: 213—218°. D^0: 1,1593. Absorbirt, in CS_2 gelöst, 1 Mol.-Gew. Brom.

Brenzkatechinglycerinäther $C_9H_{10}O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}O.CH_2\\ \vdots\\ O.CH.CH_2.OH\end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von $\alpha\beta$-Dibrompropylalkohol (Hptw. Bd. I, S. 245) auf Dinatriumbrenzkatechin (M., *C. r.* **126**, 1427). — Weisse, geruchlose Nadeln. Schmelzp.: 89—90°. Kp: 283—286°. Der Essigsäureester siedet unter 30 mm bei 185—188°.

Brenzkatechin-Methyl-o-Nitrophenyläther, Guajakol-o-Nitrophenyläther $C_{13}H_{11}O_4N = CH_3.O.C_6H_4.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von o-Bromnitrobenzol (S. 51) mit Guajakolkalium (S. 546) in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 949). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 55°. Kp_{10}: 213°.

Brenzkatechin-Methyl-p-Nitrophenyläther $C_{13}H_{11}O_4N = CH_3.O.C_6H_4.O.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von p-Bromnitrobenzol (S. 52) und Guajakolkalium auf 140° bis 150° (B., *Bl.* [3] **17**, 949). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 103,5—104°. Kp_{10}: 216°.

Brenzkatechin-Methylpikryläther, Pikrylguajakol $C_{13}H_9O_8N_3 = CH_3.O.C_6H_4.O.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid (S. 51) und Guajakolkalium (B., *Bl.* [3] **17**, 949). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 117—118°.

*Säurederivate des Brenzkatechins (*S. 910*). **Brenzkatechinschwefligsäureester** $C_6H_4O_3S = C_6H_4<\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}>SO$. *B.* Aus Brenzkatechin und $SOCl_2$ (Anschütz, Posth, *B.* **27**, 2752). — Flüssig. Kp: 210—211°. Kp_{16}: 98,5—99,0°. D^{15}: 1,409.

Brenzkatechinschwefelsäuren $HO.C_6H_4.O.SO_3H$ und $C_6H_4(O.SO_3H)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 914.*

o-Methoxyphenylschwefelsäuremethylester $C_8H_{10}O_5S = CH_3.O.C_6H_4.O.SO_3.CH_3$. *B.* Aus Methylschwefelsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 331) und Guajakol (S. 546) (Bayer & Co., D.R.P. 75456; *Frdl.* **IV**, 1113). — Oel. Kp: 208°.

o-Methoxyphenylschwefelsäureäthylester $C_9H_{12}O_5S = CH_3.O.C_6H_4.O.SO_3.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 332) auf wässerig-alkalische Guajakollösung (B. & Co., D.R.P. 73165; *Frdl.* **III**, 865). — Wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel. Kp: 200° unter geringer Zersetzung. Flüchtig mit Wasserdampf.

o-Methoxyphenylschwefelsäureisobutylester $C_{11}H_{16}O_5S = CH_3.O.C_6H_4.O.SO_3.C_4H_9$. *B.* Aus Isobutylschwefelsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 333) und Guajakol (B. & Co., D.R.P. 75456; *Frdl.* **IV**, 1113). — Kp: 210° unter Zersetzung.

S. 910, Z. 6 v. o. statt: „130°" lies: „30°".

***Brenzkatechinphosphin** $C_{18}H_{12}O_6P_2 = \left(C_6H_4<\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right)_3P_2$ (*S. 910*). Kp_1: 202—203° (Anschütz, Posth, *B.* **27**, 2752).

S. 910, Z. 10 v. o. statt: „260°" lies: „360°".
S. 910, Z. 14 v. o. statt: „300°" lies: „360°".

Guajakolphosphit $C_{21}H_{21}O_6P = P(O.C_6H_4.O.CH_3)_3$. *B.* Aus Phosphortrichlorid und Guajakolnatrium (S. 546) unter Kühlung in alkoholischer Suspension (Ballard, *C.* **1897** II, 49; D.R.P. 95578; *C.* **1898** I, 811). — Weisses, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Glycerin und fetten Oelen, sehr wenig in Wasser, Benzin und Aceton.

o-Oxyphenylphosphorsäure $C_6H_7O_5P = HO.C_6H_4.O.PO(OH)_2$. *B.* Brenzkatechin wird mit P_2O_5 erhitzt (Genvresse, *C. r.* **127**, 523). — Nadeln. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol.

Guajakolphosphat $C_{21}H_{21}O_7P = PO(O.C_6H_4.O.CH_3)_3$. *B.* Aus Guajakol (S. 546) und PCl_5 in Benzollösung mit darauffolgender Einwirkung von Wasserdampf (di Boscogrande, *R. A. L.* [5] **6** II, 33). — Weisse Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 91°.

Phosphorsäuretrisäthoxyphenylester $C_{24}H_{27}O_7P = PO(O.C_6H_4.O.C_2H_5)_3$. Farblose Krystalle. Schmelzp.: 131—132°. Löslich in Alkohol (MERCK, *C.* **1899** I, 706).

* **Guajakolacetat** $C_9H_{10}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.CH_3$ (*S. 910, Z. 22 v. o.*). *Darst.* Zu einem Gemisch von 120 g Guajakol (S. 546) und 110 g Essigsäureanhydrid giebt man 2 Tropfen conc. Schwefelsäure. Nach dem Erkalten giebt man etwas $CaCO_3$ hinzu, filtrirt und fractionirt (FREYSS, *C.* **1899** I, 835). — Kp_{738}: 239—241°. Kp_{50}: 143°. D^0: 1,156 (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 426).

* **Guajakolchloracetat** $C_9H_9O_3Cl = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.CH_2.Cl$ (*S. 910, Z. 24 v. o.*). *B.* Aus Guajakol (S. 546), Monochloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) und Phosphoroxychlorid (in Pyridinlösung) (EINHORN, D.R.P. 105346; *C.* **1900** I, 270). — Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 58—60°.

Guajakoldiäthylaminoacetat, Diäthylaminoessigsäure-o-Methoxyphenylester $C_{13}H_{19}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) und Guajakolchloracetat (s. o.) (E., D.R.P. 105346; *C.* **1900** I, 270). — Nadeln. Schmelzpunkt: 208°. — **Chlorhydrat.** Prismen. Schmelzp.: 184°.

Guajakoldiisobutylaminoacetat $C_{17}H_{27}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.CH_2.N(C_4H_9)_2$. Oel. Das jodwasserstoffsaure Sals krystallisirt aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Aether in glänzenden Blättchen vom Schmelzp.: 145° (E., D.R.P. 105346; *C.* **1900** I, 270).

Buttersäure-o-Aethoxyphenylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.O.CO.C_3H_7$. Farblose Flüssigkeit. Kp: 260° (MERCK, *C.* **1899** I, 706).

Valeriansäure-o-Aethoxyphenylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.O.CO.C_4H_9$. Flüssigkeit. Kp: 262° (M., *C.* **1899** I, 706).

Ueber Guajakolester der höheren Fettsäuren vgl.: v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 70483, 71446; *Frdl.* **III**, 855, 856.

* Kohlensäurederivate des Brenzkatechins (*S. 910*). * **Brenzkatechincarbonat** $C_7H_4O_3 = C_6H_4{:}O_2{:}CO$ (*S. 910, Z. 26 v. o.*). *B.* Durch Destillation von Brenzkatechinmonokohlensäureester (s. u.) (EINHORN, *A.* **300**, 142). — *Darst.* Durch Schütteln einer gut gekühlten wässerigen Lösung von Brenzkatechin (73,3 g) und Aetznatron (53,3 g) mit einer 20%igen Lösung von 66 g Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in Toluol (E., *A.* **300**, 141; v. H. Nfl., D.R.P. 72806; *Frdl.* **III**, 854). — Schmelzp.: 120°. Giebt beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Brenzkatechinkohlensäureester $OH.C_6H_4.CO.O.C_2H_5$, mit primären und secundären Basen glatt substituirte Brenzkatechinkohlensäureamide: $C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}CO + NHRR_I = HO.C_6H_4.O.CO.NRR_I$, mit Hydrazin zwei Verbindungen, nämlich das Dibrenzkatechinkohlensäurehydrazid und das Brenzkatechinkohlensäurehydrazid (S. 550).

Brenzkatechinbiskohlensäuremethylester $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O.CO_2.CH_3)_2$. *B.* Aus Brenzkatechin, Chlorameisensäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 465) und $CaCO_3$ (SYNIEWSKI, *B.* **28**, 1875). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 41°.

Brenzkatechinmonokohlensäureäthylester $C_9H_{10}O_4 = HO.C_6H_4.O.CO.O.C_2H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Brenzkatechincarbonat (s. o.) mit Alkohol (EINHORN, *A.* **300**, 140; Höchster Farbw., D.R.P. 92535; *Frdl.* **IV**, 1110). In geringer Menge aus Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) durch Zutropfenlassen zu Brenzkatechin in Pyridin (E.). — Prismatische Nadeln aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 58°. Aus der Lösung in Alkalilauge durch Säuren unverändert wieder ausfällbar. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Brenzkatechincarbonat.

Brenzkatechinkohlensäureisoamylester $C_{12}H_{16}O_4 = HO.C_6H_4.O.CO_2.C_5H_{11}$. *B.* Aus Brenzkatechincarbonat (s. o.) beim Kochen mit Amylalkohol (E., *A.* **300**, 142; H. F., D.R.P. 92535; *Frdl,* **IV**, 1110). — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 153°.

Brenzkatechinkohlensäurediäthylamid $C_{11}H_{15}O_3N = HO.C_6H_4.O.CO.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Brenzkatechincarbonat (s. o.) und Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) (E., *A.* **300**, 145; H. F., D.R.P. 92535; *Frdl.* **IV**, 1110). — Monokline (GROTH) Prismen. Schmelzp.: 78°.

Dibrenzkatechinkohlensäureäthylendiamid $C_{16}H_{16}O_6N_2 = HO.C_6H_4.O.CO.NH.CH_2.CH_2.NH.CO.O.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Brenzkatechincarbonat (s. o.), in Alkohol suspendirt, durch Zusatz von Aethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 625) (E.; H. F.). — Blättchen aus heissem, absolutem Alkohol. Schmelzp.: 165,5°.

Brenzkatechinkohlensäureanilid $C_{13}H_{11}O_3N = HO.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Brenzkatechincarbonat (s. o.) und Anilin (molekulare Mengen) durch Erwärmen, Lösen der Masse in verdünnter Natronlauge und Ausscheiden mit verdünnter Salzsäure (E.; H. F.). — Weisse Schüppchen aus Alkohol. Schmelzp.: 146°. Löslich in Aether, Benzol u. s. w.

Brenzkatechinkohlensäureisamylbenzylamid $C_{19}H_{23}O_3N = HO.C_6H_4.O.CO.N(C_5H_{11}).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Isoamylbenzylamin (S. 289) und Brenzkatechincarbonat (s. o.)

bei vorsichtigem Erhitzen (E., PFEIFFER, *A.* **310**, 222). — Würfelförmige Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 74°.

Brenkatechinkohlensäure-p-Phenetidid $C_{15}H_{15}O_4N = HO.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Brenzkatechincarbonat (S. 549) und p-Phenetidin (S. 397) bei gewöhnlicher Temperatur (E., *A.* **300**, 143; H. F., D.R.P. 92535; *Frdl.* **IV**, 1110). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 146°. Löslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

Brenzkatechinkohlensäurehydrazid $C_7H_8O_3N_2 = HO.C_6H_4.O.CO.NH.NH_2$. *B.* Als Hauptproduct aus 5 g Brenzkatechincarbonat (S. 549) und 1,9 g Hydrazin in Alkohol; nebenbei gebildetes Dihydrazid (s. u.) wird aus der entstandenen Krystallmasse mittels absoluten Alkohols ausgekocht (E., *A.* **300**, 136, 148; H. F., D.R.P. 92535; *Frdl.* **IV**, 1110). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 154°. Zersetzt sich bei 240°. Reducirt Silbernitrat in der Kälte, FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Liefert mit Aldehyden meist schwer lösliche und gut krystallisirende Verbindungen $HO.C_6H_4(O.CO.NH.N:CH.R)$, geht dagegen, soweit untersucht, mit Ketonen keine Reaction ein.

Acetylverbindung $C_9H_{10}O_4N_2$. *B.* Mittels Essigsäureanhydrid in Aether (E., *A.* **300**, 149). — Krystallinisches Pulver aus wenig heissem Wasser. Schmelzp.: 180°.

Aethylidenverbindung $C_9H_{10}O_3N_2 = HO.C_6H_4.O.CO.NH.N:CH.CH_3$. *B.* Aus dem Brenzkatechinkohlensäurehydrazid mittels frisch bereiteten Acetaldehyds in Alkohol (E., *A.* **300**, 151). — Körnige Masse. Schmelzpunkt des Rohproducts: 125°. Fällt aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure nicht mehr aus und entwickelt hierbei Aldehydgeruch.

Dibrenzkatechinkohlensäurehydrazid $C_{14}H_{12}O_6N_2 = HO.C_6H_4O.CO.NH.NH.CO.O.C_6H_4.OH$. *B.* Als Hauptproduct neben Brenzkatechinkohlensäurehydrazid aus Hydrazin (2,8 g) und Brenzkatechincarbonat (S. 549) (15 g) [zunächst in Kältemischung, dann Erwärmen, Lösen der erstarrten Masse in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure; Monohydrazid geht hierbei als salzsaures Salz in Lösung] (E.; H. F.). — Farblose Tafeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 207°.

Guajakolkohlensäure-Methylester $C_9H_{10}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung einer Lösung von 4 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol auf eine Lösung von 50 g Guajakolcarbonat (s. u.) in 100 ccm Methylalkohol und 200 ccm Aether (MOREL, *Bl.* [3] **19**, 891). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{60}: 165°. Kp: 240°. D^0: 1,196. $n_D^{15,7}$: 1,51736 (M., *Bl.* [3] **21**, 823). Kp: 255—260° (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 60716; *Frdl.* **III**, 852).

Guajakolkohlensäure-Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO_2.C_2H_5$. Vanillenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 145°. Kp_{50}: 175—180°. D^0: 1,150. D^{20}: 1,123. $n_D^{15,7}$: 1,50297 (M., *Bl.* [3] **19**, 891; **21**, 823). Kp: 265—270° (v. H., D.R.P. 60716; *Frdl.* **III**, 852).

Propylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO_2.C_3H_7$. Flüssig. Kp_{90}: 201—202°. D^0: 1,116. $n_D^{15,7}$: 1,49872 (M., *Bl.* [3] **19**, 892; **21**, 823).

Isobutylester $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO_2.C_4H_9$. Flüssig. Kp_{50-60}: 195—210°. D^0: 1,092. $n_D^{15,7}$: 1,46781 (M., *Bl.* [3] **19**, 892; **21**, 823).

Isoamylester $C_{13}H_{18}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO_2.C_5H_{11}$. Kp_{60}: 200—210°. D^0: 1,081. $n_D^{15,7}$: 1,47087 (M., *Bl.* [3] **19**, 893; **21**, 823).

Phenylester $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 82° (M., *Bl.* [3] **21**, 825).

p-Chlorphenylester $C_{14}H_{11}O_4Cl = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.O.C_6H_4Cl$. Schmelzp.: 98° (M.).

p-Kresylester $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO_2.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 99° (M.).

Guajakolkohlensäurechlorid $C_8H_7O_3Cl = CH_3.O.C_6H_4.O.COCl$. Flüssig. Kp_{25}: 112° (unzersetzt). Zersetzt sich bei der Destillation unter normalem Druck in $COCl_2$ (Spl. Bd. I, S. 219) und $CO(O.C_6H_4O.CH_3)_2$ (s. u.) (BARRAL, M., *Bl.* [3] **21**, 728).

*Guajakolkohlensäureamid, Guajakolcarbamat $C_8H_9O_3N = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.NH_2$ (*S. 910, Z. 20 v. u.*). *B.* Durch folgeweise Behandlung von Guajakol (S. 546) mit $COCl_2$ (Spl. Bd. I, S. 219) und NH_3 (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 851). — Schmelzp.: 125°.

Piperazin-N-Dicarbonsäure-Diguajakolester $C_{20}H_{22}O_6N_2 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.N(C_2H_4)_2N.CO.O.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Guajakolcarbonat (s. u.) und Piperazin (Spl. Bd. I, S. 628) in alkoholischer Lösung (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **125**, 1184). — Schmelzpunkt: 181°.

Guajakolkohlensäureanilid $C_{14}H_{13}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 827).

*Kohlensäure-Diguajakolester, Guajakolcarbonat $C_{15}H_{14}O_5 = CO(O.C_6H_4.O.CH_3)_2$ (*S. 910*). *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chlorkohlensäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 167) mit 1 oder besser mit 2 Mol.-Gew. Guajakol (S. 546) (bezw. einem Alkalisalz hiervon) (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 99057; *C.* **1898 II**, 1190; vgl. auch v. H. Nfl., D.R.P.

58129; *Frdl.* III, 850). — Einwirkung von Alkoholen und Alkoholaten: MOREL, *Bl.* [3] **19**, 890.

Aethylätherbrenzkatechincarbonat $C_{17}H_{18}O_5 = CO(O.C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von $COCl_2$ (Spl. Bd. I, S. 219) in die mit der äquivalenten Menge NaOH versetzte Guäthol-Lösung (S. 547) bis zur neutralen Reaction (v. H. Nfl., D.R.P. 72806; *Frdl.* III, 854). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 81°.

Propylätherbrenzkatechincarbonat $C_{19}H_{22}O_5 = CO(O.C_6H_4.O.C_3H_7)_2$. Schmelzp.: 60° (v. H. Nfl.).

Isopropylätherbrenzkatechincarbonat $C_{19}H_{22}O_5 = CO[O.C_6H_4.O.CH(CH_3)_2]_2$. Schmelzp.: 49° (v. H. Nfl.).

Butylätherbrenzkatechincarbonat $C_{21}H_{26}O_5 = CO(O.C_6H_4.O.C_4H_9)_2$. Schmelzp.: 48° (v. H. Nfl.).

Isobutylätherbrenzkatechincarbonat $C_{21}H_{26}O_5 = CO(O.C_6H_4.O.C_4H_9)_2$. Schmelzpunkt: 51° (v. H. Nfl.).

Isoamylätherbrenzkatechincarbonat $C_{23}H_{30}O_5 = CO(O.C_6H_4.O.C_5H_{11})_2$. Schmelzp.: 60° (v. H. Nfl.).

Derivate der Glykolsäure. **Phenoxyessigsäure-Guajakolester** $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyessigsäure (S. 362), Guajakol (S. 546) und $POCl_3$ (BAYER & Co., D.R.P. 85490; *Frdl.* IV, 1114). — Blättchen. Schmelzp.: 56—57°.

o-Kresoxyessigsäure-Guajakolester $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.CH_2.O.C_6H_4.CH_3$. Nadeln (aus Benzin). Schmelzp.: 81—82° (B. & Co., D.R.P. 85490; *Frdl.* IV, 1114).

p-Kresoxyessigsäure-Guajakolester $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.CH_2.O.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Kresoxyessigsäure (S. 434), Guajakol (S. 546) und $POCl_3$ (B. & Co., D.R.P. 85490; *Frdl.* IV, 1114). — Prismen aus Benzin. Schmelzp.: 82—83°.

o-Oxyphenoxyessigsäure, Brenzkatechinglykolsäure $C_8H_8O_4 = HO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Guajakolglykolsäure (S. 552) durch Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff (LEDERER, D.R.P. 108241; *C.* **1900** I, 1116). Durch Kochen von Aethandibrenzkatechin (S. 555) mit verdünnter Schwefelsäure, neben Brenzkatechin (MOUREU, *C. r.* **127**, 276; *Bl.* [3] **21**, 102). Bei der Einwirkung von Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) auf das Mononatriumsalz des Brenzkatechins (M., vgl.: MAJERT, D.R.P. 87336; *Frdl.* IV, 1106; vgl. auch D.R.P. 87668; *Frdl.* IV, 1107). Aus Brenzkatechindiglykolsäure (S. 552) durch Erhitzen ihres Natriumsalzes mit Wasser oder Alkalilauge auf 160—170° (MAJ., D.R.P. 87669; *Frdl.* IV, 1108). — Reindarstellung: Aus ihrem Anhydrid (s. u.) durch Kochen mit Wasser (TOBIAS, D.R.P. 89593; *Frdl.* IV, 1108). — Rhombische Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem, schwer in kaltem Wasser und Eisessig, fast unlöslich in Petroleumäther. Schmeckt bittersalzig. Ist mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. Giebt mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung, die auf Zusatz von Alkali verschwindet (MOU., *Bl.* [3] **21**, 107). Reducirt ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, sofort beim Erwärmen. Liefert beim Destilliren ein Anhydrid $C_8H_6O_3$ (s. u.). Wird erst bei 200° durch Kali gespalten unter Bildung von Brenzkatechin. — Salze: LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 345. — $NH_4.C_8H_7O_4$. Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Benzol. — $Na.C_8H_7O_4 + H_2O$. Quadratische Kryställchen aus Wasser. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich über 300°. Im Handel als Guajacetin. — $K.C_8H_7O_4$. Prismen aus Wasser. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_8H_7O_4)_2$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_8H_6O_4$. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_8H_8O_4$. *B.* Durch Anilin in Aether. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — p-Toluidinsalz $C_8H_9N.C_8H_8O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 75°.

Ueber eine für o-Oxyphenoxyessigsäure gehaltene Verbindung $C_8H_8O_4$ vgl. auch S. 555.

Methylester $C_9H_{10}O_4 = HO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.CH_3$. Oel, das aus feuchten, organischen Mitteln in langen Nadeln mit $1H_2O$ krystallisirt. Schmelzp.: 59° (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 352). Verliert das Wasser über H_2SO_4. Stark hygroskopisch.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = HO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Mononatriumverbindung des Brenzkatechins mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäureester (Spl. Bd. I, S. 168) in alkoholischer Lösung beim Erhitzen (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1223). — Täfelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 53° (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 353). Kp_{30}: 155—156° (C., L.). Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck das Anhydrid (s. u.). $FeCl_3$ giebt eine grüne Färbung.

Anhydrid $C_8H_6O_3 = C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ O.CO\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Destillation des Aethylesters oder der Säure (C., L., *Soc.* **77**, 1223; MOUREU, *C. r.* **127**, 277; *Bl.* [3] **21**, 104; LUDEWIG,

J. pr. [2] **61**, 349; MAJERT, D.R.P. 87336; *Frdl.* **IV**, 1107; TOBIAS, D.R.P. 89593; *Frdl.* **IV**, 1108). — Derbe, nach Cumarin riechende Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 54° (L., MAJ.); 54—56° (MOU.); 57° (C., L.). Kp: 242° (L., MAJ.); 243° (corr.) (MOU.). Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln. Siedende Alkalien, langsam auch siedendes Wasser liefern die Säure zurück. Addirt Ammoniak, primäre und secundäre Basen zu den betreffenden Amiden. Tertiäre Amine sind ohne Reaction.

Amid $C_8H_9O_3N = HO.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes oder aus dem Anhydrid (S. 551) mit NH_3 (L., *J. pr.* [2] **61**, 355). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben Prismen mit $1H_2O$. Schmelzp.: 108° (wasserhaltig); 130° (wasserfrei).

Anilid $C_{14}H_{13}O_3N = HO.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 161°. Kp: 250° (L., *J. pr.* [2] **61**, 357). Färbt sich mit $FeCl_3$ nicht.

Methylanilid $C_{15}H_{15}O_3N = HO.C_6H_4.O.CH_2.CO.N(CH_3).C_6H_5$. Rhombische Krystalle aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 95° (L.). Färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelblau.

o-Toluid $C_{15}H_{15}O_3N = HO.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 105°. Kp: 220° (L., *J. pr.* [2] **61**, 360).

p-Toluid $C_{15}H_{15}O_3N = HO.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 147° (L., *J. pr.* [2] **61**, 359).

*Guajakolglykolsäure, o-Methoxyphenoxyessigsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$ (*S. 910*). *B.* Aus Guajakolnatrium (S. 546) und Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) (BAYER & Co., D.R.P. 85490; *Frdl.* **IV**, 1114). — Schmelzp.: 115—116° (B. & Co.); 120° (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2804). Leicht löslich in heissem Wasser und Aether, weniger in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4 = C_9H_9O_4.C_2H_5$. Oel. Kp_{27}: 175—179° (A., H.).

Guajakolester $C_{16}H_{16}O_5 = CH_3.O.C_6H_4.O.CH_2.CO.O.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus o-Methoxyphenoxyessigsäure, Guajakol und $POCl_3$ bei 105—110° (B. & Co., D.R.P. 85490; *Frdl.* **IV**, 1114). — Nädelchen. Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

Amid $C_9H_{11}O_3N = CH_3O.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Guajakolkalium (S. 546) und Chloracetamid (Spl. Bd. I, S. 701) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 108342; *C.* **1900** I, 1177). — Nadeln. Schmelzp.: 137—139° (Act.-Ges.); 138° (AUW., HAYM.). Geruchlos. Schwach bitter schmeckend. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

p-Phenetidid $C_{17}H_{19}O_4N = CH_3O.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Guajakolnatrium (S. 546) und Bromacetphenetidid (S. 403) in siedendem Alkohol (BISCHOFF, *B.* **33**, 1395; LEDERER, D.R.P. 82105; *Frdl.* **IV**, 1161). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether, sehr wenig in Wasser.

o-Acetoxyphenoxyessigsäure, Acetylbrenzkatechinglykolsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3.CO.O.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 110° (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 354). Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ nicht. Zersetzt sich beim Sieden in Essigsäure und das Anhydrid (s. o.).

Anilid $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3.CO.O.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Anilid der Brenzkatechinglykolsäure (s. o.) durch heisses Acetylchlorid (L., *J. pr.* [2] **61**, 357). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 105°.

Brenzkatechindiglykolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung von o-Oxyphenoxyessigsäure (S. 551) aus Brenzkatechin und Chloressigsäure (MOUREU, *Bl.* [3] **21**, 108). Der Diäthylester entsteht aus der Dinatriumverbindung des Brenzkatechins und Chloressigsäureester (Spl. Bd. I, S. 168) in alkoholischer Lösung beim Erhitzen; man verseift durch Kochen mit Salzsäure (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1223). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 178° (C., L.); 172—174° (M.). — $K.C_{10}H_9O_6$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 263°. — $Ba.C_{10}H_8O_6 + {}^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — Anilinsalz. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 250°. Giebt beim Erhitzen das Anilid.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4(O.CH_2.CO.O.C_2H_5)_2$. Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{32}: 230—232° (C., L., *Soc.* **77**, 1223).

Diamid $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(O.CH_2.CO.NH_2)_2$. Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzpunkt: 203° (C., L., *Soc.* **77**, 1224).

Dianilid $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(O.CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Anilinsalz durch Erhitzen (C., L., *Soc.* **77**, 1224). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 196°.

Brenzkatechin-Mono-α-oxypropionsäure-Anhydrid $C_9H_8O_3 = C_6H_4{<}{O.CH.CH_3 \atop O.CO}$.

B. Nebenproduct der Einwirkung von Dinatriumbrenzkatechin auf α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) (BISCHOFF, *B.* **33**, 1671). — Erstarrt beim Stehen zu viereckigen

Tafeln. Schmelzpunkt: 51—51½°. Kp_5: 130—140°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn.

Brenzkatechin-Mono-α-oxypropionsäure-Phenetidid $C_{17}H_{19}O_4N$ = $HO.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5 + 2H_2O$. *B.* Neben Brenzkatechin-Bis-α-oxypropionsäure-Monophenetidid beim Erhitzen von Brenzkatechin-Bis-α-oxypropionsäure (s. u.) mit Phenetidin (S. 397) auf 130° (B., *B.* **33**, 1673). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 163,5°.

Guajakol-α-Oxypropionsäure $C_{10}H_{12}O_4$ = $CH_3O.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (B., *B.* **33**, 1393). — Nädelchen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser Ligroïn und CS_2. Salzsäure löst orangefarben, heisse Salpetersäure färbt roth.

Aethylester $C_{12}H_{16}O_4$ = $CH_3.O.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Guajakolnatrium (S. 546) und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) bei 160° (B., *B.* **33**, 1393). — Nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit. Kp_{740}: 272—277°.

p-Phenetidid $C_{18}H_{21}O_4N$ = $CH_3O.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Guajakol-α-Oxypropionsäure und Phenetidin (S. 397) bei 160°, oder aus α-Brompropionphenetidid (S. 403) und Guajakolnatrium (S. 546) in siedendem Alkohol (B., *B.* **33**, 1394). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 96,5°. Leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in kaltem Eisessig. Geschmacklos und ungiftig.

Brenzkatechin-Bis-α-oxypropionsäuren $C_{12}H_{14}O_6$ = $C_6H_4[O.CH(CH_3).CO_2H]_2$. *B.* Entsteht als Gemisch zweier Stereoisomeren bei der Verseifung des Esters (s. u.) (B., *B.* **33**, 1671). — Sphäroïdale Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 138—141°. Durch fractionirte Krystallisation aus Wasser trennbar in schwer löslichen Tafeln vom Schmelzp.: 167—168° und leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp.: 145,5—146°. Bei der Destillation entsteht α-Oxypropionsäure (Spl. Bd. I, S. 221) und das Brenzkatechin-Mono-α-oxypropionsäure-Anhydrid (S. 552).

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_6$ = $C_6H_4[O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Aus Brenzkatechinnatrium und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) bei 160° (B., *B.* **33**, 1671). — Gelbes, gewürzig riechendes Oel. Kp_6: 201°.

Mono-p-phenetidid $C_{20}H_{23}O_6N$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH(CH_3).O.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus der Säure und Phenetidin (S. 397) bei 130° neben Brenzkatechin-Mono-α-oxypropionsäurephenetidid (s. o.) (B., *B.* **33**, 1673). — Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt: 169—170°.

Di-p-Phenetidid $C_{28}H_{32}O_6N_2$ = $C_6H_4[O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5]_2$. *B.* Aus der Säure und Phenetidin (S. 397) bei 170°, oder aus α-Brompropionphenetidid (S. 403) und Dinatriumbrenzkatechin in siedendem Alkohol (B., *B.* **33**, 1673). — Nädelchen aus Alkohol-Aceton. Schmelzp.: 186—187°.

Anhydrid der Brenzkatechin-Mono-α-oxybuttersäure $C_{10}H_{10}O_3$ = $C_6H_4\langle{}^{O.CH.C_2H_5}_{O.CO}$. *B.* Nebenproduct der Einwirkung von Dinatriumbrenzkatechin auf α-Brombuttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 483) (B., *B.* **33**, 1675). — Hellgelbes Oel. Kp_8: 120—130°.

Guajakol-α-Oxybuttersäure $C_{11}H_{14}O_4$ = $CH_3O.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 75—76° (B., *B.* **33**, 1395).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_4$ = $CH_3O.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Gewürzig riechendes Oel. Kp_{744}: 274—276° (B., *B.* **33**, 1395).

Brenzkatechin-Bis-α-oxybuttersäure $C_{14}H_{18}O_6$ = $C_6H_4[O.CH(C_2H_5).CO_2H]_2$. Oel (B., *B.* **33**, 1674). Geht bei der Destillation in das Anhydrid (s. u.) über.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_6$ = $C_6H_4[O.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5]_2$. Oel. Kp_{744}: 290—330°. Kp_{13}: 195—225° (B., *B.* **33**, 1674).

Brenzkatechin-Bis-α-oxybuttersäureesoanhydrid $C_{14}H_{16}O_5$ = $C_6H_4\langle{}^{O.CH(C_2H_5).CO}_{O.CH(C_2H_5).CO}\rangle O$. Oel. Kp_{107}: 240—250° (B., *B.* **33**, 1674).

Anhydrid der Brenzkatechin-Mono-α-oxyisobuttersäure $C_{10}H_{10}O_3$ = $C_6H_4\langle{}^{O.C(CH_3)_2}_{O.CO}$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 49,5—50,5°. Kp_7: 110—120° (B.).

Guajakol-α-Oxyisobuttersäureäthylester $C_{13}H_{18}O_4$ = $CH_3O.C_6H_4.O.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Gewürzig riechendes Oel. Kp: 272—273° (B., *B.* **33**, 1395).

Brenzkatechin-Bis-α-oxyisobuttersäureäthylester $C_{18}H_{26}O_6$ = $C_6H_4[O.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5]_2$. Oel. Kp_{27}: 197° (B., *B.* **33**, 1675). Giebt bei der Destillation eine ölige Säure, die sich beim Erhitzen anhydrisirt.

Brenzkatechin-Bis-α-oxyisobuttersäureesoanhydrid $C_{14}H_{16}O_5$ = $C_6H_4<{O.C(CH_3)_2.CO \atop O.C(CH_3)_2.CO}>O$. Sechsseitige Tafeln aus Aether und Ligroïn. Schmelzp.: 188° bis 188,5°. Kp_{24}: 224° (B., *B.* **33**, 1675).

Anhydrid der Brenzkatechin-Mono-α-oxyisovaleriansäure $C_{11}H_{12}O_3$ = $C_6H_4<{O.CH.C_3H_7 \atop O.CO}$. Oel. Kp_{753}: 250—260° (B., *B.* **33**, 1675).

Guajakol-α-Oxyisovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_4$ = $CH_3O.C_6H_4.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Nädelchen aus Ligroïn und Aether. Schmelzp.: 98—98,5° (B., *B.* **33**, 1396).

Aethylester $C_{14}H_{20}O_4$ = $CH_3O.C_6H_4.O.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. Nach Zwiebeln riechendes Oel. Kp_{751}: 275—285° (B., *B.* **33**, 1396).

Brenzkatechin-Bis-α-oxyisovaleriansäureäthylester $C_{20}H_{30}O_6$ = $C_6H_4[O.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5]_2$. Gelbes Oel. Kp_{48}: 210—215° (B., *B.* **33**, 1676). — Die Säure ist ölig und giebt beim Erhitzen ein Anhydrid.

Anhydrid der Brenzkatechin-Bis-α-oxyisovaleriansäure $C_{18}H_{20}O_5$ = $C_6H_4<{O.CH(C_3H_7).CO \atop O.CH(C_3H_7).CO}>O$. Oel. Kp_{20}: 230—240° (B., *B.* **33**, 1676).

Saurer Bernsteinsäureester des Guajakols $C_{11}H_{12}O_5$ = $CH_3.O.C_6H_4.O.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Bernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 284) und Guajakolnatrium (S. 546) (Wellcome, D.R.P. 111207; *C.* **1900** II, 550). — Nadeln aus Chloroform + Petroleumäther. Schmelzp: 75° (Schryver, *Soc.* **75**, 666).

Saurer Camphersäureester des Guajakols (vgl. Spl. Bd. I, S. 340) $C_{17}H_{22}O_5$ = $CH_3.O.C_6H_4.O.CO.C_8H_{14}.CO_2H$. Nadeln aus Chloroform + Petroleumäther. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton (Sch.; W. & Co.).

Neutraler Camphersäureester des Guajakols $C_{24}H_{28}O_6$ = $C_8H_{14}(CO.O.C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Aus dem sauren Ester durch Erwärmen mit PCl_5 und Guajakol (S. 546) (Sch.). — Nadeln aus Chloroform + Petroleumäther. Schmelzp.: 124°.

Guajakol-α-Oxymalonsäurediäthylester $C_{14}H_{18}O_6$ = $CH_3.O.C_6H_4.O.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Guajakolnatrium (S. 546) und Chlormalonsäureester (Spl. Bd. I, S. 281) bei 100° (Bischoff, *B.* **33**, 1396). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 205°.

Benzolsulfonsäure-Guajakolester $C_{13}H_{12}O_4S$ = $CH_3.O.C_6H_4.O.SO_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 51—52° (Georgesco, *C.* **1900** I, 543).

Aldehyd- und Keton-Derivate des Brenzkatechins. **Methylenbrenzkatechin** $C_7H_6O_2$ = $C_6H_4<{O \atop O}>CH_2$. *B.* Aus Brenzkatechinnatrium und CH_2J_2 (Spl. Bd. I, S. 53) in Alkohol (Moureu, *Bl.* [3] **15**, 655; *A. ch.* [7] **18**, 103). — Flüssig. Kp: 172—173°. D^0: 1,202.

Methylenbisguajakol $C_{15}H_{16}O_4$ = $CH_3.O.C_6H_4.O.CH_2.O.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Methylenchlorid (Spl. Bd. I, S. 33) und Guajakolnatrium (S. 546) durch Erhitzen auf 150° (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 950). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 83—84° (Marfori, *J.* **1890**, 1197); 79°. Kp_{10}: 217° (B.). Unlöslich in Ligroïn.

o-Oxyphenoxyacetaldehyd $C_8H_8O_3$ = $HO.C_6H_4.O.CH_2.CHO$. *B.* Beim Kochen des Acetals oder des Anhydrohalbacetals (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (Moureu, *C. r.* **126**, 1657; *Bl.* [3] **21**, 297; *A. ch.* [7] **18**, 119). — Oel. Kp_9: 139°. Zersetzt sich oberhalb 220°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, löslich in Alkalien. Giebt eine krystallinische Bisulfitverbindung. $FeCl_3$ giebt keine Färbung.

Acetylderivat $C_{10}H_{10}O_4$ = $CH_3.CO.O.C_6H_4.O.CH_2.CHO$. Kp_8: 141°. Zersetzt sich oberhalb 220° (M., *C. r.* **126**, 1657).

o-Oxyphenoxyacetal $C_{12}H_{18}O_4$ = $HO.C_6H_4.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* 1 Mol.-Gew. Mononatriumbrenzkatechin wird mit 1 Mol.-Gew. Monochloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) auf 175° (Rohr) erhitzt (M., *C. r.* **126**, 1656; *A. ch.* [7] **18**, 118). — Schweres Oel, welches bei der Destillation im Vacuum sich zersetzt. Beim Erhitzen auf 210—215° entsteht Brenzkatechinäthoxyäthan (s. u.).

Anhydrohalbacetal, Brenzkatechinäthoxyäthan $C_{10}H_{12}O_3$ = $C_6H_4<{O.CH_2 \atop O.CH.O.C_2H_5}$. *B.* Beim Erhitzen des o-Oxyphenoxyacetals (s. o.) auf 210—215° (M., *C. r.* **126**, 1658). — Oel. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Kp: 247°. D^0: 1,158.

o-Phenylenbisoxyacetal $C_{18}H_{30}O_6$ = $C_6H_4[O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Chloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) auf Mononatrium-Brenzkatechin (M., *C. r.* **126**, 1658; *A. ch.* [7] **18**, 122). — Oelige Flüssigkeit. Kp_9: 195—197°. D^0: 1,061.

Glyoxal-o-Phenylendiäthylacetal $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_4 <^O_O> CH.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch 16-stdg. Erhitzen von in Alkohol suspendirtem Dinatrium-Brenzkatechin mit Dichloracetal (Spl. Bd. I, S. 473) auf ca. 200° (HESSE, *B.* **31**, 598). — Wasserhelle, dicke Flüssigkeit. D^{14}: 1,1252. Kp_{22}: 150°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Wird von conc. Schwefelsäure verharzt unter Auftreten einer intensiv rothvioletten Färbung. Flüchtig mit Wasserdampf. Liefert durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Verbindung $C_8H_8O_4$ (s. u.) (MOUREU, *C. r.* **127**, 325).

Verbindung $C_8H_8O_4$ (o-Oxyphenoxyessigsäure?). *B.* Aus dem Glyoxal-o-Phenylendiäthylacetal (s. o.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (H., *B.* **31**, 599; M., *C. r.* **127**, 325; LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 362). — Monokline Krystalle: ZIRNGIEBL, *B.* **31**, 599). Beim 12-stdg. Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 100° entsteht eine Verbindung $(C_8H_6O_3)_x$, die aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp.: 189° krystallisirt und in alkoholischer Lösung von $FeCl_3$ nicht gefärbt wird.

Glyoxalbisphenylenacetal, Aethandibrenzkatechin $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4 <^O_O> CH.CH <^O_O> C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Acetylentetrabromid (Spl. Bd. I, S. 42) auf ein Gemenge von 2 Mol.-Gew. Brenzkatechin mit 4 Mol.-Gew. KOH und $^1/_4$ des Gewichtes vom KOH an Wasser (M., *C. r.* **127**, 69, 276; *Bl.* [3] **21**, 101). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 88—89°. Flüchtig mit Wasserdampf. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in o-Oxyphenoxyessigsäure (S. 551) und Brenzkatechin.

o-Oxyphenoxyaceton $C_9H_{10}O_3 = HO.C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) und Mononatrium-Brenzkatechin werden auf dem Wasserbad erhitzt (MOUREU, *C. r.* **128**, 433; *Bl.* [3] **21**, 291; *A. ch.* [7] **18**, 122). — Nadeln. Schmelzp.: 98—99°. Kp_{46}: 169—170°. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. Löslich in Alkohol und Aether. Reducirt $AgNO_3$-Lösung unter Spiegelbildung. Verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3.CO.O.C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$. Dicker Syrup. Kp_{19}: 176—180° (M., *C. r.* **128**, 434).

Oxim $C_9H_{11}O_3N = HO.C_6H_4.O.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. Prismen (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 76—77° (M., *C. r.* **128**, 434).

Anhydrohalbketal, Methyläthoxybrenzkatechinäthan $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_4 <^{O.CH_2}_{O.C(O.C_2H_5).CH_3}$. *B.* 1 Mol.-Gew. o-Oxyphenoxyaceton wird in 5 Thln. absolutem Alkohol gelöst, allmählich mit 1,25 Mol.-Gew. Formiminoäther-Chlorhydrat (Spl. Bd. I, S. 840), dann nach 10 Tagen mit 2 Vol. Aether versetzt und mit Wasser geschüttelt; die ätherische Lösung, welche nun das Acetal des o-Oxyphenoxyacetons $OH.C_6H_4.O.CH_2.C(O.C_2H_5)_2.CH_3$ enthält, wird fractionirt und die Fraction Kp_{18}: 130—145° mit Wasserdampf destillirt (M., *C. r.* **128**, 434). — Geruchloses Oel. Kp_{15}: 124—125°. Kp: 233—237° (partielle Zersetzung). D^0: 1,1271. Unlöslich in Alkalien. Giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure o-Oxyphenoxyaceton.

Guajakolglykosid *s. Hptw. Bd. II, S. 909.*

Substitutionsproducte des Brenzkatechins. **4-Chlorbrenzkatechin** $C_6H_5O_2Cl = C_6H_3Cl^4(OH)_2^{1,2}$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Brenzkatechin und SO_2Cl_2 (PERATONER, *G.* **28** I, 222). — Blättchen aus Benzol durch Petroleumäther. Schmelzp.: 81°.

Methyläther, Chlorguajakol $C_7H_7O_2Cl = C_6H_3Cl(OH)(O.CH_3)$. *B.* Aus Guajakol (S. 546) und SO_2Cl_2 (P., ORTOLEVA, *G.* **28** I, 229). — $Kp_{757,7}$: 239—241,5°.

Dimethyläther, Chlorveratrol $C_8H_9O_2Cl = C_6H_3Cl(O.CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrol und SO_2Cl_2 (P., O., *G.* **28** I, 232). Aus 4-Chlorguajakol oder 4-Chlorbrenzkatechin (s. o.) durch Aetherificirung (P., O.). — $Kp_{763,3}$: 242,4°.

4,5-Dichlorbrenzkatechin $C_6H_4O_2Cl_2 = C_6H_2(Cl_2)^{4,5}(OH)_2^{1,2}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen SO_2Cl_2 und 4-Chlorbrenzkatechin (s. o.) oder aus Brenzkatechin durch 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 (PERATONER, *G.* **28** I, 222). — Nadeln aus Benzol durch Petroleumäther. Schmelzp.: 105—106°. Liefert mit PCl_5 das Tetrachlorbenzol vom Schmelzp. 136—137°.

4,5-Dichlorguajakol $C_7H_6O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(OH)(O.CH_3)$. *B.* Aus Guajakol (S. 546) und SO_2Cl_2 oder aus 4,5-Dichlorbrenzkatechin (s. o.) durch Methylirung (P., ORTOLEVA, *G.* **28** I, 229). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 71—72°. Kp: 260—270°.

4,5-Dichlorveratrol $C_8H_8O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(O.CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrol (S. 547) und SO_2Cl_2 (P., O., *G.* **28** I, 232). Aus Dichlorguajakol (s. o.) durch Methylirung (P., O.). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 85,5—86,5°.

Trichlorbrenzkatechin $C_6H_3O_2Cl_3 = C_6HCl_3(OH_2)_2$. Hydrat $C_6H_3O_2Cl_3 + H_2O$. *B.* Beim Hinzugeben einer Lösung von Chlor in Essigsäure zur essigsauren Lösung von Brenzkatechin (COUSIN, *Bl.* [3] 13, 719; *A. ch.* [7] 13, 483). — Prismen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 104—105°. Im Vacuum über H_2SO_4 verliert es 1/2 Mol.-Gew. Krystallwasser. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Eisenchlorid färbt seine Lösungen grün. Ueberschüssiges Chlor führt in Tetrachlorbrenzkatechin (s. u.) über.

Hydrat $C_6H_3O_2Cl_3 + 1/2H_2O$. *B.* Entsteht aus obigem Hydrat im Vacuum über Schwefelsäure (C.). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 134—135°. Kann durch Erwärmen nicht ohne Zersetzung entwässert werden.

Trichlorguajakol $C_7H_5O_2Cl_3 = C_6HCl_3(OH)(O.CH_3)$. *B.* Aus Guajakol (S. 546) und SO_2Cl_2 (PERATONER, ORTOLEVA, *G.* **28** I, 230). — Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Dieselbe (?) Verbindung entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Guajakol in Chloroform (C., *C. r.* **127**, 759). — Nadeln. Schmelzp.: 114—115°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geht durch Einwirkung von Salpetersäure in die Verbindung $C_{13}H_5O_4Cl_5$ (Spl. zu Bd. II, S. 1036) über (C., *C. r.* **131**, 53).

Trichlorveratrol $C_8H_7O_2Cl_3 = C_6HCl_3(O.CH_3)_2$. Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 68—69°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Benzol (C., *C. r.* **127**, 759).

*Tetrachlorbrenzkatechin $C_6H_2O_2Cl_4 = C_6Cl_4(OH)_2$ (*S. 910*). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Protokatechusäure (Hptw. Bd. II, S. 1739) und Behandeln des erhaltenen Harzes mit Aetzkali (MENKE, BENTLEY, *Am. Soc.* **20**, 317). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 178°.

Tetrachlorguajakol $C_7H_4O_2Cl_4 = OH.C_6Cl_4.O.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorveratrol (s. u.) mit überschüssigem Vitriolöl (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 251). — Krystalle aus heissem Wasser. Schmelzp.: 185—186°. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Tetrachlor-o-Chinon (Hptw. Bd. III, S. 327) (COUSIN, *C. r.* **129**, 967).

Tetrachlorveratrol $C_8H_6O_2Cl_4 = C_6Cl_4(O.CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Einleiten, schliesslich unter Erhitzen, von Chlor in die Lösung von 1 Thl. Veratrol (S. 547) in 1 Thl. CCl_4 (BR., *J. pr.* [2] **53**, 251). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 88°. Siedet im Vacuum bei 180—200°. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Tetrachlor-o-Chinon (Hptw. Bd. III, S. 327) (C., *C. r.* **129**, 967).

4-Brombrenzkatechin-2-Methyläther, Bromguajakol $C_7H_7O_2Br = C_6H_3(OH)^1(O.CH_3)^2Br^4$. *B.* Durch Bromirung von Guajakol (S. 546) in der Kälte (HOFFMANN-LA ROCHE & Cie, D.R.P. 105052; *C.* **1899** II, 1079). — Nadeln. Schmelzp.: 45—46°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Durch Erhitzen mit Sulfiten entsteht Guajakol-p-Sulfonsäure (S. 563 sub b).

4-Bromveratrol $C_8H_9O_2Br = C_6H_3Br(O.CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Aminobrenzkatechin-Dimethyläther (S. 560) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 649; *C. r.* **122**, 477). Beim Einleiten von bromhaltiger Luft in eine essigsaure Lösung (1:5) von Veratrol (S. 547) (GASPARI, *G.* **26** II, 230; *R. A. L.* [5] **5** I, 396; vgl. M., *Bl.* [3] **17**, 114). — Flüssig. Kp: 254,5—256° (G.); 250—254° (M.).

Monobrombrenzkatechinglykolsäure $C_8H_7O_4Br = BrC_6H_3(OH).O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Brenzkatechinglykolsäure (S. 551) durch 1 Mol.-Gew. Brom in Aether (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 370). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 158°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Aethylester $C_{10}H_{11}O_4Br = HO.C_6H_3Br.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 48° (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 371).

*Dibrombrenzkatechin $C_6H_4O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$ (*S. 910—911*). a) ***3,4- oder 4,5-Dibrombrenzkatechin, α-Dibrombrenzkatechin.*** *B.* Beim Eintröpfeln einer 10%igen Lösung von 4 At.-Gew. Brom in Eisessig in eine abgekühlte Lösung von Brenzkatechin in Eisessig + Chloroform (COUSIN, *Bl.* [3] **13**, 720; *A. ch.* [7] **13**, 487). — Prismen. Schmelzp.: 92—93°.

b) ***3,5-Dibrombrenzkatechin, β-Dibrombrenzkatechin.*** *B.* Aus 4,6-Dibrom-2-Aminophenol (S. 418) durch Diazotirung zum Dibrom-o-diazophenol, das dann durch Verkochen in Gegenwart von Kupferpulver das Dibrombrenzkatechin liefert (C., *A. ch.* [7] **13**, 492). — Krystalle. Schmelzp.: 58—60°. Seine Lösungen färben sich mit $FeCl_3$ grün.

Dibromguajakol $C_7H_6O_2Br_2 = OH.C_6H_2Br_2.O.CH_3$. *B.* Durch Bromiren von Guajakol (S. 546) in Chloroformlösung (C., *C. r.* **127**, 759). — Prismatische Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

***Dimethyläther des α-Dibrombrenzkatechins, Dibromveratrol** $C_8H_8O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O.CH_3)_2$ (*S. 910, Z. 4 v. u.*). *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf α-Dibrombrenzkatechin (C., *A. ch.* [7] **13**, 489). Bei der Einwirkung von Brom auf Veratrol (S. 547), gelöst in CCl_4, neben einer isomeren Verbindung (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 251). — Schmelzp.: 91° (C.).

Diacetat des α-Dibrombrenzkatechins $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-Dibrombrenzkatechin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (C., *A. ch.* [7] **13**, 490). — Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Diacetat des β-Dibrombrenzkatechins $C_{10}H_8O_4Br_2 + H_2O = C_6H_2Br_2(O.CO.CH_3)_2 + H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β-Dibrombrenzkatechin (C., *A. ch.* [7] **13**, 495). — Krystalle. Schmelzp.: 95—96°.

Dibrombrenzkatechinglykolsäure $C_8H_6O_4Br_2 = HO.C_6H_2Br_2.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 373). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 154°. Löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser. Färbt sich mit $FeCl_3$ blau. Liefert bei 180° das Anhydrid (s. u.). Die Alkalisalze sind farblos und in Wasser leicht löslich.

Aethylester $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = HO.C_6H_2Br_2.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man fügt 2 Mol.-Gew. Brom zu 1 Mol.-Gew. Brenzkatechinglykolsäure (S. 551) in Chloroform und nimmt den Verdunstungsrückstand in Alkohol auf (L., *J. pr.* [2] **61**, 372). — Täfelchen aus verdünntem Alkohol mit $^1/_2 H_2O$. Schmelzp.: 89°. Wird beim Erhitzen wasserfrei und schmilzt dann bei 69°. Färbt sich mit $FeCl_3$ hellgrün.

Anhydrid $C_8H_4O_3Br_2 = Br_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}O.CH_2\\ \vdots\\ O.CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus der Säure bei 180° (L., *J. pr.* [2] **61**, 374). — Kryställchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 106°. Kp_{140}: 264°. Durch siedendes Wasser wird die Säure zurückgebildet.

***Tribrombrenzkatechinmethyläther, Tribromguajakol** $C_7H_5O_2Br_3 = HO.C_6HBr_3.O.CH_3$ (*S. 911*). Bei der Einwirkung von HNO_3 entsteht die Verbindung $C_{12}H_4O_4Br_4$ (Spl. zu Bd. II, S. 1036) (COUSIN, *C. r.* **131**, 901).

Tribromveratrol $C_8H_7O_2Br_3 = C_6HBr_3(O.CH_3)_2$. *B.* Aus Tribromguajakol (s. o.) und CH_3J in Gegenwart von Alkali (C., *C. r.* **127**, 760; JACKSON, TORREY, *Am.* **20**, 425). — Prismatische, lange Nadeln. Schmelzp.: 83—84° (C.); 86—87° (J., T.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol.

Tribrombrenzkatechinglykolsäure $C_8H_5O_4Br_3 = HO.C_6HBr_3.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali oder aus der Brenzkatechinglykolsäure (S. 551) beim Verreiben mit Brom (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 376). — Weiss und gelatinös. — $NH_4.C_8H_4O_4Br_3$. Weisser Niederschlag aus Alkohol durch NH_3. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Aether.

Aethylester $C_{10}H_9O_4Br_3 = HO.C_6HBr_3.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 3 Mol.-Gew. Brom und etwas Eisen aus der Brenzkatechinglykolsäure (S. 551) in siedendem Chloroform und Aufnehmen des Verdunstungsrückstandes in Alkohol (L., *J. pr.* [2] **61**, 375). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 118°. In organischen Mitteln löslich. $FeCl_3$ färbt hellgrün. — $NH_4.C_{10}H_8O_4Br_3$. *B.* Durch NH_3 in Alkohol. Farbloser, schwer löslicher Niederschlag. Schmelzp.: 217° unter Zersetzung.

***Tetrabrombrenzkatechin** $C_6H_2O_2Br_4 = C_6Br_4(OH)_2$ (*S. 911*). Jod führt in Tetrabrom-o-Chinon (Hptw. Bd. III, S. 327) über (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 497).

Tetrabromguajakol $C_7H_4O_2Br_4 = OH.C_6Br_4.O.CH_3$. *B.* Eine Lösung von 25 g Guajakol (S. 546) in 50 g conc. Schwefelsäure wird nach 24-stdg. Stehen mit einem Ueberschuss von Brom versetzt und die Lösung schliesslich auf dem Wasserbade erwärmt (C., *C. r.* **127**, 760). Man giesst 5 ccm Brom allmählich zu 2 g Guajakol und vertreibt den Bromüberschuss (JACKSON, TORREY, *Am.* **20**, 424). — Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 162—163° (J., T.); 160° (C.). Leicht löslich in Aceton und Aether, löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Tetrabrom-o-Chinon (Hptw. Bd. III, S. 327) (C., *C. r.* **129**, 967).

Tetrabromveratrol $C_8H_6O_2Br_4 = C_6Br_4(O.CH_3)_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Veratrol (S. 547), gelöst in Vitriolöl, mit überschüssigem Brom (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 251). Aus Dibromveratrol und Brom (B.). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 118°. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Tetrabrom-o-Chinon (Hptw. Bd. III, S. 327) (C., *C.r.* **129**, 967).

Tetrabrombrenzkatechinglykolsäure $C_8H_4O_4Br_4 = HO.C_6Br_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (S. 557) (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 379). — Weisses Pulver aus Aether. Schmelzp.: 231°. Löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Ligroïn. $FeCl_3$ färbt violett. — $Na.C_8H_3O_4Br_4$. Nadeln aus Wasser.

Aethylester $C_{10}H_8O_4Br_4 = HO.C_6Br_4.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt Brenzkatechinglykolsäure (S. 551) und Brom unter Druck, schliesslich 6 Stunden bei 100°, und nimmt in Alkohol auf (L., *J. pr.* [2] **61**, 378). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Petroleumäther. $FeCl_3$ färbt kaum.

Dijodveratrol $C_8H_8O_2J_2 = C_6H_2J_2(O.CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Jod und HgO in die Lösung von Veratrol (S. 547) in Alkohol (Brüggemann, *J. pr.* [2] **53**, 252). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 125°.

*5-Nitrosobrenzkatechin-1-Methyläther, p-Nitrosoguajakol, 2-Methoxychinonmonoxim(4) $C_7H_7O_3N = (HO)^2C_6H_3(O.CH_3)^1(NO)^5$ bezw. $O:C_6H_3(O.CH_3):N.OH$ (*S. 911, Z. 17 v. o.*). *B.* Bei der Einwirkung von Aethylnitrit auf in Methylalkohol gelöstes Guajakol (S. 546) in Gegenwart von Natriummethylat (Rupe, *B.* **30**, 2444). Aus alkoholischer Guajakollösung, Eisessig und Kaliumnitrit bei —2° (Pfob, *M.* **18**, 469). — Gelbe Täfelchen aus Essigester. Monoklin (Beckenkamp, Thesmar). Bräunt sich bei 150°, zersetzt sich bei 165°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Aether und Benzol. Wird von K_3FeCy_6 zu p-Nitroguajakol (s. u.) oxydirt. Beim Vermischen mit Salpetersäure entsteht 4,6(?)-Dinitroguajakol (S. 559). Wird von $SnCl_2$ zu 4-Aminobrenzkatechin-2-Methyläther (S. 560) reducirt. — Natriumsalz. Dunkelgrüne Krusten. — Kaliumsalz $K.C_7H_6O_3N$. *B.* Aus alkoholischer Kaliumhydroxydlösung und conc. Lösung des Oxims in Alkohol (P.). Purpurrothes, schön krystallisirtes Salz. Leicht löslich in Wasser mit purpurrother Farbe. Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Verpuffung.

Oximmethyläther $C_8H_9O_3N = O:C_6H_3(O.CH_3):N.O.CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxychinonmonoxim(4) und Methyljodid in alkalischer Lösung (P., *M.* **18**, 477). — Gelblichweisse Krystalle. Schmelzp.: 105—106° (uncorr.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Zinnchlorür führt in das Chlorhydrat des 4-Aminobrenzkatechin-2-Methyläthers (S. 560) über.

Oximacetat $C_9H_9O_4N = O:C_6H_3(O.CH_3):N.O.CO.CH_3$. *B.* Aus dem trocknen Oxim und Essigsäureanhydrid bei Siedetemperatur (P., *M.* **18**, 472). — Krystallbüschel. Schmelzpunkt: 156—158° (uncorr.).

Benzoylderivat *s. Spl. zu Bd. III, S. 347.*

p-Nitrosoguäthol, 2-Aethoxychinonmonoxim(4) $C_8H_9O_3N = O:C_6H_3(O.C_2H_5):N.OH$. *B.* Aus Brenzkatechinmonoäthyläther (S. 547), Eisessig und Kaliumnitrit (P., *M.* **18**, 479). — Stark lichtbrechende Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, löslich in Alkalien mit feurigrother Farbe. — Kaliumsalz. Grün gefärbte Krystalle.

*Nitrobrenzkatechin $C_6H_5O_4N = C_6H_3(NO_2)(OH)_2$ (*S. 911*). b) ****4-Nitrobrenzkatechin, nichtflüchtiges Nitrobrenzkatechin*** (*S. 911*). *B.* Durch Oxydation von p-Nitrophenol (S. 378) mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 81298; *Frdl.* **IV**, 121).

4-Nitrobrenzkatechin-2-Methyläther, p-Nitroguajakol $C_7H_7O_4N = HO.C_6H_3.(O.CH_3).NO_2$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Methoxychinonmonoxim(4) (s. o.) mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung (Rupe, *B.* **30**, 2446). Durch Verseifen des Acetylproductes vom Schmelzp.: 100—101° (S. 559) (Cousin, *C.* **1899 I**, 877). Aus dem 5-Nitro-2-Acetaminophenol-Methyläther (S. 420) durch Kochen mit 7%iger Natronlauge (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 76771; *Frdl.* **IV**, 125). — Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Die Lösung in ätzenden und kohlensauren Alkalien ist purpurroth. Riecht schwach vanilleartig.

3-Nitroveratrol $C_8H_9O_4N = C_6H_3(O.CH_3)_2^{1,2}(NO_2)^3$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmelzp.: 64—65° (C., *A. ch.* [7] **13**, 498).

*4-Nitroveratrol $C_8H_9O_4N = C_6H_3(O.CH_3)_2^{1,2}(NO_2)^4$ (*S. 911, Z. 23 v. u.*). *B.* Man nitrirt Veratrol (S. 547), gelöst im gleichen Gewicht Eisessig, mit conc. oder verdünnter Salpetersäure (Moureu, *Bl.* [3] **15**, 647). Durch Einwirkung von CH_3J auf 4-Mononitrobrenzkatechin (C., *A. ch.* [7] **13**, 500).

4-Nitrobrenzkatechindiäthyläther $C_{10}H_{13}O_4N = C_6H_3(O.C_2H_5)_2^{1,2}(NO_2)^4$. *B.* Durch Nitrirung des Diäthyläthers (S. 547) in Eisessig (Wisinger, *M.* **21**, 1008). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 73—75°.

Nitrobrenzkatechinmethyläthyläther $C_9H_{11}O_4N = C_6H_3(O.CH_3)(O.C_2H_5)(NO_2)$. a) ***α-Verbindung.*** *B.* Durch Nitrirung des Methyläthyläthers (S. 547) in Eisessig neben geringen Mengen der β-Verbindung (W., *M.* **21**, 1009). — Nadeln. Schmelzp.: 65—67°.

b) ***β-Verbindung.*** *B.*: s. d. α-Verbindung (W.). — Schmelzp.: 100—102°.

*Nitrobrenzkatechinäthylenäther $C_8H_7O_4N$ (*S. 911, Z. 12 v. u.*). Constitution: $C_6H_3(O_2.C_2H_4)^{1,2}(NO_2)^4$ (Moureu, *C. r.* **126**, 1428).

p-Nitroacetylguajakol $C_9H_9O_5N = C_6H_3(NO_2)^4(O.CH_3)^2(O.CO.CH_3)^1$. *B.* Durch Einwirkung eines Gemisches von 10 ccm rauchender Salpetersäure und 10 ccm Eisessig auf eine Lösung von 10 g Guajakolacetat (S. 549) in 10 ccm Eisessig (COUSIN, *C.* **1899** I, 877). — Nadeln. Schmelzp.: 100—101°. Löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Nitrobrenzkatechinglykolsäure $C_8H_7O_6N = NO_2.C_6H_3(OH).O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Brenzkatechinglykolsäure (S. 551) durch 1 Mol.-Gew. HNO_3 in Eisessig (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 366). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 183°. In heissem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe etwas löslich, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Dinitrobrenzkatechin** $C_6H_4O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$ (*S. 911—912*). a u. b) ****4,6-(= 3,5)-Dinitrobrenzkatechin (*S. 911, Z. 8 v. u., S. 912, Z. 16 v. o.*). *Methyläther, **Dinitroguajakol** $C_7H_6O_6N_2 = HO.C_6H_2(NO_2)_2.O.CH_3$ (*S. 911*). *B.* Durch mehrstündiges Stehen der essigsauren Lösung von Guajakolacetat (S. 549) mit rauchender Salpetersäure bei 0° (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1331). Guajakol (S. 546) wird in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und eiskalt mit ausgekochter, rauchender Salpetersäure versetzt (KOMPPA, *C.* **1898** II, 1169). Ein Gemisch von 5 ccm rauchender Salpetersäure und 20 ccm Eisessig wird zu einer Lösung von 5 g krystallisirtem Guajakol in 50 ccm Chloroform gefügt, die Lösung mit 200 ccm Wasser geschüttelt und die Chloroformlösung verdampft (COUSIN, *C.* **1899** I, 877). Beim Eintragen von p-Nitrosoguajakol (S. 558) in eiskalte, farblose Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,45 (RUPE, *B.* **30**, 2446). Bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Vanillin (Hptw. Bd. III, S. 100) neben anderen Verbindungen (MENKE, BENTLEY, *Am. Soc.* **20**, 316; B., *Am.* **24**, 176). Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Pinoresinol (Hptw. Bd. III, S. 563) (M. BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **18**, 488). — Gelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 123—124° (R.); 121—122° (C.); 122° (B., L.); 123° (M., B.). — $K.C_7H_5O_6N_2$. Rothe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Rothe Nadeln.

***3,4- oder 4,5-Dinitroveratrol** $C_8H_8O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O.CH_3)_2$ (*S. 912*). *B.* Beim Eintröpfeln unter Kühlung von Salpetersäure (D: 1,45) in die Lösung von Veratrol (S. 547) in Vitriolöl (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 252; MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 646). Durch Einwirkung von kalter Salpetersäure (D: 1,48) auf Veratrol (M., *C. r.* **125**, 31). — Gelbbraune Nadeln aus Alkohol. Schmelzp: 127—128° (B.); 129—130° (M.). 100 ccm. Alkohol von 95% lössen bei 15° 0,3892 g (B.). Durch Reduction entsteht ein Orthodiamin (S. 561) (M.).

Beim Erhitzen von 4-Nitroveratrol (S. 558) im Rohre mit conc. Salpetersäure scheint ein anderes Dinitroveratrol [hellgelbe Nadeln, Schmelzp.: 127°; 100 ccm Alkohol von 95% lösen bei 15° 0,2660 g] zu entstehen, wie bei der kalten Nitrirung von Veratrol (B.).

3,5-Dinitro-o-Diphenylendioxyd (Dinitrophenoxozon) $C_{12}H_6O_6N_2 =$
$C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2(NO_2)_2$. *B.* Aus 15 g Pikrylchlorid (S. 51), 6,6 g Brenzkatechin und soviel Natriummethylat als 4,8 g NaOH entspricht in 500 ccm Alkohol bei 60—70° (6 Stunden) (HILLYER, *Am.* **23**, 126). — Gelbe Sphäruliten aus heissem Eisessig. Schmelzp.: 192° bis 192,5°. Bei langsamem Erhitzen unzersetzt sublimirbar. Wird bei schnellem Erhitzen explosionsartig zersetzt.

Acetyl-4,6-Dinitrobrenzkatechinmonomethyläther $C_9H_8O_7N_2 = C_6H_2(O.CO.CH_3)(O.CH_3)(NO_2)_2$. Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 114° (COUSIN, *C.* **1899** I, 877; KOMPPA, *C.* **1898** II, 1169).

x,x-Dinitrobrenzkatechinglykolsäure $C_8H_6O_8N_2 = (NO_2)_2C_6H_2(OH).O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Brenzkatechinglykolsäure (S. 551) durch mehr als 2 Mol.-Gew. HNO_3 in Wasser; auch durch Salpetrigsäuregas in Eisessig (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 367). — Krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$ in gelben Nädelchen vom Schmelzp.: 122°; aus Benzol in Krystallen vom Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Mit Wasserdampf etwas flüchtig. Reagirt stark sauer und liefert beim Kochen mit Alkohol den Ester. — $NH_4.C_8H_5O_8N_2$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei 220°. Löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nadeln aus Wasser. — $Ca.C_8H_4O_8N_2$. Gelber Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_{10}O_8N_2 = (NO_2)_2C_6H_2(OH).O.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Brenzkatechinglykolsäure (S. 551) in alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure (L., *J. pr.* [2] **61**, 363). — Ist wasserfrei gelb. Schmelzp.: 79°. Zieht sehr leicht Wasser an und krystallisirt aus wasserhaltigen Mitteln mit $1H_2O$ in weissen Blättchen vom Schmelzp.: 88°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Die Lösungen sind gelb.

Anilid $C_{14}H_{11}O_7N_3 = (NO_2)_2C_6H_2(OH).O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Brenzkatechinglykolsäure-Anilid (S. 552) durch salpetrige Säure in Alkohol (L., *J. pr.* [2] **61**, 365). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 199°.

Trinitrobrenzkatechin-Methyl-Bromäthyläther $C_9H_8O_8N_3Br = C_6H(NO_2)_3(O.CH_3)O.C_2H_4Br$. *B.* Aus Brenzkatechin-Methylbromäthyläther (S. 547) und Salpetersäure (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] **6** II, 33). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 120°.

Bromnitrobrenzkatechin $C_6H_4O_4NBr = C_6H_2Br(NO_2)(OH)_2$. a) ***x-Brom-3-Nitrobrenzkatechin.*** *B.* Durch mehrtägige Einwirkung von Brom auf eine Lösung von 3-Nitrobrenzkatechin (Hptw. Bd. II, S. 911) in Aether (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 501). — Prismen. Schmelzp.: 109—110°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. — Ammoniumsalz. Kleine Prismen.

b) ***x-Brom-4-Nitrobrenzkatechin.*** *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von Brom auf 4-Nitrobrenzkatechin (S. 558) in Chloroform (C., *A. ch.* [7] **13**, 503). — Nadeln. Schmelzp.: 138—140°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_6H_3O_4NBr)_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Bromnitroguajakol $C_7H_6O_4NBr = C_6H_2Br(NO_2)(OH)(O.CH_3)$. a) ***4-Brom-6-Nitrobrenzkatechin-2-Methyläther*** $C_6H_2Br^4(NO_2)^6(OH)^1(O.CH_3)^2$. *B.* Das Benzoat entsteht aus Guajakol (S. 546) durch folgeweise Bromirung, Benzoylirung und Nitrirung (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **73**, 681). — Hellgelbe Tafeln oder flache Nadeln. Schmelzp.: 120°. — Natriumsalz. Rothe Krystalle. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser.

b) ***6-Brom-4-Nitrobrenzkatechin-2-Methyläther*** $C_6H_2Br^6(NO_2)^4(OH)^1(O.CH_3)^2$. *B.* Durch Bromiren von p-Nitroguajakol (S. 558) (M., ST., *Soc.* **73**, 690). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 142°. — Benzoat: Tafeln (aus Benzol). Schmelzp: 117—118°.

Bromnitroveratrol $C_8H_8O_4NBr = C_6H_2Br(NO_2)(O.CH_3)_2$. a) ***x-Brom-4-Nitroveratrol.*** *B.* Aus CH_3J und Brom-4-Nitrobrenzkatechin, sowie auch durch Einwirkung von Brom auf 4-Nitroveratrol (S. 558) (C., *A. ch.* [7] **13**, 504). — Nadeln. Schmelzp.: 111—112°.

b) ***4-Brom-x-Nitroveratrol.*** *B.* Beim Behandeln von 4-Bromveratrol (S. 556) mit Salpetersäure (D: 1,36) (GASPARI, *G.* **26** II, 231). — Citronengelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 124,5—125°. Mit Wasserdampf flüchtig.

3-Nitro-4,5- oder 5,6-Dibromveratrol $C_8H_7O_4NBr_2 = C_6HBr_2(NO_2)(O.CH_3)_2$. *B.* Beim 24-stdg. Erhitzen einer Lösung von 3-Nitroveratrol (S. 558) in Essigsäure mit Brom (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 505). Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf *α*-Dibromveratrol (S. 557) (C.). — Prismen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether. Schmelzp.: 149—150°.

4-Bromdinitroveratrol $C_8H_7O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O.CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Bromveratrol (S. 556) mit Salpeter-Schwefelsäure (GASPARI, *G.* **26** II, 231). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 113—114°. Mit Wasserdampf flüchtig.

***4-Aminobrenzkatechin** $C_6H_7O_2N = C_6H_3(NH_2)(OH)_2$ (*S. 912, Z. 29 v. o.*). *B.* {Aus 4-Nitrobrenzkatechin . . . (BENEDIKT, . . .}; MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 647).

Aminoguajakol $C_7H_9O_2N = C_6H_3(NH_2)(OH).O.CH_3$. a) ***3-Aminobrenzkatechin-1-Methyläther*** $C_6H_3(NH_2)^3(OH)^2(O.CH_3)^1$. *B.* Durch Reduction von o-Nitroguajakolbenzoat (Schmelzp.: 88—89°) mit Sn + HCl (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **73**, 690). — Unbeständig. — $C_7H_9O_2N.HCl$. Weisse Nadeln.

b) ***4-Aminobrenzkatechin-2-Methyläther*** $C_6H_3(NH_2)^4(OH)^1(O.CH_3)^2$. *B.* Bei der Reduction des durch Combination von Diazobenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1534) und Guajakol (S. 546) entstehenden Azofarbstoffes mit Sn + HCl (RUPE, *B.* **30**, 2447). Durch Reduction von p-Nitrosoguajakol (S. 558) (R., *B.* **30**, 2447; PFOB, *M.* **18**, 474) oder von p-Nitroguajakol (S. 558) (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 76771; *Frdl.* **IV**, 125). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 176—177° (unter Zersetzung) (R.); 184° (unter Zersetzung) (SCH.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol. Wird an der Luft rasch violett oder braun. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung schmutzig braunroth. — $C_7H_9O_2N.HCl$. Hellgrüne Platten aus HCl. Monoklin (BECKENKAMP, THESMAR, *B.* **30**, 2448). Schmelzp.: 242° (SCH.). Giebt auf Zusatz von verdünnter Alkalilösung eine intensiv violette Farbenreaction.

***4-Aminobrenzkatechin-Dimethyläther** $C_8H_{11}O_2N = C_6H_3(NH_2)(O.CH_3)_2$ (*S. 912, Z. 33 v. o.*). *B.* {Aus 4-Nitroveratrol . . . (. . . *M.* **15**, 230}; MOU., *Bl.* [3] **15**, 647). Entsteht neben anderen Körpern bei der Reduction von Benzolazoveratrol (Hptw. Bd. IV, S. 1440) mit $SnCl_2$ + HCl (JACOBSON, JÄNICKE, F. MEYER, *B.* **29**, 2689). — Schmelzp.: 85—86° (MO.). Kp_{22}: 174—176°. Beim Austausch von NH_2 gegen CN entsteht Veratrumsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1742). Die salzsaure Lösung wird durch $FeCl_3$ erst rothviolett, dann blau gefärbt; $K_2Cr_2O_7$ (+ H_2SO_4) färbt erst blau, dann rothbraun. — *$(C_8H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 220° unter Zersetzung.

4-Aminobrenzkatechin-Methylenäther $C_7H_7O_2N = C_6H_3(NH_2)^4(O_2:CH_2)^{1,2}$. *B.* Aus frisch gefälltem Piperonylsäureamid (Spl. zu Bd. II, S. 1743) mittels Brom + Natronlauge (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3403). — Krystallmasse. Schmelzp.: 44—46°. Kp_{16}: 144°. — $C_7H_7O_2N.HCl$. Tafeln.

4-Aminobrenzkatechin-Aethylenäther $C_8H_9O_2N = C_6H_3(NH_2)^4(O_2:C_2H_4)^{1,2}$. *B.* Durch Reduction von 4-Nitrobrenzkatechinäthylenäther (S. 558) (Mo., *C. r.* **126**, 1428; *A. ch.* [7] **18**, 98). — Schweres Oel. Kp_9: 162°. Kp_{19}: 173°. Unlöslich in Wasser. — $C_8H_9O_2N.HCl$. Zersetzt sich bei 220°. — $(C_8H_9O_2N)_2H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 213° unter Zersetzung. — Pikrat $C_8H_9O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 180°.

3-Acetaminobrenzkatechin-1-Methyläther $C_9H_{11}O_3N = C_6H_3(NH.C_2H_3O)^3(OH)^2(O.CH_3)^1$. Nadeln mit $1 H_2O$. Schmelzp.: 122—123° (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **73**, 690).

4-Acetaminobrenzkatechin-Dimethyläther $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_3(NH.C_2H_3O)^4(O.CH_3)_2^{1,2}$. Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 132,5—133° (J., J., F. M., *B.* **29**, 2690).

4-Acetaminobrenzkatechin-Diäthyläther $C_{12}H_{17}O_3N = C_6H_3(NH.C_2H_3O)^4(O.C_2H_5)^{1,2}$. *B.* Durch Kochen der Diacetylverbindung (s. u.) mit Wasser (WISINGER, *M.* **21**, 1015). — Schmelzp.: 125—126°.

4-Acetaminobrenzkatechin-Methyläthyläther $C_{11}H_{15}O_3N = C_6H_3(NH.CO.CH_3)(O.CH_3)(O.C_2H_5)$. a) ***α-Verbindung.*** *B.* Durch Kochen der Diacetylverbindung (s. u.) mit Wasser (W., *M.* **21**, 1012). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 136—138°.

b) ***β-Verbindung.*** *B.* Durch Kochen der Diacetylverbindung (s. u.) mit Wasser (W., *M.* **21**, 1014). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 142—143°.

4-Acetaminobrenzkatechin-Methylenäther $C_9H_9O_3N = C_6H_3(NH.C_2H_3O)^4(O_2.CH_2)^{1,2}$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 135° (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3404).

4-Acetaminobrenzkatechin-Aethylenäther $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_3(NH.C_2H_3O)^4(O_2.C_2H_4)^{1,2}$. Schmelzp.: 133,5° (MOUREU, *A. ch.* [7] **18**, 100).

4-Diacetaminobrenzkatechin-Diäthyläther $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_3[N(C_2H_3O)_2]^4(O.C_2H_5)_2^{1,2}$. *B.* Durch Behandlung des Chlorhydrats des entsprechenden Amins, welches aus Nitrobrenzkatechindiäthyläther (S. 558) durch Reduction gewonnen wird, mit siedendem Acetanhydrid (W., *M.* **21**, 1014). — Schmelzp.: 120—121°.

4-Diacetaminobrenzkatechin-Methyläthyläther $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_3[N(C_2H_3O)_2](O.CH_3)(O.C_2H_5)$. a) ***α-Verbindung.*** *B.* Aus dem α-Nitrobrenzkatechinmethyläthyläther (S. 558) durch Reduction und darauffolgende Behandlung des Amin-Chlorhydrats mit siedendem Essigsäureanhydrid (W., *M.* **21**, 1012). — Schmelzp.: 117—119°.

b) ***β-Verbindung.*** *B.* Analog der α-Verbindung (W.). — Weisse Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 135—137°.

Triacetylderivat des 4-Aminobrenzkatechin-2-Methyläthers $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_3[N(C_2H_3O)_2]^4(O.CH_3)^2(O.CO.CH_3)^1$. *B.* Aus dem Chlorhydrat des 4-Aminobrenzkatechin-2-Methyläthers (S. 560) und Essigsäureanhydrid bei 130—140° (PFOB, *M.* **18**, 475). — Blättchen. Schmelzp.: 101° (uncorr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Acetylharnstoff des 4-Aminobrenzkatechin-Methylenäthers $CH_2:O_2:C_6H_3.NH.CO.NH.CO.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 980, Z. 3 v. o.*

Diaminobrenzkatechin** $C_6H_8O_2N_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$ (*S. 912*). *Der im Hptw. S. 912, Z. 20 v. u. aufgeführte* ****Methyläther *ist ein Derivat des 3,5-Diaminobrenzkatechins, vgl. S. 559 Dinitroguajakol.*

***3,4- oder 4,5-Diaminobrenzkatechindimethyläther, Diaminoveratrol** $C_8H_{12}O_2N_2 = C_6H_2(NH_2)_2(O.CH_3)_2$ (*S. 912*). *B.* Durch Reduction von Dinitroveratrol (S. 559) (MOUREU, *C. r.* **125**, 32). — Prismen. Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Chloroform, schwer in Toluol, kaum in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft schwarz. Zeigt das Verhalten eines Orthodiamins.

4-Amino-5-Anilinoveratrol $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (CH_3O)_2C_6H_2(NH_2).NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben 4,4′-Diamino-2-Methoxybiphenyl (S. 538) u. s. w. bei der Reduction von Benzolazoveratrol (Hptw. Bd. IV, S. 1440) mit $SnCl_2$ + HCl (JACOBSON, JÄNICKE, F. MEYER, *B.* **29**, 2687). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 151°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether, sehr wenig in Ligroïn. Die salzsaure Lösung wird durch $FeCl_3$ kirschroth gefärbt. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr Anilin ab.

Methenylderivat $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3O)_2C_6H_2\langle{N \atop N.C_6H_5}\rangle CH$. *B.* Aus 4-Amino-5-Anilinoveratrol und Ameisensäure (J., J., M., *B.* **29**, 2689). — Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 106—107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn und Aether.

5-Nitro-3-Aminobrenzkatechin(?) $C_6H_6O_4N_2 = NH_2.C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Aus 3,5-Dinitrobrenzkatechin (Hptw. Bd. II, S. 912) und $(NH_4)_2S$ (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY,

Soc. **69**, 1334). — Ockerfarbene Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 220—221°. Aeusserst leicht löslich in Alkohol.

5-Nitro-3-Aminobrenzkatechin-1-Methyläther $C_7H_8O_4N_2 = NH_2.C_6H_2(NO_2)(OH)(O.CH_3)$. *B.* Beim Kochen von Dinitroguajakol (S. 559) mit $(NH_4)_2S$ (M., W., W., *Soc.* **69**, 1331). — Braune Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 182° unter Zersetzung.

N-Acetylderivat $C_9H_{10}O_5N_2 + H_2O = C_2H_3O.NH.C_6H_2(NO_2)(OH).O.CH_3 + H_2O$. *B.* Aus Nitroaminobrenzkatechinmethyläther mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (M., W., W.). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 224—226° unter Zersetzung.

O-N-Diacetylderivat $C_{11}H_{12}O_6N_2 = C_2H_3O.NH.C_6H_2(NO_2)(O.CH_3).O.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen des N-Acetylderivats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (M., W., W.). — Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich gegen 204°.

***Thiobrenzkatechin, Phenolthiol(1,2)** (*S. 913*). **O-Methyläther, o-Methoxythiophenol (Thioguajakol)** $C_7H_8OS = CH_3.O.C_6H_4.SH$. *B.* Durch Reduction von Anisolsulfinsäure (S. 489) mit Zinkstaub + verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1147). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 218—219°.

O-S-Dimethyläther $C_8H_{10}OS = CH_3.O.C_6H_4.S.CH_3$. *B.* Durch Methylirung von Thioguajakol (G., *B.* **32**, 1147). — Oel. Kp: 237°.

O-Aethyläther $C_8H_{10}OS = C_2H_5O.C_6H_4.SH$. Kp: 226—227° (G., *B.* **32**, 1148).

O-S-Diäthyläther $C_{10}H_{14}OS = C_2H_5O.C_6H_4.S.C_2H_5$. Kp: 248—250° (G., *B.* **32**, 1148).

* **o,o'-Dimethoxyphenyldisulfid** $C_{14}H_{14}O_2S_2 = (CH_3O.C_6H_4.S—)_2$ (*S. 913, Z. 15 v. u.*). *B.* Durch Oxydation von Thioguajakol (s. o.) mit Jod in Alkali (G., *B.* **32**, 1148). — Schmelzp.: 119—120°. Löslich in gelinde erwärmter, conc. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, welche auf Wasserzusatz verschwindet.

o,o'-Diäthoxyphenyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2S_2 = (C_2H_5O.C_6H_4.S—)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89—90° (G., *B.* **32**, 1148).

***Diphenylendisulfid, Thianthren** $C_{12}H_8S_2 = C_6H_4<^{S}_{S}>C_6H_4$ (*S. 913*). *B.* Bei 30-stdg., gelindem Kochen von 1 Mol.-Gew. Phenylsulfid (S. 475) mit 2 At.-Gew. Schwefel (KRAFFT, LYONS, *B.* **29**, 436; GENVRESSE, *Bl.* [3] **15**, 409). Beim Eintragen (während 3—4 Stunden, unter Kühlung und Umrühren) des Gemisches von 3,2 Thln. SCl_2 und 6 Thln. Benzol in die Lösung von 2 Thln. $AlCl_3$ in 12 Thln. Benzol. Man erwärmt schliesslich auf 40—45° (K., L.). Aus Benzol und S_2Cl_2 bei Gegenwart von amalgamirtem Aluminium (COHEN, SKIRROW, *Soc.* **75**, 888). — Schmelzp.: 158—159°. Siedet nicht unzersetzt bei 353—354°. Kp_{11}: 204° (KRAFFT, KIRSCHAN, *B.* **29**, 443). Beim Kochen mit HNO_3 entsteht Thianthrendioxyd (s. u.). Vitriolöl erzeugt Trioxyphenylendisulfid (s. u.). Diphenylendisulfid wird beim Kochen der Benzollösung mit $AlCl_3$ nicht in Diphenylenisodisulfid (S. 563) umgewandelt (G., *Bl.* [3] **17**, 609). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° bildet Diphenylendisulfid keine Sulfinverbindung (JACOBSON, NEY, *A.* **277**, 226).

Trioxyphenylendisulfid $C_6H_4O_3S_2 = (OH)_3C_6HS_2$. *B.* Bei eintägigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Diphenylendisulfid (s. o.) mit 10 Thln. rauch. Schwefelsäure (enthaltend 30% SO_3) (G., *Bl.* [3] **15**, 410, 1041; D.R.P. 91816; *Frdl.* **IV**, 1057). Man giesst in Wasser und neutralisirt die filtrirte Lösung genau mit $BaCO_3$. — Schwarz. Nicht schmelzbar. In jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, sehr wenig in Aceton, unlöslich in Ligroïn, Benzol und Eisessig. Verbindet sich mit Basen zu meist schwer löslichen Salzen. — $Ba_3(C_6HO_3S_2)_2$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (1:500). — $Ba.C_6H_2O_3S_2$. Noch schwerer löslich. — $Ag.C_6H_3O_3S_2$. Niederschlag. Glänzende, schwarze Krystalle aus heissem Wasser. — Verbindung mit Anilin $2C_6H_4O_3S_2 + C_6H_5.NH_2$. — Verbindung mit m-Nitranilin $2C_6H_4O_3S_2 + C_6H_4(NO_2).NH_2$. Schwärzlich. — Verbindung mit o-Toluidin $2C_6H_4O_3S_2 + C_7H_7.NH_2$.

Triacetat $C_{12}H_{10}O_6S_2 = (C_2H_3O_2)_3C_6HS_2$. Unlöslich in Wasser (G.).

Phtalat $C_{20}H_8O_7S_4$. *B.* Aus Trioxyphenylendisulfid und Phtalsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1794) bei 100° (G., *Bl.* [3] **15**, 1047). Amorph. Schmelzp.: 185°. Löslich in Alkohol und in Alkalien.

Dinitrodiphenylendisulfid $C_{12}H_6O_4N_2S_2 = C_6H_3(NO_2)<^{S}_{S}>C_6H_3(NO_2)$. *B.* Aus 260 g Nitrobenzol, 20 g $AlCl_3$ und 145 g Chlorschwefel (G., *Bl* [3] **15**, 423). — Violette Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 112°.

***Diphenylendisulfoxyd, Dithionyldiphenylen, Thianthrendioxyd** $C_{12}H_8O_2S_2 = C_6H_4<^{SO}_{SO}>C_6H_4$ (*S. 914*). *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von 5 g Thianthren (s. o.) mit 200 g Salpetersäure (D: 1,2) (K., L., *B.* **29**, 439). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.:

ca. 229°, dabei in Thianthrensulfon (s. u.) übergehend (K., L.). Schmelzp.: 237° (G., *Bl.* [3] **15**, 422). Wird durch Zinkstaub + Eisessig in Thianthren zurückverwandelt. Mit CrO_3 + Eisessig entsteht Thianthrendisulfon (s. u.).

Thianthrensulfon $C_{12}H_8O_2S_2 = C_6H_4<\substack{SO_2\\S}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Thianthrendioxyd (S. 562) auf 272—274° (K., L., *B.* **29**, 440). — Nadeln. Schmelzp.: 278—279°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Thianthren (S. 562).

***Diphenylendisulfon, Thianthrendisulfon** $C_{12}H_8O_4S_2 = C_6H_4<\substack{SO_2\\SO_2}>C_6H_4$ (*S. 914*). *B.* Bei 6-stdg. gelindem Kochen von 10 Thln. Thianthrendioxyd (S. 562) mit 12 Thln. CrO_3 und Eisessig (K., L., *B.* **29**, 442; vgl.: {Gräbe}). Man versetzt noch zweimal mit 12 Thln. CrO_3 und kocht 1 Tag lang. — *Darst.* Durch Erwärmen von Diphenylendisulfid mit rauchender Salpetersäure (C., Sk., *Soc.* **75**, 889). — Schmelzp.: 321° (K., L.). Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Thianthren (S. 562), und beim Erhitzen mit Selen Selenanthren (S. 576).

Diphenylenisodisulfid $C_{12}H_8S_2 = C_6H_4<\substack{S\\S}>C_6H_4$ (vielleicht 1,4?). *B.* Neben gewöhnlichem Diphenylendisulfid (S. 562) beim Kochen von 500 g Benzol, 250 g Schwefel und 50 g $AlCl_3$ (in 3 Thln. nach je 24 Stunden zugefügt) (Genvresse, *Bl.* [3] **17**, 599). — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 295°. Schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Eisessig und CS_2. Giebt mit conc. Schwefelsäure smaragdgrüne Färbung. Bei Einwirkung von Chromsäure entsteht Diphenylenisodisulfon (s. u.), mit HNO_3 entsteht ein Gemenge von Isodisulfon mit anderen Verbindungen.

Trioxyphenylenisodisulfid $C_6H_4O_3S_2$. *B.* Diphenylenisodisulfid wird mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure (30% Anhydrid) 1 Tag lang auf 120—125° (im Rohre) erhitzt (G., *Bl.* [3] **17**, 602). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe, unlöslich in Benzol. Aus der wässerigen Lösung dieses Farbstoffs wird bei Zusatz von NaCl der gesammte Farbstoff in Form einer Verbindung mit dem NaCl ausgefällt (röthlicher Niederschlag). Giebt mit Carbonaten keine Kohlensäureentwickelung. Die wässerige, rothe Lösung wird auf Zusatz von 1 At.-Gew. NaOH schwarz. — $Ba.C_6H_2O_3S_2$.

Diphenylenisodisulfon $C_{12}H_8O_4S_2 = C_6H_4<\substack{SO_2\\SO_2}>C_6H_4$. *B.* Bei Einwirkung von Chromsäure auf Diphenylenisodisulfid (s. o.) (G., *Bl.* [3] **17**, 601). — Weisse, amorphe Verbindung. Schmelzp.: oberhalb 360°. Sehr wenig löslich in Benzol. Giebt bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure keinen Farbstoff.

Selenanthren *s. S. 576.*

Brenzkatechinsulfonsäuren** $C_6H_6O_5S = (HO)_2C_6H_3.SO_3H$ (*S. 914*). a) ****3-Sulfonsäure (*S. 914*). *B.* Aus Brenzkatechin und conc. Schwefelsäure bei 100° (Cousin, *A. ch* [7] **13**, 511).

b) ****4-Sulfonsäure*** (*S. 914*). *Darst.* Durch Schmelzen von o-Halogenphenol-p-sulfonsäuren mit Alkali bei Temperaturen über 250° (Gilliard, Monnet & Cartier, D.R.P. 97099; *C.* **1898** II, 521).

Guajakolsulfonsäure $C_7H_8O_5S = C_6H_3(OH)(O.CH_3).SO_3H$. a) ***Brenzkatechin-1-Methyläther-3(?)-Sulfonsäure*** $C_6H_3(O.CH_3)^1(OH)^2(SO_3H)^3$. *B.* Aus reinem Guajakol (S. 546) und conc. Schwefelsäure bei 70—80° (Hoffmann-La Roche, D.R.P. 109789; *C.* **1900** II, 459; vgl. Tiemann, Koppe, *B.* **14**, 2019). — Krystallisirt aus conc., wässeriger Lösung oder aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, die bei 270° noch nicht schmelzen. Löslich in 3 Thln. Wasser von 15° und in 1 Thl. kochendem Wasser, äusserst schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt schwach bitter. Reducirt Silbernitrat. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in gelb umschlägt. Die Salze geben in verdünnter, wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung. Einwirkung von HgO: Lumière, Perrin, *C. r.* **132**, 637. Liefert in der Kalischmelze Pyrogallolmonomethyläther (Spl. zu Bd. II, S. 1011). Verwendung als locales Anästheticum: André, *C.* **1898** I, 1062. — Das Kaliumsalz kommt als Thiokol in den Handel (Barell, *C.* **1898** II, 477).

b) ***Brenzkatechin-2-Methyläther-4-Sulfonsäure*** $C_6H_3(OH)^1(O.CH_3)^2(SO_3H)^4$. *B.* Durch Erhitzen von p-Bromguajakol (S. 556) mit sauren oder neutralen schwefligsauren Salzen unter Druck (Hoffmann-La Roche & Cie., D.R.P. 105052; *C.* **1899** II, 1079). — Weisse Blättchen, die bei 270° noch nicht schmelzen. Löslich in 3—4 Thln. Wasser von 150° und in ca. 1 Thl. kochendem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive grüne Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in himbeer- bis bordeauxroth umschlägt. Die Salze sind in Wasser sehr leicht

löslich. Geht durch Alkalischmelze bei ca. 300° in den 2-Methyläther des 1,2,4-Phentriols (Hptw. Bd. II, S. 1017) über.

Veratrolsulfonsäure(4?) $C_8H_{10}O_5S + 2H_2O = (CH_3O)_2C_6H_3.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Veratrol (S. 547) mit 2 Thln. conc. Schwefelsäure (GASPARI, *G.* **26** II, 232). — Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 100°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Amid $C_8H_{11}O_4NS + 2H_2O = (CH_3O)_2C_6H_3.SO_2.NH_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzpunkt: 136,5—137,5° (G.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Acetylderivat des Amids $C_{10}H_{13}O_5NS = (CH_3O)_2C_6H_3.SO_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Amid und Acetylchlorid (G.). — Nadeln. Schmelzp.: 140—141°.

Anilid $C_{14}H_{15}O_4NS + 2H_2O = (CH_3O)_2C_6H_3.SO_2.NH.C_6H_5 + 2H_2O$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 130,5—131,5° (G.).

***Brenzkatechin-3,5(?)-Disulfonsäure** $C_6H_6O_8S_2 = C_6H_2(OH)_2(SO_3H)_2$ (*S. 914*). *B.* Sowohl aus der 3- wie aus der 4-Monosulfonsäure (S. 563) durch weitere Sulfurirung (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 517). Durch Verschmelzen von Phenoltrisulfonsäure (S. 490) mit Aetzalkalien bei 230—260° (TOBIAS, D.R.P. 81210; *Frdl.* **IV**, 118).

2) ****m-Dioxybenzol, Resorcin*** (*S. 914—938*). *B.* Beim Erhitzen von m-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 568) mit Salzsäure (von 10%) auf 180° (J. MEYER, *B.* **30**, 2569). — *Darst.* {.... (DEGENER, *J. pr.* [2] **20**, 319}; GENVRESSE, *Bl.* [3] **15**, 409). — Kp: 280° (GRÄBE, *A.* **254**, 296 Anm.). Spec. Gewicht der wässerigen Lösung: J. TRAUBE, *B.* **31**, 1569. 100 g Resorcin brauchen zur Lösung bei 15° 62 g Weingeist von 90 Vol.-Proc. (GRÜNHUT, *P. C. H.* **40**, 329). 1 g löst sich bei 24° in 435 ccm Benzol (MERZ, STRASSER, *J. pr.* [2] **66**, 111; vgl. auch: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 457). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 51. $K = 3,1 \times 10^{-7}$ bei 0°, $6,4 \times 10^{-7}$ bei 25°, 37×10^{-7} bei 40° (HANTZSCH, *B.* **32**, 3066). Magnetisches Drehungsvermögen: 12,1 bei 16,6° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1239).

Verhalten bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 622. Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak und Schwefel auf 260° einen braunen Schwefelfarbstoff (VIDAL, D.R.P. 107729; *C.* **1900** I, 1055). Einwirkung von $SeOCl_2$: MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2825. Einwirkung von $TeCl_4$: RUST, *B.* **30**, 2832. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 140° entstehen kleine Mengen Umbelliferon (Hptw. Bd. II, S. 1773) und eines bei 261° schmelzenden Körpers $C_{24}H_{18}O_5$, der unlöslich in Wasser ist, löslich bei Siedehitze in 20 Thln. Alkohol (von 50%) und 100 Thln. Toluol (GRIMAUX, *Bl.* [3] **13**, 900). Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure und Eisessig auf 85° entsteht Triresorcin (S. 565). Die Dinatriumverbindung des Resorcins setzt sich mit α-Bromfettsäureestern sehr glatt um (BISCHOFF, *B.* **33**, 1676). Resorcin wird bei der Benzoylirung in Pyridinlösung hauptsächlich in das Dibenzoat verwandelt, nebenher entsteht etwas Monobenzoat (Hptw. Bd. II, S. 1149 u. Spl. dazu) (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 104). Mit Natriumacetessigester entsteht β-Methylumbelliferon (Hptw. Bd. II, S. 1779 u. Spl. dazu). Mit Natrium-Methylformylessigester (Hptw. Bd. I, S. 597) entsteht ein isomeres Methylumbelliferon (MICHAEL, *B.* **29**, 1794). Verhalten gegen Formaldehyd + Ammoniak: SPEIER, D.R.P. 99570; *C.* **1899** I, 462. Ueber Einwirkung von Chloralhydrat vgl. S. 567. Ueber Farbstoffe aus Resorcin und Nitrosodialkylanilinsulfonsäuren bezw. Nitrosomonobenzylanilinsulfonsäure vgl.: BAYER & Co., D.R.P. 59034, 62174; *Frdl.* **III**, 371, 372. Verwendung für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 88846; *Frdl.* **IV**, 844; KALLE & Co., D.R.P. 109610; *C.* **1900** II, 299. Nitrosoderivate der Azofarbstoffe aus Resorcin und diazotirten Aminocarbonsäuren: B. & Co., D.R.P. 71442; *Frdl.* **III**, 631.

S. 915, Z. 24 v. u. statt: „934" lies: „935".

*Reactionen (*S. 915—916*). Resorcin wird in wässeriger Lösung durch Quecksilberoxydnitrat weiss gefällt (CREMER, *Z. B.* **36**, 121). — Durch gelindes Erwärmen von Resorcin mit Benzylchlorid (S. 26) entsteht ein rothes, amorphes, schwer lösliches, bis 320° nicht schmelzendes, acetylirbares Condensationsproduct $C_{26}H_{18}O_4$, welches in Lösungen — namentlich in alkalisch-alkoholischer — eine ausgezeichnete grüne Fluorescenz zeigt (PAWLEWSKI, *B.* **31**, 310). — Farbenerscheinungen bei der Behandlung der alkoholischen Lösung von Resorcin mit Natrium: KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **236**, 545.

*Verbindungen des Resorcins mit Basen (*S. 916*). *$C_6H_6O_2.NH_3$. {Zerfliesst an der Luft und färbt sich grün, dann indigblau} (vgl. BAKER, D.R.P. 40372; *Frdl.* **I**, 564).

Alloxanresorcin $C_{10}H_8O_6N_2$. Kryställchen aus Essigester. Zersetzt sich beim Erhitzen über 200° allmählich (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 107720, 113722; *C.* **1900** I, 1113; **1900** II, 795).

Resorcindialloxan $C_{14}H_{10}O_{10}N_4.H_2O$. *B.* Aus Resorcin und Alloxan (Spl. Bd. I, S. 786), gelöst in heissem Wasser (B. & S., D.R.P. 114904; *C.* **1900** II, 1091). — Krystalle. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen über 200°.

***Resorcinmonomethyläther** $C_7H_8O_2 = HO.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 916*). Ueber die Darstellung vgl.: Merz, Strasser, *J. pr.* [2] **61**, 109. — Kp: 243,3—244,3° (corr.). Ist auf dem Wasserbad erheblich flüchtig. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **32**, 51.

***Dimethyläther** $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(O.CH_3)_2$ (*S. 916*). *B.* Beim Durchfliessenlassen einer Lösung von Resorcin in 4 Thln. Methylalkohol durch auf 140—145° erhitzte β-Naphtalinsulfonsäure (S. 101) (Krafft, Roos, D.R.P. 76574; *Frdl.* **IV**, 19). — Kp: 217° (i. D.). D^4_4: 1,0705. D^{15}_{15}: 1,0617. D^{25}_{25}: 1,0552. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,11 bei 14,2° (Perkin, *Soc.* **69**, 1240).

Monoäthyläther $C_8H_{10}O_2 = HO.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Mononatriumresorcinat und Aethyljodid, neben dem Diäthyläther (Hptw. Bd. II, S. 916) (Kietaibl, *M.* **19**, 537). — *Darst.* Je 75 g trocknes Resorcin werden, in 200 ccm absolutem Aether gelöst, mit Natriumäthylat (16 g Natrium in ca. 250 ccm Alkohol) vermischt; man destillirt den überschüssigen Aether und Alkohol im Vacuum ab, fügt nach dem Erkalten 125 g C_2H_5J hinzu und erhitzt im Wasserbade etwa 4 Stdn. bis zum Eintritt neutraler Reaction. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich neben unverändertem Resorcin Mono- nebst Di-Aethyläther des Resorcins ab, die mit Wasserdampf verflüchtigt werden. Durch Zusatz von KOH zu dem Destillat wird der Mono- von dem Di-Aethyläther getrennt (Ausbeute: 38 % der Theorie) (K.). — Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Kp: 246—247°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Färbt sich am Licht leicht dunkel. Einwirkung von salpetriger Säure liefert drei isomere Nitrosoderivate (S. 567—568) und eine Substanz vom Schmelzp.: 176°.

Methylacetalylresorcin $CH_3.O.C_6H_4.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$ s. *S. 567*: *m-Methoxyphenoxyacetal.*

Triresorcin $C_{18}H_{14}O_4 + 2^1/_2H_2O = OH.C_6H_4.O.C_6H_4.O.C_6H_4.OH + 2^1/_2H_2O$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 72-stdg. Erwärmen auf 85° von 4 g Resorcin mit 5 ccm Eisessig und 4 ccm rauchender Salzsäure (Hesse, *A.* **289**, 62). Man zersetzt das Hydrochlorid durch längeres Kochen mit Wasser. — Metallglänzende, dunkelrothe Prismen aus kochendem Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Die Lösungen fluoresciren intensiv grün. Leicht löslich in Alkalien. Brom + Eisessig erzeugt bromwasserstoffsaures Monobromtriresorcin, Tetrabromtriresorcin und Heptabromtriresorcin (s. u.). Färbt Wolle gelb. — $C_{18}H_{14}O_4.HCl + H_2O$. Feurigrothe Prismen aus kochendem Eisessig. Fast unlöslich in Aether, Ligroïn und Chloroform, leicht löslich in kochendem Alkohol. Die wässerige Lösung fluorescirt grün. — $4C_{18}H_{14}O_4.5HBr$. Pfirsichblüthfarbene Prismen aus kochendem Eisessig. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Eisessig.

Diacetylderivat $C_{22}H_{18}O_6 = C_{18}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Triresorcin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 85° (H.). — Gelbrothe Schüppchen aus Alkohol. Schmelzp.: 260—270° unter Zersetzung.

Monobromtriresorcin $C_{18}H_{13}O_4Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Vermischen von Triresorcin, gelöst in heissem Eisessig, mit Brom (H., *A.* **289**, 66). — Braunes Krystallpulver. Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Aether und Benzol. Die wässerige Lösung fluorescirt intensiv grün. — $C_{18}H_{13}O_4Br.HBr + H_2O$. Bräunliche Schüppchen. Kaum löslich in kochendem Eisessig und Wasser.

Tetrabromtriresorcin $C_{18}H_{10}O_4Br_4$. *B.* Das Hydrobromid entsteht, neben Heptabromtriresorcin, beim Eintröpfeln von Brom in die siedende Lösung von Triresorcin in Eisessig (H., *A.* **289**, 66). Man wäscht das ausgeschiedene Hydrobromid mit Eisessig und zersetzt es durch Soda. — Röthlich-schwarze, metallischgrünschimmernde Brocken. Schwer löslich in kochendem Wasser mit blauvioletter Farbe, leicht mit Purpurfarbe in Alkohol, Alkalien und heissem Eisessig. — $2C_{18}H_{10}O_4Br_4.HBr$. *B.* Beim Kochen des Salzes $2C_{18}H_{10}O_4Br_4.5HBr$ mit Wasser. — $2C_{18}H_{10}O_4Br_4.5HBr$. Dunkelbraunes, metallglänzendes Krystallpulver. Leicht löslich in kochendem Wasser mit blauvioletter Farbe, sehr leicht in Alkalien mit purpurvioletter Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HBr und $2C_{18}H_{10}O_4Br_4.HBr$.

Heptabromtriresorcin $C_{18}H_7O_4Br_7 + 2H_2O$ (über H_2SO_4). *B.* Entsteht neben Tetrabromtriresorcin (s. o.) beim Eintragen von Brom in die siedende Lösung von Triresorcin in Eisessig (H., *A.* **289**, 69). — Carmoisinrothe, bläulichschimmernde Brocken. Unlöslich in Wasser, leicht löslich mit gelbrother Farbe in Aether, Chloroform, Alkohol und Eisessig, mit blauvioletter Farbe in Alkalien.

Schwefelsäurederivate des Resorcins *s. Hptw. Bd. II, S. 935 u. Spl. Bd. II, S. 570.*

Resorcinphosphat $C_{18}H_{15}O_7P + H_2O = PO(O.C_6H_4.OH)_3 + H_2O$. *B.* Durch Erwärmen von Resorcin mit überschüssigem PCl_5 und Zerlegen des Productes durch Wasser (SECRETANT, *Bl.* [3] **15**, 333). — Schmelzp.: 75°.

Monoacetylresorcin $C_8H_8O_3 = HO.C_6H_4.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Resorcin mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in der Kälte (KNOLL & Co., D.R.P. 103857; *C.* **1899** II, 948). — Syrup. Kp: 283°. Leicht löslich in verdünnten Alkalien.

*Resorcincarbonat $(C_7H_4O_3)_x = \left(C_6H_4<^{O}_{O}>CO\right)_x$ (*S. 918*). *B.* Durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) (25 g) in eine eisgekühlte Lösung von Resorcin (30 g) in Pyridin (250 g) unter häufigem Umschütteln (EINHORN, *A.* **300**, 138, 152). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 190° unter Gasentwickelung. Nur in Spuren löslich.

Resorcin-Bis-Kohlensäuremethylester $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O.CO_2.CH_3)_2$. *B.* Analog dem isomeren Brenzkatechinderivat (S. 549) (SYNIEWSKI, *B.* **28**, 1874). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 44—45°.

Resorcinglykolsäure, m-Oxyphenoxyessigsäure $C_8H_8O_4 = OH.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Resorcins und Chloressigsäureester (Spl. Bd. I, S. 168) in alkoholischer Lösung durch Erhitzen und Ansäuern der alkalischen Ausschüttelungen (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1225). — Nadeln vom Schmelzp.: 158—159° (aus Toluol) oder Prismen mit $^1/_3 H_2O$ vom Schmelzp.: 157—158° (aus Wasser). — $Ag.C_8H_7O_4$. Nadeln aus Wasser.

Anilid $C_{14}H_{13}O_3N = OH.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 125° (C., L.).

m-Methoxyphenoxyessigsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus dem Natriumsalz des Resorcinmonomethyläthers (S. 565) und Bromessigsäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 468) (GILBODY, PERKIN jun., YATES, *P. Ch. S.* Nr. **223**). Durch Erhitzen der Resorcinmonomethylätheressigsäurecarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1736) mit Wasser auf 200° (G., P., Y.). — Schmelzp.: 119°.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{25}: 182° (G., P., Y.).

*Resorcindiacetsäure, Resorcindiglykolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O.CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 918*). *B.* Aus der Natriumverbindung des Resorcins und Chloressigsäureester (Spl. Bd. I, S. 168) in alkoholischer Lösung durch Erhitzen und Verseifen des erhaltenen Esters (C., L., *Soc.* **77**, 1225). — Nadeln aus Eisessig oder Wasser. Schmelzp.: 195°. — Baryum- und Calcium-Salz. Krystallinisch. Schwer löslich in heissem Wasser. — Anilinsalz. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 137°.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4(O.CH_2.CO.O.C_2H_5)_2$. Erstarrt zu Nadeln vom Schmelzpunkt: 42°. Kp_{32}: 228° (C., L., *Soc.* **77**, 1225). — Bildet beim Erwärmen mit verdünntem Ammoniak die Verbindung $C_{24}H_{27}O_{10}N$ (s. u.).

Diamid $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(O.CH_2.CO.NH_2)_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 167° (C., L., *Soc.* **77**, 1225).

Dianilid $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(O.CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$. Prismen aus Benzol. Schmelzpunkt: 169° (C., L., *Soc.* **77**, 1226).

Verbindung $C_{24}H_{27}O_{10}N = NH(CO.CH_2.O.C_6H_4.O.CH_2.CO.O.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Resorcindiglykolsäurediäthylester (s. o.) mit verdünntem Ammoniak (C., L., *Soc.* **77**, 1226). — Nadeln. Schmelzp.: 43°.

Resorcin-Bis-α-oxypropionsäuren $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4[O.CH(CH_3).CO_2H]_2$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch wässerig-alkoholisches Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1678). — Nadeln aus Wasser mit $1^1/_2 H_2O$. Schmelzp.: 226—227°. Schwer löslich in kalten Lösungsmitteln, ausser in Eisessig.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_6 = C_6H_4[O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Aus Dinatriumresorcin und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) bei 160° (B., *B.* **33**, 1678). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 72,5°. Schwer löslich in Methylalkohol, leicht in Ligroïn.

Resorcin-Bis-α-oxybuttersäuren $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4[O.CH(C_2H_5)CO_2H]_2$. Oel. Kp_{150}: 220—230° (B., *B.* **33**, 1680). — $Ca.C_{14}H_{16}O_6 + 3H_2O$. Weisses Pulver.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_6 = C_{14}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{55}: 230—240° (B., *B.* **33**, 1680).

Resorcin-Bis-oxyisobuttersäure $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4[O.C(CH_3)_2CO_2H]_2$ oder $C_6H_4[O.CH_2.CH(CH_3).CO_2H]_2$. Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 109—110° (B., *B.* **33**, 1681). Krystallisirt auch mit Benzol in Nadeln vom Schmelzp.: 95—100°.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_6 = C_{14}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_4: 208—209° (B., *B.* **33**, 1681).

Resorcin-Bis-α-oxyisovaleriansäure $C_{16}H_{22}O_6 = C_6H_4[O.CH(C_3H_7).CO_2H]_2$. Oel. Kp_{85}: 230—240° (B., *B.* **33**, 1683).

Diäthylester $C_{20}H_{30}O_6 = C_{16}H_{20}O_6(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{20}: 200—206° (B., *B.* **33**, 1683).

*Resorcinglyoxylsäure $C_{14}H_{12}O_6$ *und das* Diacetylderivat $C_{18}H_{16}O_8$ *S. 918, Z. 13 bis 6 v. u. sind wohl zu streichen. Vgl. Hewitt, Pope, Soc.* ***69**, 1265;* ***71**, 1084.*

*Resorcin und Aldehyde (*S. 918—919*). ***Verbindung** $C_{14}H_{14}O_4 = CH_3.CH(O.C_6H_4.OH)_2$ (?) (*S. 918*). *B.* Durch Einwirkung von 1,1-Dichloräthan (Spl. Bd. I, S. 33) auf Resorcinkalium bei 120° (FOSSE, ETTLINGER, *C. r.* **130**, 1195; *Bl.* [3] **23**, 518). — Zersetzt sich bei 300°. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure tritt nicht Spaltung in Acetaldehyd und Resorcin, sondern Bildung einer rothen alkalilöslischen Masse ein.

***Verbindung aus Resorcin und Chloral** (*S. 919, Z. 14 v. o.*). *Die Condensation von Chloral mit Resorcin führt nach Hewitt, Pope (Soc.* ***69**, 1265;* ***71**, 1084) zum Lacton der 2,4,2',4'-Tetraoxydiphenylmethancarbonsäure(7) (vgl. Spl. zu Bd. II, S. 2021). Die im Hptw. Bd. II, S. 919, Z. 14—31 v. o. aufgeführten Verbindungen sind demzufolge an dieser Stelle wohl zu streichen.*

m-Methoxyphenoxyacetal $C_{13}H_{20}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Resorcinmonomethyläther und Chloracetal (Spl. Bd. I, S. 472) (STÖRMER, *A.* **312**, 335). — Flüssig. Kp_{15}: 170—172°.

*Substitutionsproducte des Resorcins (*S. 919—931*). ***Trichlorresorcin** $C_6H_3O_2Cl_3 = C_6HCl_3(OH)_2$ (*S. 920*). Verbindung mit p-Nitrosodimethylanilin (vgl. S. 150) $C_6H_3O_2Cl_3 + C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$. Dunkelviolette Kryställchen aus Benzol. Schmelzp.: 120° (EDELEANU, ENESCU, *Bulet.* **4**, 18).

***Dibromresorcine** $C_6H_4O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$ (*S. 920—921*). ***Diäthyläther** (vom Schmelzp.: 100—101°) $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O.C_2H_5)_2$ (*S. 921, Z. 6 v. o.*). Beim Auflösen in rauchender Salpetersäure entsteht Dinitroresorcindiäthyläther (S. 568) (JACKSON, DUNLAP, *Am.* **18**, 122).

b) und c) ****2,4-Dibromresorcin*** (*S. 921, Z. 10—23 v. o.*). (*Die Verbindungen von Zehenter und Hofmann sind identisch*). *B.* Durch anhaltendes Kochen von Dibrom-β-Resorcylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1737, Z. 11 v. o.) mit Wasser (R. MEYER, CONZETTI, *B.* **32**, 2106). — Nadeln aus Wasser von bromphenolartigem Geruch. Schmelzp.: 91,5—92,5°. Liefert mit Phtalsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1794) + $ZnCl_2$ Eosin (Hptw. Bd. II, S. 2063).

***2,4,6-Tribromresorcin** $C_6H_3O_2Br_3 = C_6HBr_3(OH)_2$ (*S. 921*). Rauchende Salpetersäure erzeugt 2-Brom-4,6-Dinitroresorcin (S. 569). — $Na_2.C_6HBr_3O_2 + 2C_2H_5.OH$. Prismen, erhalten durch Fällen einer Lösung von Tribromresorcin in absolutem Aether mit Natriumäthylat (JACKSON, DUNLAP, *Am.* **18**, 126). Schwärzt sich rasch.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}O_2Br_3 = C_6HBr_3(O.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des bei 100° bis 101° schmelzenden Dibromresorcindiäthyläthers (s. o.) mit Brom (J., D., *Am.* **18**, 121). — Schmelzp.: 68—69°. Sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, leicht in Chloroform und Ligroïn, löslich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von Tribromnitroresorcindiäthyläther (S. 569).

***Diacetat** $C_{10}H_7O_4Br_3 = C_6HBr_3(O.C_2H_3O)_2$ (*S. 921*). *B.* Aus Tribromresorcin und Acetylchlorid bei 100° (J., D., *Am.* **18**, 131). — Löslich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von Tribromnitroresorcindiacetat (S. 569).

Bromderivate des Diresorcins (Resorcinäthers) $C_{12}H_{10}O_3$, Triresorcins $C_{18}H_{14}O_4$ und Tetraresorcins $C_{24}H_{18}O_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 917 u. Spl. Bd. II, S. 565.*

Trijodresorcin** $C_6H_3O_2J_3$ (*S. 922*). b) ****Dijodresorcinjod (*S. 922*). *B.* {. . . . (MESSINGER, VORTMANN, ...}; vgl. auch BAYER & Co., D.R.P. 52828; *Frdl.* **II**, 508; CARSWELL, *B.* **27** Ref., 81).

Nitrosoresorcinmonoäthyläther** $C_8H_9O_3N = NO.C_6H_3(OH)(O.C_2H_5)$ (*S. 923*). a) ****4-Nitrosoresorcin-3-Aethyläther $(NO)^4C_6H_3(OH)^1(O.C_2H_5)^3$ (*S. 923, Z. 28 v. u.*). *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther (S. 565) neben anderen Producten (s. u.) (KIETAIBL, *M.* **19**, 548). — Hellgelbe, nadelförmige Krystalle, bei 160—170° dunkel werdend. — $Na.C_8H_8O_3N$. Graugrüne Krusten. Ihre wässerige Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen orangegelben, lichtempfindlichen Niederschlag, mit $HgCl_2$ kirschrothe Fällung.

b) ***α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther*** $(NO)C_6H_3(OH)^1(O.C_2H_5)^3$ (NO in 2 oder 6). *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther neben anderen Producten (s. o. und u.) (K., *M.* **19**, 540). — Goldglänzende Krystallnadeln. Schmelzpunkt: 133,5° (K.). Aus Benzol krystallisirt ein Gemisch dunkelgrüner Krystalle und kleiner, gelber Aggregate. Die gelben Krystalle wandeln sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in goldglänzende Blättchen um. Die grünen Krystalle werden bei 120° gelb und schmelzen dann bei der gleichen Temperatur wie die gelben Blättchen (HENRICH, *B.* **32**, 3423). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in warmem Alkohol, Aether und

Benzol. — $K.C_8H_8O_3N$. Olivgrüne, glänzende Nadeln. $AgNO_3$ erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunrothen, $HgCl_2$ einen kirschrothen Niederschlag.

c) *β-Nitrosoresorcinmonoäthyläther* $NO.C_6H_3(OH)^1.(O.C_2H_5)^3$ (NO in 2 oder 6). *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther neben anderen Producten (s. o. und u.) (K., *M.* **19**, 544). — Gelb gefärbte Nadeln. Schmelzpunkt: 102°. In Alkohol, Aether und Benzol weit leichter löslich als die α-Verbindung. — $Na.C_8H_8O_3N$. Dunkelrothes, krystallinisches Pulver. — $Ag.C_8H_8O_3N$. Rothbrauner, krystallinischer Niederschlag. — $HgCl_2$ erzeugt in der wässerigen Lösung des Natriumsalzes eine kirschrothe Fällung.

Verbindung $C_{16}H_{18}O_5N_2$ resp. $C_{16}H_{20}O_5N_2$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther (neben den Nitrosoderivaten [s. o. sub a, b und c]) (K., *M.*, **19**, 554). — Grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 176°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in organischen Solventien und verdünnten Alkalien.

* **2,4-Dinitrosoresorcin** $C_6H_4O_4N_2 + H_2O = C_6H_2(NO)_2(OH)_2 + H_2O$ (*S. 923*). {Verbindet sich mit Hydroxylamin zu} Dichinoyltrioxim (s. u.) (NIETZKI, BLUMENTHAL, *B.* **30**, 181) {und Dichinoyltetroxim}. Verwendung zum Färben von Baumwolle: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 66786; *Frdl.* **III**, 807. Ueber einen braunen Farbstoff aus Dinitrosoresorcin und hydroschwefligsaurem Natrium vgl.: KENDALL, D.R.P. 54615; *Frdl.* **II**, 225.

Dichinoyltrioxim $C_6H_5O_4N_3 = C_6H_2(:O)(:N.OH)_3$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 1½ Mol.-Gew. Hydroxylaminchlorhydrat mit 1 Mol.-Gew. Dinitrosoresorcin in wässerigem Alkohol (N., B., *B.* **30**, 181). — Braungelbe Krystalle; verpuffen bei 250°. Giebt bei der Reduction mit $SnCl_2$ + Salzsäure ein Triaminophenol (S. 415), bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ein Tetranitrophenol (S. 383). — $C_6H_4O_4N_3.NH_4$. Gelbrothe Nadeln. — Ferrosalz $(C_6H_4O_4N_3)_2Fe$. Aus dem Anhydrid durch Einwirkung von $FeSO_4$-Lösung als dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag entstehend, aus Essigäther krystallisirbar.

Diacetylderivat $C_{10}H_9O_6N_3$. *B.* Aus Dichinoyltrioxim und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid in der Kälte (N., B., *B.* **30**, 182). — Farblose Krystallmasse. Schmelzpunkt: 142°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Dichinoyltrioximanhydrid (s. u.).

Dichinoyltrioximanhydrid $C_6H_3O_3N_3$. *B.* Man kocht Diacetyl-Dichinoyltrioxim mit Essigsäureanhydrid (N., B., *B.* **30**, 182). — Farblose, sternförmig gruppirte Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 181°. Giebt mit Ferrosalzen eine intensiv grüne Färbung.

* Dichinoyltetroxim $C_6H_6O_4N_4 = C_6H_2(N.OH)_4$ (*S. 923, Z. 1 v. u.*). *B.* Entsteht {aus Dinitrosoresorcin und Hydroxylamin} besonders in kalter alkalischer Lösung (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **23**, 2816). — Wird von unterchlorigsaurem Natrium zu Tetranitrosobenzol (S. 45) oxydirt. Lässt sich durch Salpetersäure zu 2,3-Dinitroso-1,4-Benzochinondioxim (Spl. zu Bd. III, S. 339) oxydiren (NIETZKI, GEESE, *B.* **32**, 505).

Chlordinitrosoresorcin und Dibromnitrosoresorcin *s. Hptw. Bd. II, S. 926—927.*

* Dinitroresorcin $C_6H_4O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$ (*S. 924—925*). a) * ***(v)-2,4-Dinitroresorcin*** (*S. 924—925*). Ueberführung in einen braunen Farbstoff durch $NaHSO_3$-Lösung: BINDER, D.R.P. 65049; *Frdl.* **III**, 805.

Der im Hauptwerk S. 925, Z. 8 v. o. aufgeführte * **Dinitroresorcindimethyläther** $C_8H_8O_6N_2 = C_6H_2(O.CH_3)_2(NO_2)_2$ *vom Schmelzp.: 167° und der sich anschliessende* * **Diäthyläther** (*Z. 13 v. o.*) *vom Schmelzp.: 133° gehören nicht hierher, sondern sind Derivate des 4,6-Dinitroresorcins* (*Z. 17 v. o.*) (JACKSON, KOCH, *Am.* **21**, 511).

b) * ***4,6-Dinitroresorcin*** (*S. 925*).

S. 925, Z. 29 v. o. statt: „Strychninsäure" lies: „Styphninsäure".

Dimethyläther $C_8H_8O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O.CH_3)_2$. *Der im Hauptwerk S. 925, Z. 35 v. o. aufgeführte Aether ist kein Derivat des 4,6-Dinitroresorcins, vgl. Jackson, Koch, Am. 21, 511. Den wirklichen 4,6-Dinitroresorcin-Dimethyläther und -Diäthyläther s. Hptw. S. 925, Z. 8—16 v. o.*

* Monoäthyläther des 4,6-Dinitroresorcins $C_8H_8O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(OH)(O.C_2H_5)$ (*S. 925, Z. 39 v. o.*). *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von Natriumäthylat in der Kälte auf 2,4,6-Tribrom-1,3-Dinitrobenzol (S. 52) (J., K., *Am.* **21**, 525). — Schmelzp.: 77°. — $Ba(C_8H_7O_6N_2)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Krystalle.

x,y-Dinitroresorcindiäthyläther $C_{10}H_{12}O_6N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem bei 100—101° schmelzenden Dibromresorcindiäthyläther (S. 567) durch Auflösen in rauchender Salpetersäure (J., DUNLAP, *Am.* **18**, 122). — Nadeln. Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Chloroform.

* Trinitroresorcin $C_6H_3O_8N_3 = (NO_2)_3C_6H(OH)_2$ (*S. 925—926*). a) * ***2,4,6-Trinitroresorcin, Styphninsäure*** (*S. 925—926*). *B.* Durch Einwirkung von Salpeter-

säure (D: 1,4) auf in conc. Schwefelsäure gelöstes Bis-Tertiärbutylresorcin (S. 587) (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2425). Beim Nitriren von Baptigenin und Baptisin (Spl. zu Bd. III, S. 573) (GORTER, *Ar.* **235**, 318). — Schäumt bei 168° auf, ohne vollkommen zu schmelzen.

*Styphinsaures Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3O_8N_3$ (*S. 926*). *B.* Durch Lösen von molekularen Mengen Styphinsäure und Naphtalin in Aceton, wobei die Verbindung mit 1 Mol.-Gew. Aceton in gelben Nadeln auskrystallisirt (G., *Ar.* **235**, 320). Beginnt bei 159° zu erweichen und schmilzt bei 163,5°.

***Diäthyläther** $C_{10}H_{11}O_8N_3 = C_6H(NO_2)_3(O.C_2H_5)_2$ (*S. 926*). Hydrazinhydrat erzeugt Hydrazinotrinitrophenoläthyläther (Spl. zu Bd. IV, S. 815) (PURGOTTI, *G.* **25** II, 500).

2,4,6-Trinitroresorcindiglykolsäure $C_{10}H_7O_{12}N_3 = (NO_2)_3C_6H(O.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Resorcindiglykolsäure (S. 566) mit rauchender Salpetersäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt ist (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1226). — Gelbe Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 174°. Giebt mit Kalilauge bei 140° Styphninsäure.

5-Chlor-2,4-Dinitroresorcindiäthyläther $C_{10}H_{11}O_6N_2Cl = C_6HCl(NO_2)_2(O.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von 10 g 1,3,5-Trichlordinitrobenzol, gelöst in 30 ccm Benzol + 60 ccm absolutem Alkohol, mit der Lösung von 2,6 g Natrium in 65 ccm absolutem Alkohol (JACKSON, LAMAR, *Am.* **18**, 668). — Prismen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 160°. Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und CS_2, leicht in Aceton.

Bromdinitroresorcin** $C_6H_3O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$ (*S. 927*). a) ****2-Brom-4,6-Dinitroresorcin (*S. 927*). *B.* Beim Behandeln von Tribromresorcin (S. 567) mit rauchender Salpetersäure (JACKSON, DUNLAP, *Am.* **18**, 130).

b) ***2-Brom-4,5-Dinitroresorcin.*** *B.* Entsteht neben Tribrom-3-Nitrophenoläthyläther (S. 384) aus 2,4,5-Tribrom-1,3-Dinitrobenzol und Natriumäthylat (J., GALLIVAN, *Am.* **18**, 246; **20**, 189). — Breite Tafeln aus Chloroform. Schmelzp.: 67°. Unlöslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ba.C_6HO_6N_2Br$. Orangegelbes Pulver. Löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol.

Bromdinitroresorcindiäthyläther** $C_{10}H_{11}O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O.C_2H_5)_2$ (*S. 927*). a) ****5-Brom-4,6-Dinitroresorcindiäthyläther (*S. 927, Z. 23 v. u.*). Zur Constitution vgl.: J., KOCH, *Am*, **31**, 520).

b) ***5-Brom-2,4-Dinitroresorcindiäthyläther.*** *B.* Aus 2,4,6-Tribrom-1,3-Dinitrobenzol und Natriumalkoholat bei 70° (neben anderen Producten) (J., K., *Am.* **21**, 520). — Weisse Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 92°. Wird am Licht bräunlich. Leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Giebt beim Erhitzen mit Natriumäthylat Dinitrophloroglucintriäthyläther (Spl. zu Bd. II, S. 1021).

c) ***Bromdinitroresorcindiäthyläther.*** *B.* Durch Natriumäthylat aus 1,3,5-Trichlor-2-Brom-4,6-Dinitrobenzol (J., GAZZOLO, *Am.* **22**, 59). — Nadeln. Schmelzp.: 81—82°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol.

S. 927, Z. 10 v. u. statt: „Tribromnitroresorcin" lies: „2,4,6-Tribromnitroresorcin".

***2,4,6-Tribromnitroresorcindiäthyläther** $C_{10}H_{10}O_4NBr_3 = C_6Br_3(NO_2)(O.C_2H_5)_2$ (*S. 927, Z. 7 v. u.*). *B.* Beim Auflösen von 2,4,6-Tribromresorcindiäthyläther (S. 567) in rauchender Salpetersäure (JACKSON, DUNLAP, *Am.* **18**, 122).

Diacetat des 2,4,6-Tribromnitroresorcins $C_{10}H_6O_6NBr_3 = C_6Br_3(NO_2)(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Auflösen von Tribromresorcindiacetat (S. 567) in rauchender Salpetersäure (J., D., *Am.* **18**, 132). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

***Aminoresorcin** $C_6H_7O_2N = NH_2.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 928—929*).

S. 928, Z. 13—14 v. o. ist statt: „B. Aus 2-Aminoresorcin" zu lesen: „B. Aus 4-Aminoresorcin". Der **Dinitrophenyläther** (*S. 928, Z. 13—15 v. o.*) *ist daher sub b zu registriren.*

b) ****4-Aminoresorcin*** (*S. 928*). Ueberführung in schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali: VIDAL, D.R.P. 102069; *C.* **1899** I, 1230.

Aminoresorcinmonoäthyläther** $C_8H_{11}O_2N = NH_2.C_6H_3(OH)(O.C_2H_5)$ (*S. 928*). a) Die im Hptw. als ***4-Aminoresorcin-1(?)-Aethyläther (*S. 928, Z. 18 v. u.*) aufgeführte Verbindung müsste mit einer der unten sub b—d behandelten Verbindungen identisch sein.

b) ***4-Aminoresorcin-3-Aethyläther*** $(NH_2)^4C_6H_3(OH)^1(O.C_2H_5)^3$. *B.* Durch Reduction von 4-Nitrosoresorcin-3-Aethyläther (S. 567) mit HCl und $SnCl_2$ (KIETAIBL, *M.* **19**, 551). — $C_8H_{11}O_2N.HCl$. Glänzende, farblose, rhombische (v. LANG) Nadeln, die an der Luft sich violett färben. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung violett. Liefert bei der Oxydation mit Natriumbichromat Aethoxychinon.

c) *α-Aminoresorcinmonoäthyläther* $NH_2.C_6H_3(OH)^1(O.C_2H_5)^3$ (NH_2 in 2 oder 6). *B.* Durch Reduction des α-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers (S. 567) mittels HCl und $SnCl_2$ (K., *M.* **19**, 542). — $C_8H_{11}O_2N.HCl$. Farblose, zerfliessliche Prismen. $FeCl_3$ färbt eine wässerige Lösung violett, KOH und NH_3 braun.

d) *β-Aminoresorcinmonoäthyläther* $(NH_2)C_6H_3(OH)^1(O.C_2H_5)^3$ (NH_2 in 2 oder 6). *B.* Durch Reduction des β-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers (S. 568) mittels Sn und HCl (K., *M.* **19**, 546). — $C_8H_{11}O_2N.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure, sehr wenig in conc. Salzsäure. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung nicht, KOH färbt sie roth.

Carbonylderivate der Aminoresorcinmonoäthyläther $C_9H_9O_3N = C_2H_5.O.C_6H_3<^{O}_{NH}>CO$. a) *α-3-Aethoxycarbonyl-o-Aminophenol* $C_2H_5.O^3.C_6H_3<^{O^1}_{NH}>CO$ (NH in 2 oder 6). *B.* Durch Erhitzen von 2 g Chlorhydrat des α-Aminoresorcinäthyläthers (s. o.) mit 1 g Harnstoff (K., *M.* **19**, 543). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 150,5—151°. Sehr leicht löslich in organischen Solventien.

b) *β-3-Aethoxycarbonyl-o-Aminophenol* $C_2H_5.O^3.C_6H_3<^{O^1}_{NH}>CO$ (NH in 2 oder 6). *B.* Durch Erhitzen von Harnstoff mit dem Chlorhydrat des β-Aminoresorcinäthyläthers (s. o.) (K., *M.* **19**, 547). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 125°.

***Diaminoresorcin** $C_6H_8O_2N_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$ (*S. 929—930*).

S. 929, Z. 27 v. u. statt: „2,4-Dinitroresorcin" lies: „2,4-Dinitrosoresorcin".

b) ***4,6-Diaminoresorcin*** (*S. 929*). *B.* Durch Reduction des Oxyhydroxylaminochinonoxims mit salzsaurem Zinnchlorür (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **22**, 1656; vgl. KEHRMAMN, *B.* **30**, 2096).

Triacetylderivat $C_{12}H_{14}O_5N_2$. Nadeln. Schmelzp.: 225°. Geht durch Oxydation in Acetaminooxychinon (Hptw. Bd. II, S. 948) über (N., S., *B.* **22**, 1656; vgl. K., *B.* **30**, 2102).

Tetracetylderivat $C_{14}N_{16}O_6N_2 = C_6H_2(NH.CO.CH_3)_2(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Beim ananhaltenden Kochen von 4,6-Diaminoresorcin-Chlorhydrat mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (KEHRMANN, BETSCH, *B.* **30**, 2102). — Nadeln aus Essigsäure. Schmelzpunkt: 180°.

***Diiminoresorcin = Aminooxychinonimid** $C_6H_6O_2N_2 = O:C_6H_2(NH_2)(OH):NH$ (*S. 930, Z. 7 v. o.*). Dunkelviolett. Zersetzt sich bei 310—315°. Die intensiv rothviolette Lösung in englischer Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser fuchsinroth, welch' letztere Farbe sich auch beim Aufkochen nicht verändert (K., B., *B.* **30**, 2100, 2102).

Bisphenylsulfonphenyläther $O(C_6H_4.SO_2.C_6H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 814, Z. 2 v. u.*

***Phendithiol(13), Thioresorcin** $C_6H_6S_2 = C_6H_4(SH)_2$ (*S. 934*). *Darst.* Durch Reduction von 1,3-Benzoldisulfochlorid mittels Zink und Salzsäure (BOURGEOIS, *R.* **18**, 444). — $Kp_{10,8}$: 116,4°. Kp_{20}: 132°. Kp_{100}: 176,5°.

Phenylen-m-Bisphenylsulfon $C_6H_4(SO_2.C_6H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 814, Z. 9 v. u.*

Phendithiol-Bis-carbanilsäureester, Phenylthiocarbamidsaures Resorcin $C_{20}H_{16}O_2N_2S_2 = C_6H_4(S.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Thioresorcin mit 2 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (S. 183) auf 100° (SNAPE, *Soc.* **69**, 100). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 178—179°. Unlöslich in kaltem Alkohol.

***Verbindung** $C_6H_4O_2S_2 = (HO)_2C_6H_2<^{S}_{S}$? (*S. 935*). *B.* {.... Resorcin .... Natron .... Schwefel (LANGE, *B.* **21**, 263}; vgl. D.R.P. 41514; *Frdl.* **I**, 581). — Einwirkung von Jod vgl.: LARGE, D.R.P. 58878; *Frdl.* **III**, 875.

*Schwefelsäurederivate des Resorcins (*S. 935—937*).

Der Artikel **Guajakolsulfonsäure** *S. 935, Z. 26—21 v. u. ist hier zu streichen; vgl. Spl. Bd. II, S. 563.*

2) *Resorcinschwefelsäure $C_6H_6O_5S = HO.C_6H_4.O.SO_3H$ (*S. 935*). **Resorcinmethylätherschwefelsäure-Aethylester, Aethylschwefelsäure-m-Methoxyphenylester** $C_9H_{12}O_5S = C_2H_5.O.SO_2.O.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Aethylschwefelsäurechlorid und Resorcinmonomethyläther (S. 565) (BAYER & Co., D.R.P. 75456; *Frdl.* **IV**, 1112). — Oel. Kp: 218°. Flüchtig mit Wasserdampf.

14) *Aminoresorcindisulfonsäure $C_6H_7O_8NS_2 = NH_2.C_6H(OH)_2(SO_3H)_2$ (*S. 937*). Geeignet zur Darstellung violett- bis blau-schwarzer secundärer Disazofarbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 104498; *C.* **1899 II**, 924).

*Resorcin und Oxalsäure (*S. 937—938*). **Farbstoffe** $C_{19}H_{12}O_6$ =
$OH.C_6H_3$ $C_6H_3.OH$
O< >C< >O (?). *B.* Resorcin wird mit der doppelten Menge entwässerter
$OH.C_6H_3$ O
Oxalsäure 3 Stunden auf 150—160° erhitzt (v. GEORGIEVICS, *C.* **1899** I, 254). — Gelbes Pulver. Nicht identisch mit den aus gleichen Componenten unter Anwendung von Condensationsmitteln oder bei höherer Temperatur entstehenden Producten. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen zwei Acetylderivate (Zersetzungspunkte: 180° und 270°), die beide Di- oder Tri-Acetylverbindungen sein können. Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Methylendiphenylenoxyd.

***Verbindungen** $C_{14}H_8O_5$ (*S. 938, Z. 1—9 v. o.*) *Die *β-Verbindung von Gukassianz hat nicht die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_5$, sondern $C_{20}H_{14}O_7$ (vgl. unten)* (HEWITT, PITT, *Soc.* **75**, 518).

***Säure** $C_{20}H_{14}O_7$ = $[O\cdot C_{19}H_9(OH)_4].CO_2H$ (= *der *β-Verbindung von Gukassianz, S. 938, Z. 9 v. o.*). *Darst.*: H., P., *Soc.* **75**, 520). Löslich in Aether, Eisessig, Amylalkohol und Aceton, leicht löslich in Alkohol und Anilin, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in CS_2 und Petroleumäther. — $Na.C_{20}H_{13}O_7$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb(C_{20}H_{13}O_7)_2$.

Triacetylderivat $C_{26}H_{20}O_{10}$ = $C_{20}H_{11}O_7(CO.CH_3)_3$. *B.* Aus dem Triacetyllacton $C_{26}H_{18}O_9$ (s. u.) mit verdünntem Alkohol (H., P., *Soc.* **75**, 522). — Kleine Krystalle aus Eisessig. Leicht löslich in Chloroform.

Triacetyllacton $C_{26}H_{18}O_9$ = $C_{20}H_9O_6(CO.CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ mit Essigsäureanhydrid (H., P., *Soc.* **75**, 522). — Braune Krystalle.

Tetrabromderivat der Säure $C_{20}H_{14}O_7$: $C_{20}H_{10}O_7Br_4$. *B.* Die Säure $C_{20}H_{14}O_7$ wird in Eisessiglösung mit Brom versetzt und in Wasser gegossen (H., P., *Soc.* **75**, 526). — Roth. Löslich in Eisessig, leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Chloroform und CS_2. Giebt Niederschläge mit den Lösungen der Schwermetalle. Hat eosinähnlichen Farbstoffcharacter.

Dinitroderivat $C_{20}H_{12}O_{11}N_2$ = $C_{20}H_{12}O_7(NO_2)_2$. *B.* Das Lacton $C_{20}H_{10}O_{10}N_2$ entsteht bei 5-stdg. Stehen der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ mit Salpetersäure (D: 1,42) (H., P., *Soc.* **75**, 524). — Das Lacton bildet ein hellbraunes, krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Chloroform. — Natriumsalz der Säure: $Na.C_{20}H_{11}O_7(NO_2)_2$.

Triacetyldinitrolacton $C_{26}H_{16}O_{13}N_2$ = $C_{20}H_7O_6(NO_2)_2(CO.CH_3)_3$. *B.* Das Lacton des Dinitroderivats (s. o.) wird mit Essigsäureanhydrid gekocht (H., P., *Soc.* **75**, 525). — Hellrothe Krystalle. Löslich in Eisessig und Alkohol, leicht löslich in Aceton und Anilin.

Tetraacetyllacton einer Säure $C_{20}H_{16}O_7$: $C_{28}H_{22}O_{10}$ = $C_{20}H_{10}O_6(CO.CH_3)_4$. *B.* 5 g der Säure $C_{20}H_{14}O_7$, 5 g Zinkstaub, 20 g Essigsäureanhydrid und 10 g Eisessig werden 3 Stunden gekocht und in 50%igen Alkohol gegossen (H., P., *Soc.* **75**, 523). — Krystalle, die schnell roth werden. Löslich in Eisessig und Chloroform.

Verbindung $C_{21}H_{12}O_6$(?). *B.* Die Säure $C_{20}H_{14}O_7$ wird 1 Stunde mit Benzoylchlorid gekocht und in Petroleumäther gegossen (H., P., *Soc.* **75**, 523). — Gelbes, krystallinisches Pulver.

3) ***p-Dioxybenzol, Hydrochinon*** (*S. 938—953*). *V.* Im Zuckerbusch (Protea mellifera) (HESSE, *A.* **290**, 319). — *B.* Beim Erhitzen von p-Phenylendiamin mit Salzsäure (von 10%) auf 180° (J. MEYER, *B.* **30**, 2569). Durch Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Phenol in alkalischer Lösung und Spaltung der primär entstehenden hydrochinonschwefelsauren Salze mit Säuren (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 81068; *Frdl.* **IV**, 126). Bei der Einwirkung von H_2O_2 mit Ferrosulfat auf Benzol bei 45°, neben Phenol und Brenzkatechin (S. 545) (CROSS, BEVAN, HEIBERG, *B.* **33**, 2018). — {Hydrochinon ist dimorph (LEHMANN, *J.* **1877**, 566;} NEGRI, *G.* **26** I, 76). Kp: 285° (GRÄBE, *A.* **254**, 296 Anm.). Spec. Gewicht der wässerigen Lösung: J. TRAUBE, *B.* **31**, 1569. Mol. Verbrennungswärme (const. Druck): 685,4 Cal. (VALEUR, *C. r.* **125**, 872). — Verhalten bei Einwirkung der dunkeln, elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 622. Beim Einleiten von Sauerstoff in eine erhitzte Lösung von Hydrochinon in alkoholischer Kalilauge entsteht das Chinonderivat $K_2.C_6O_6$ (Hptw. Bd. III, S. 356). Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption: LEPETIT, *Bl.* [3] **23**, 627. Sauerstoffabsorption durch Hydrochinon in Gegenwart von Manganoxydulsalzen: BERTRAND, *C. r.* **124**, 1355. Farbenerscheinungen bei der Behandlung der alkoholischen Lösung mit Natrium: KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **236**, 545. SO_2Cl_2 erzeugt in einer ätherischen Chinonlösung Chinhydron; durch mehr SO_2Cl_2 entstehen Chinon, Chinon-Dichlorid und Chinon-Tetrachlorid, sowie 2,3-Dichlorhydrochinon (S. 573) (PERATONER, GENCO, *G.* **24** II, 390). Einwirkung von

Schwefel bei Gegenwart von Ammoniak: VIDAL, *C.* **1897** II, 747; D.R.P. 84632; *Frdl.* **IV**, 1048. Einwirkung von Schwefel + Ammoniak auf ein Gemisch von Hydrochinon und p-Aminophenol: Vidal-Act.-Ges., D.R.P. 111385; *C.* **1900** II, 547. Mit Benzolsulfinsäure und $K_2Cr_2O_7$ entsteht 2,5-Dioxydiphenylsulfon (Spl. zu Bd. II, S. 1018). Verwendung seiner Halogensubstitutionsproducte als photographische Entwickler: Chem. Fabrik SCHERING, D.R.P. 111798; *C.* **1900** II, 605).

S. 938, Z. 12 v. o. und Z. 28 v. u. statt: „Hlasiwetz" lies: „Hlasiwetz, Habermann".

***Hydrochinonmethyläther** $C_7H_8O_2$ = $HO.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 939*). *Darst.* Man kocht 50 Thle. Hydrochinon mit 25,5 Thln. KOH, 64,5 Thln. CH_3J + Holzgeist und destillirt dann im Dampfstrom den Dimethyläther ab. Der zurückbleibende Monomethyläther wird durch Auflösen in Benzol vom freien Hydrochinon getrennt (TIEMANN, MÜLLER, *B.* **14**, 1989). — Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 51.

***Dimethyläther** $C_8H_{10}O_2$ = $C_6H_4(O.CH_3)_2$ (*S. 939*). Kp: 212,6°. D_{55}^{55}: 1,0526. D_{100}^{100}: 1,0386. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,44 bei 55,8° (PERKIN, *Soc*, **69**, 1240).

p-Methoxyphenoxyacetaldehydhydrat $C_9H_{12}O_4$ = $CH_3O.C_6H_4.O.CH_2.CH(OH)_2$. Schuppen. Schmelzp.: 75—76° (STÖRMER, *A.* **312**, 335).

p-Methoxyphenoxyacetal $C_{13}H_{20}O_4$ = $CH_3.O.C_6H_4.O.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Hydrochinonmonomethyläther (s. o.) und Chloracetal (ST., *A.* **312**, 334). — Flüssig. Kp_{38}: 192—194°. Liefert beim Kochen mit Eisessig + $ZnCl_2$ 4-Methoxycumaron (Spl. zu Bd. III, S. 730).

Hydrochinonmonophenyläther, p-Oxyphenyläther $C_{12}H_{10}O_2$ = $OH.C_6H_4.O.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. p-Aminophenyläther mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und überschüssiger Salzsäure (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **29**, 2085). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 84—85°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

Hydrochinonmono-p-oxyphenyläther, pp'-Dioxyphenyläther $C_{12}H_{10}O_3$ = $O(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Beim Kochen der diazotirten Lösung des p-Diaminophenyläthers (in geringer Ausbeute) (H., B., *B.* **30**, 738). — Schüppchen aus Wasser. Schmelzp.: 160° bis 161°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol, ziemlich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wird von $FeCl_3$ bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefärbt.

***Hydrochinondibenzyläther** $C_{20}H_{18}O_2$ = $C_6H_4(O.CH_2.C_6H_5)$ (*S. 940*) *ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 1050, Z. 19 v. o. und Spl. dazu.*

Hydrochinonschwefelsäure $C_6H_6O_5S$ = $OH.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Oxydation von Phenol mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 81068; *Frdl.* **IV**, 126). — $K.C_6H_5O_5S + H_2O$. Blättchen aus Alkohol. Wird bei 100° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Hydrochinon.

p-Methoxyphenylschwefelsäureäthylester $C_9H_{12}O_5S$ = $CH_3.O.C_6H_4.O.SO_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylschwefelsäurechlorid und Hydrochinonmethyläther (s. o.) (BAYER & Co., D.R.P. 75456; *Frdl.* **IV**, 1112). — Krystalle aus Wasser oder Sprit. Schmelzp.: 36°.

p-Phenylendiphosphorsäure $C_6H_8O_8P_2$ = $C_6H_4(O.PO_3H_2)_2$. *B.* Hydrochinon wird mit P_2O_5 erhitzt (GENVRESSE, *C. r.* **127**, 523). — Hygroskopische Krystalle. Schmelzp.: 168—169°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol.

Hydrochinonphosphat $C_{18}H_{15}O_7P$ = $PO(O.C_6H_4.OH)_3$. *B.* Man erhitzt Hydrochinon mit überschüssigem PCl_5 und zerlegt das Product durch Wasser (SECRETANT, *Bl.* [3] **15**, 361). — Prismatische Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 149°. Unlöslich in Ligroïn, CS_2 und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Hydrochinoncarbonat $(C_7H_4O_3)_x$ = $(C_6H_4O_2:CO)_x$. *B.* Durch Einleiten von Phosgen in die Lösung von Hydrochinon in Pyridin (EINHORN, *A.* **300**, 154). — Amorphes, rothstichig-gelbes Pulver. Schmelzp.: oberhalb 280°. Unlöslich. Destillirt unter Zersetzung. Giebt mit Piperidin ein Piperidid und wahrscheinlich auch ein Dipiperidid.

Hydrochinonmonokohlensäurehydrazid $C_7H_8O_3N_2$ = $OH.C_6H_4.O.CO.NH.NH_2$. *B.* Aus Hydrochinoncarbonat (5 g mit Benzol durchtränkt) und Hydrazin (2 g in alkoholischer Lösung) (Erwärmen und Ausziehen der Masse mit viel Alkohol) (E., *A.* **300**, 155). — Krystallinisches, weisses Pulver. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Hydrochinon-Bis-Kohlensäuremethylester $C_{10}H_{10}O_6$ = $C_6H_4(O.CO_2.CH_3)_2$. *B.* Analog dem isomeren Brenzkatechinderivat (S. 549) (SYNIEWSKI, *B.* **28**, 1874). — Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 115°.

Hydrochinonglykolsäure, p-Oxyphenoxyessigsäure $C_8H_8O_4$ = $OH.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus der Natriumverbindung des Hydrochinons und

Chloressigsäureester (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1226). — Nadeln aus Toluol oder Prismen mit $^1/_3 H_2O$ aus Wasser. Schmelzp.: 152°. — Anilinsalz. Schmelzp.: 119°.

Anilid $C_{14}H_{13}O_3N = OH.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 101° (C., L., *Soc.* **77**, 1226).

Hydrochinondiglykolsäure, p-Phenylen-Bis-oxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus der Natriumverbindung des Hydrochinons und Chloressigsäureester in alkoholischer Lösung beim Erhitzen; man verseift mit alkoholischer Kalilauge (C., L., *Soc.* **77**, 1226). — Mikrokrystallinisches Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 251°. — Ammoniumsalz. Nadeln aus Wasser. — $Ba.C_{10}H_8O_6 + {}^1/_3 H_2O$.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4(O.CH_2.CO.O.C_2H_5)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 72° (C., L.).

Dianilid $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(O.CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 210° (C., L., *Soc.* **77**, 1227).

Hydrochinon-Bis-α-oxypropionsäuren $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4[O.CH(CH_3).CO_2H]_2$ (zwei Stereoisomere). *B.* Aus den Estern (s. u.) durch Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1688). — a) Glänzende Schüppchen aus dem festen Ester. Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in heissem Alkohol. — b) Mikroskopische Stäbchen oder Täfelchen aus dem öligen Ester. Schmelzp.: 220—224°. Dem Isomeren ähnlich.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_6 = C_{12}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dinatriumhydrochinon und α-Brompropionsäureester bei 160° oder in siedendem Alkohol (B., *B.* **33**, 1687). — Erstarrt zum Teil und bildet grosse Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzp.: 91—91,5°. Das anhaftende Oel siedet unter 6 mm Druck bei 187—190°.

Hydrochinon-Bis-α-oxybuttersäure $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4[O.CH(C_2H_5).CO_2H]_2$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (neben einem Oel) (B., *B.* **33**, 1689). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 198—199°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_6 = C_{14}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$. Oel (B., *B.* **33**, 1689). Wahrscheinlich zwei Isomere vom Kp_{10}: 210—212° und 212—217°.

Hydrochinon-Bis-α-oxyisobuttersäure $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4[O.C(CH_3)_2.CO_2H]_2$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 189° (B., *B.* **33**, 1690). Unlöslich in Wasser und heissem Aether, löslich in Eisessig.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_6 = C_{14}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 81°. Löslich in Aether und heissem Alkohol (B., *B.* **33**, 1689).

Hydrochinon-Bis-α-oxyisovaleriansäure $C_{16}H_{22}O_6 = C_6H_4[O.CH(C_3H_7).CO_2H]_2$. Verwachsene, tafelförmige Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform (B., *B.* **33**, 1690).

Diäthylester $C_{20}H_{30}O_6 = C_{16}H_{20}O_6(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{20}: 210—215° (B., *B.* **33**, 1690).

***Chlorhydrochinon** $C_6H_5O_2Cl = C_6H_3Cl(OH)_2$ (*S. 941—942*). Molekulare Verbrennungswärme: 647,6 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 488).

***Diacetat** $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_3Cl(O.C_2H_3O)_2$ (*S. 942*). *B.* Beim Eintragen von Chinon (1 Mol.-Gew.) in eine Lösung von 1,2 Mol.-Gew. Chlorzink in 2,5 Mol.-Gew. Acetanhydrid und gelindem Erwärmen (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 344). — Rhombische Tafeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 71—72°.

Dichlorhydrochinon** $C_6H_4O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2$ (*S. 942*). a) ****2,5-Dichlorhydrochinon (*S. 942*). Aus Aceton monoklin. Schmelzp.: 169—170°. D^{24}: 1,815 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 365).

b) ****2,6-Dichlorhydrochinon*** (*S. 942*). Schmelzp.: 164° (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] **40**, 481). Molekulare Verbrennungswärme: 615,7 Cal. bei constantem Druck (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 493).

***Diacetat** $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(O.C_2H_3O)_2$ (*S. 942*). Schmelzp.: 98° (K., T.).

c) ***2,3-Dichlorhydrochinon.*** *B.* Findet sich unter den Einwirkungsproducten von SO_2Cl_2 auf eine ätherische Hydrochinonlösung (PERATONER, GENCO, *G.* **24** II, 377). Wird leichter erhalten durch Einleiten von SO_2 in ein eiskaltes Gemisch aus 1 Thl. Chinondichlorid und 150 ccm Wasser (P., G.). Man lässt 3 Tage stehen. — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 144—145°. Sublimirbar. Unlöslich in kaltem Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure 2,3-Dichlorchinon.

***2,3,5-Trichlorhydrochinon** $C_6H_3O_2Cl_3 = C_6HCl_3(OH)_2$ (*S. 942*). *B.* Beim Stehen von Chlorchinonchlorid oder Chinontetrachlorid mit einer gesättigten, wässerigen Lösung von SO_2 (P., G., *G.* **24** II, 389). — Molekulare Verbrennungswärme: 594,5 Cal. bei constantem Druck (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 496). — Verbindung mit Essigsäure $C_6H_3O_2Cl_3 + 2C_2H_4O_2$. Monokline Prismen. Beständig im geschlossenen Gefässe. Zersetzt sich an der Luft und beim Erhitzen.

* **Tetrachlorhydrochinon** $C_6H_2O_2Cl_4 = C_6Cl_4(OH)_2$ (*S. 942—943*). *Darst.* Man sättigt in Zwischenräumen von 24 Stunden 2—3 Mal eine wässerige Suspension von Chloranil mit SO_2 unter Vermeidung von Temperatursteigerung, laugt die Krystallmasse mit siedendem Wasser und siedendem Benzol aus und krystallisirt den Rückstand aus Essigsäure um (Bouveault, *C. r.* **129**, 55). Durch Reduction von Chloranil mit Hydroxylamin (Valeur, *A. ch.* [7] **21**, 500). — Molekulare Verbrennungswärme: 564,3 Cal. bei constantem Druck (V.). Verhalten gegen Trichlorchinon vgl. auch: Kehrmann, *B.* **33**, 3066.

Dipropionat $C_{12}H_{10}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(O.CO.C_2H_5)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 160° (Bouveault, *C. r.* **129**, 56).

Dibutyrat $C_{14}H_{14}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(O.CO.C_3H_7)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 137° (B.).

Tetrachlorhydrochinon-Mono-3,3-Dimethylbuten(1)-Säure(4)-Ester $C_{12}H_{10}O_3Cl_4 = HO.C_6Cl_4.O.CO.C(CH_3)_2.CH:CH_2$. Krystalle. Schmelzp.: 132° (B., *C. r.* **129**, 56; *Bl.* [3] **21**, 1065).

Tetrachlorhydrochinon-Bis-3,3-Dimethylbuten(1)-Säure(4)-Ester $C_{18}H_{18}O_4Cl_4 = C_6Cl_4[O.CO.C(CH_3)_2.CH:CH_2]_2$. Krystalle. Schmelzp.: 133—134°.

* **Tetrabromhydrochinon** $C_6H_2O_2Br_4 = C_6Br_4(OH)_2$ (*S. 944*). *B.* Durch Einwirkung von Brom mit 1% Aluminium auf Hydrochinon (Bodroux, *C. r.* **126**, 1285). — Aus Alkohol + Aether monokline Tafeln. Schmelzp.: 243—244°. D^{21}: 3,023 (Fels, *Z. Kr.* **32**, 370).

* **Diacetat des 2,5-Dichlor-3,6-Dibromhydrochinons** $C_{10}H_6O_4Cl_2Br_2 = C_6Cl_2Br_2(O.C_2H_3O)_2$ (*S. 945*). *Die beiden auf S. 945, Z. 24 und Z. 26 v. o. aufgeführten Verbindungen sind identisch.*

* **Aminohydrochinondimethyläther** $C_8H_{11}O_2N = NH_2.C_6H_3(O.CH_3)_2$ (*S. 947*). Verwendung für Azofarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 109491; *C.* **1900** II, 298.

Acetaminohydrochinon $C_8H_9O_3N = C_6H_3(OH)_2.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von SO_2 auf die wässerige Suspension von Acetaminochinon (Spl. zu Bd. III, S. 339) (Kehrmann, Bahatrian, *B.* **31**, 2400). — Grauweisse, körnige Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich.

* **Diaminohydrochinon** $C_6H_8O_2N_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$ (*S. 948*). b) ***2,5-Diaminohydrochinon.*** *Die im Hptw. Bd. II, S. 948, Z. 28—25 v. u. und Z. 21—17 v. u. befindlichen Angaben sind hier zu streichen, da sie sich auf 4,6-Diaminoresorcin bezw. Derivate desselben* (vgl. Spl. Bd. II, S. 570) *beziehen.* Vgl.: Kehrmann, *B.* **30**, 2097. *B.* Bei der Reduction des entsprechenden Diaminochinons (Spl. zu Bd. III, S. 339) mit $SnCl_2$ + HCl (K., Betsch, *B.* **30**, 2101). — Weiss. Krystallinisch. — Chlorhydrat. Farblose Nadeln, deren wässerige Lösung sich an der Luft schnell violett färbt.

Diacetylderivat $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_2(OH)_2(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen der alkoholischen Lösung von Bisacetaminochinon (Spl. zu Bd. III, S. 340) mit $SnCl_2$ und wenig Salzsäure (K., B., *B.* **30**, 2101). — Krystallinisches Pulver. Beginnt zwischen 285° und 290° zu sublimiren und verkohlt bei 310°. Sehr wenig löslich.

Tetracetylderivat $C_{14}H_{16}O_6N_2 = C_6H_2(O.CO.CH_3)_2(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Diacetylderivats mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (K., B., *B.* **30**, 2101). — Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 190°.

S. 948, Z. 15 v. u. statt: „Tetraacetat $C_{18}H_{18}O_6N_2$ (s. o.)" lies: „Triacetat des 4,6-Diaminoresorcins".

S. 949, Z. 10 v. o. statt: „$C_{18}H_{20}N_2O_6$" lies: „$C_{18}H_{20}O_8N_2$".

S. 949, Z. 22 v. o. statt: „56" lies: „156".

Monothiohydrochinon-O-Methyläther, p-Methoxythiophenol $C_7H_8OS = CH_3.O.C_6H_4.SH$. *B.* Durch Reduction von p-Anisolsulfinsäure (S. 489) mit Zinkstaub + verdünnter Schwefelsäure (Gattermann, *B.* **32**, 1148). — Kp: 227°. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 532.

O,S-Dimethyläther $C_8H_{10}OS = CH_3.O.C_6H_4.S.CH_3$. Kp: 239—240° (G., *B.* **32**, 1148).

* **O-Aethyläther** $C_8H_{10}OS = C_2H_5.O.C_6H_4.SH$ (*S. 950, Z. 17 v. u.*). Kp: 238° (G., *B.* **32**, 1149).

O,S-Diäthyläther $C_{10}H_{14}OS = C_2H_5.O.C_6H_4.S.C_2H_5$. Kp: 259—260° (G., *B.* **32**, 1149).

Verbindungen, welche wahrscheinlich Derivate des Monothiohydrochinons sind, für welche die p-Stellung der Gruppen aber nicht sicher bestimmt ist, s. S. 575—576.

p,p'-Dimethoxy-Diphenyldisulfid $C_{14}H_{14}O_2S_2 = (CH_3O.C_6H_4.S—)_2$. *B.* Durch Oxydation von p-Methoxythiophenol (s. o.) mit Jod in Alkali (G., *B.* **32**, 1148). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 44—45°.

p,p'-Diäthoxy-Diphenyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2S_2 = (C_2H_5O.C_6H_4.S-)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 48—49° (G., *B.* **32**, 1149).

Phendithiol-Bis-carbanilsäureester $C_{20}H_{16}O_2N_2S_2 = C_6H_4(S.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Analog dem isomeren Dithioresorcinderivat (S. 570) (SNAPE, *Soc.* **69**, 101). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 200—202°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

1,4-Bis-benzolsulfon-2,5-Diaminobenzol $C_{18}H_{16}O_4N_2S_2 = (C_6H_5.SO_2)_2C_6H_2(NH_2)_2$. *B.* Aus 1 g p-Phenylendiamin, 5 g Benzolsulfinsäure und 2 g Eisessig, gelöst in 100 bis 200 ccm Wasser, und überschüssiger $K_2Cr_2O_7$-Lösung (unter Kühlung) (HINSBERG, HIMMELSCHEIN, *B.* **29**, 2027). — Gelbe, mikroskopische Nadeln aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzp.: gegen 115°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Eisessig.

1,4-Bis-benzolsulfon-2-Amino-5-Dimethylaminobenzol $C_{20}H_{20}O_4N_2S_2 = (C_6H_5.SO_2)_2C_6H_2(NH_2).N(CH_3)_2$. *B.* Durch Vermischen der wässerigen Lösungen von 2 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure und 1 Mol.-Gew. Nitrosodimethylanilin und Zusetzen von überschüssiger, rauchender Salzsäure (HINSBERG, *B.* **27**, 3260). Aus p-Aminodimethylanilin, Benzolsulfinsäure und $K_2Cr_2O_7$ (H., H., *B.* **29**, 2028). — Gelbe, haarförmige Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 223°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

S. 952, Z. 22 v. u. statt: „A. 16“ lies: „B. 16“.
S. 952, Z. 10 v. u. statt: „B. 215“ lies: „A. 215“.

***Thiochronsäure** $C_6H_6O_{17}S_5 = OH.C_6(SO_4H)(SO_3H)_4$ (*S. 953*). — $*C_6HS_5O_{17}K_5 + 4H_2O$. Krystallisirt aus Wasser. Rhombisch-hemiëdrische, nach der Verticalaxe gestreckte, auf zwei Flächen gestreifte Krystalle (DUPARC, PEARCE, *C.* **1897** I, 1198).

*Derivate unbekannter Constitution (*S. 953—954*).

Diäthoxynitrobenzol(1,2,4?) $C_{10}H_{13}O_4N = (C_2H_5O)_2C_6H_3.NO_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Benzenylanilidoxim auf 2,4-Dinitrochlorbenzol in Gegenwart von Natriumäthylat (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2690). — Quadratische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 173°. Schwer löslich in Alkohol.

Diaminodioxybenzolmethyläther $C_7H_{10}O_2N_2 = C_6H_2(NH_2)_2^{3,5}(OH)^1(O.CH_3)^2$ oder $C_6H_2(NH_2)_2^{3,5}(OH)^1(O.CH_3)^4$. *B.* Das Chlorhydrat $C_7H_{10}O_2N_2.2HCl$ entsteht bei der Reduction des Pikrinsäuremethyläthers mittels Zinn und verdünnter Salzsäure bei höchstens 75° (KOHNER, *M.* **20**, 933). — Fast farblose Nädelchen (aus 4%iger Salzsäure), die bei längerem Verweilen an feuchter Luft sich in eine schmierige, gelbbraune Masse verwandeln und sich in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ nicht färben (K., *M.* **20**, 928). — Giebt beim Kochen mit Wasser (24 Stunden), dem etwas $SnCl_2$ zugesetzt ist, Phentetrolmonomethyläther (= Iretol).

Diaminodioxybenzoläthyläther $C_8H_{12}O_2N_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)(O.C_2H_5)$. *B.* Das Dichlorhydrat $C_8H_{12}O_2N_2.2HCl + H_2O$ entsteht bei der Reduction des Pikrinsäureäthyläthers mittels Zinn und verdünnter Salzsäure (K., *M.* **20**, 936). — Geht bei längerem Erhitzen mit Wasser in 1,2,3,5-Phentetroläthyläther über.

Triacetylverbindung des Diaminodioxybenzolmethyläthers $C_{13}H_{16}O_5N_2 = C_6H_2(O.CH_3)(O.C_2H_3O)(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Acetanhydrid auf das Chlorhydrat des Diaminodioxybenzolmethyläthers (s. o.) bei 100° (K., *M.* **20**, 932). — Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp: 194—196° (uncorr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Benzol.

Oxysulfobenzid $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.OH$ *und* **Dioxysulfobenzid** $(OH.C_6H_4)_2SO_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 814 u. S. 839.*

Phenyl-Methoxyphenylsulfon $C_{13}H_{12}O_3S = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ (BÖSEKEN, *R.* **19**, 26). — Krystalle. Schmelzp.: 81°. — $C_{13}H_{12}O_3S.AlCl_3$.

Dimethoxydiphenylsulfid, Thioanisol $C_{14}H_{14}O_2S = S(C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in ein erhitztes Gemisch aus 25 g Anisol und 20 g $SOCl_2$ (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2540). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 46°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Thiophenetol $C_{16}H_{18}O_2S = S(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Thioanisol (s. o.) (L., M., *B.* **27**, 2543). — Krystalle. Schmelzp.: 55°. Leicht löslich.

Tetrabromthioanisol $C_{14}H_{10}O_2Br_4S = S(C_6H_2Br_2.O.CH_3)_2$. *B.* Aus Thioanisol, gelöst in Eisessig und Brom (L., M., *B.* **27**, 2541). — Nadeln. Schmelzp.: 132°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Tetrabromthiophenetol $C_{16}H_{14}O_2Br_4S = S(C_6H_2Br_2.O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Bromiren von Thiophenetol (L., M.). — Nadeln. Schmelzp.: 142°.

Dimethoxydiphenylsulfoxyd, Thionylanisol $C_{14}H_{14}O_3S = SO(C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.*

Aus Thioanisol (S. 575) und Salpetersäure (D: 1,3) bei 0° (L., M.). — Rhomboëder, aus Alkohol. Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Thionylphenetol $C_{16}H_{18}O_3S = SO(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Rhomboëder. Schmelzp.: 116° (L., M.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetrabromthionylanisol $C_{14}H_{10}O_3Br_4S = SO(C_6H_2Br_2.O.CH_3)_2$. *B.* Aus Tetrabromthioanisol (S. 575) und Salpetersäure (D: 1,3) bei 60° (L., M.). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 155°.

Dimethoxydiphenylsulfon, Anisolsulfon $C_{14}H_{14}O_4S = SO_2(C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Aus Thioanisol (S. 575), gelöst in heissem Eisessig, und 4 Mol.-Gew. $KMnO_4$ (L., M.). — Nädelchen aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Phenetolsulfon $C_{16}H_{18}O_4S = SO_2(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 263° (L., M.).

Bromanisolsulfon $C_{14}H_{13}O_4BrS = CH_3.O.C_6H_4.SO_2.C_6H_3Br.O.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Anisolsulfon (s. o.), gelöst in Eisessig mit Brom (L., M., *B.* **27**, 2543). — Blättchen aus Alkohol + Benzol. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Bromphenetolsulfon $C_{16}H_{17}O_4BrS = C_2H_5.O.C_6H_4.SO_2.C_6H_3Br.O.C_2H_5$. *B.* Durch Bromiren von Phenetolsulfon (L., M.). — Blättchen. Schmelzp.: 185°.

Selen- und Tellurverbindungen, welche von Dioxybenzolen abgeleitet werden können.

Dioxydiphenylselenid, Selenophenol $C_{12}H_{10}O_2Se = (HO.C_6H_4)_2Se$. *B.* Aus Phenol und $SeOCl_2$ (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2824). — Gelbe, bröckliche Masse aus Alkohol. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Alkalien, auch in NH_3.

Dimethyläther, Selenanisol $C_{14}H_{14}O_2Se = Se(C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Aus Selenylchlorid $SeOCl_2$ und Anisol in Aether (K., *B.* **28**, 609). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 48°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure. Nimmt direct 2 At.-Gew. Chlor auf.

Selenophenetol $C_{16}H_{18}O_2Se = Se(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Selenylchlorid und 1 Mol.-Gew. Phenetol + Aether (K., *B.* **28**, 611). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aether und Eisessig.

Dimethoxydiphenylselenhydroxyd, Dihydroxylselenanisol $C_{14}H_{16}O_4Se = Se(OH)_2(C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Aus Dichlorselenanisol (s. u.), mit Ag_2O oder Kalilauge (K., *B.* **28**, 610). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol. Mit conc. Salzsäure entsteht Dichlorselenanisol. — Chlorid, Dichlorselenanisol $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Se = SeCl_2(C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Selenanisol (s. o.) aus 1 Mol.-Gew. Selenylchlorid und 2 Mol.-Gew. Anisol + Aether (K., *B.* **28**, 609). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Selenoanisol in Chloroform (K.). Aus Dihydroxylselenanisol und conc. Salzsäure (K.). — Hellgelbe Nädelchen aus Chloroform + Alkohol. Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser, Alkohol und Aether. — Bromid, Dibromselenanisol $SeBr_2(C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Selenanisol, gelöst in Chloroform, und 1 Mol.-Gew. Brom (K., *B.* **28**, 610). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Dichlorselenanisol, gelöst in Alkohol, mit 2 Mol.-Gew. KBr (K.). Ziegelrothe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Dihydroxylselenophenetol $C_{16}H_{20}O_4Se = Se(OH)_2(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dichlorselenophenetol (s. u.) mit Ag_2O oder Kalilauge (K., *B.* **28**, 612). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — Chlorid, Dichlorselenophenetol $C_{16}H_{18}O_2Cl_2Se = SeCl_2(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben wenig Selenophenetol aus 1 Mol.-Gew. Selenylchlorid und 2 Mol.-Gew. Phenetol + Aether (K.). Gelbe Nadeln aus Chloroform + Alkohol. Schmelzp.: 140°. — Bromid, Dibromselenophenetol $SeBr_2(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Rothe Nadeln aus Chloroform + Alkohol. Schmelzpunkt: 123°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether. — Jodid, Dijodselenophenetol $SeJ_2(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Kaffeebraune Nädelchen. Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol.

Selenanthren $C_{12}H_8Se_2 = C_6H_4<{Se \atop Se}>C_6H_4$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen eines innigen Gemenges aus 10 g Thianthrendisulfon (S. 563) und 5,7 g Selen in einer CO_2-Atmosphäre (KRAFFT, KASCHAU, *B.* **29**, 443). Man destillirt das Product im Vacuum. — Nadeln oder Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 180—181°. Kp_{11}: 223°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Mit HNO_3 entsteht die Verbindung $C_{12}H_8Se_2.2HNO_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{12}H_8Se_2.2HNO_3$. *B.* Bei 1—2-stdg. Erwärmen auf 65° von 1 Thl. Selenanthren mit 30 Thln. Salpetersäure (D: 1,4) (K., K., *B.* **29**, 444). — Nadeln.

Schmelzp.: 221° unter Zersetzung. Mit Natronlauge entsteht Selenanthrendioxyd (s. u.). Scheidet aus KJ Jod ab.

Selenanthrendioxyd $C_{12}H_8Se_2O_2 = C_6H_4<^{SeO}_{SeO}>C_6H_4$. *B.* Bei 5—6-stdg. Stehen der aus Selenanthren und HNO_3 dargestellten Verbindung $C_{12}H_8Se_2.2HNO_3$ (s. o.) mit Natronlauge (K., K., *B.* **29**, 445). — Krystallinisch. Schmilzt bei 270°, dabei in Sauerstoff und Selenanthren zerfallend. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Dimethoxydiphenyltellurhydroxyd, Dihydroxyltelluranisol $C_{14}H_{16}O_4Te = (CH_3O.C_6H_4)_2Te(OH)_2$. *B.* Durch Auflösen von Dichlortelluranisol (s. u.) in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Essigsäure (RUST, *B.* **30**, 2830). — Weisses, amorphes Pulver. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Scheint bei 125° allmählich in das Oxyd $(CH_3O.C_6H_4)_2TeO$ überzugehen. — Chlorid, Dichlortelluranisol $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te = (CH_3O.C_6H_4)_2TeCl_2$. *B.* Aus Anisol und $TeCl_4$ (R.). Gelbe Nadeln aus absolutem Aether. Schmelzp.: 190°. Löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Wasser in Dihydroxyltelluranisol umgewandelt. — $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te.PtCl_4$. Gelbbraune Nadeln aus Alkohol. Löslich in Wasser und Alkohol. — Bromid, Dibromtelluranisol $(CH_3O.C_6H_4)_2TeBr_2$. *B.* Beim Auflösen von Dihydroxyltelluranisol in warmer Bromwasserstoffsäure. Aus dem Chlorid und HBr in alkoholischer Lösung. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 183,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther. — Jodid, Dijodtelluranisol $(CH_3O.C_6H_4)_2TeJ_2$. *B.* Analog der Dibromverbindung. Rothbraune, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 170°. — Nitrat, Telluranisolnitrat $(CH_3O.C_6H_4)_2Te(NO_3)_2$. *B.* Beim Auflösen des Hydroxyds in verdünnter, warmer Salpetersäure. Derbe Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Diäthoxydiphenyltellurhydroxyd $C_{16}H_{20}O_4Te = (C_2H_5.O.C_6H_4)_2Te(OH)_2$. Amorphes, weisses Pulver. Schmilzt unter Zersetzung. Leicht löslich in Säuren und Alkalien (R., *B.* **30**, 2831). — Chlorid, Dichlortellurophenetol $C_{16}H_{18}O_2Cl_2Te = (C_2H_5.O.C_6H_4)_2TeCl_2$. *B.* Aus Phenetol und $TeCl_4$. Gelbe Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 185°. — Bromid $C_{16}H_{18}O_2Br_2Te$. Gelbe Krystalle aus absolutem Aether. Schmelzp.: 183°. — Nitrat $C_{16}H_{18}O_2Te(NO_3)_2$. Blättchen aus verdünntem Alkohol, die sich an der Luft gelb färben. Schmelzp.: 120°.

2. *Phenole $C_7H_8O_2 = CH_3.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 954—967*).

1) ****2,3-Isohomobrenzkatechin, Methylphendiol(2,3)*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)_2^{2,3}$ (*S. 954*). **4,5,6-Trichlorderivat** $C_7H_5O_2Cl_3 = CH_3.C_6Cl_3(OH)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-Pentachlorcyclohexendion(5,6) (Spl. Bd. I, S. 540) durch $SnCl_2$ (PRENNTZELL, *A.* **296**, 184). — Nadeln aus verdünntem Eisessig. Schmelzp.: gegen 168°. In allen Mitteln, auch in heissem Wasser, leicht löslich. Eisenchlorid giebt eine violette Färbung.

Diacetat $C_{11}H_9O_4Cl_3 = CH_3.C_6Cl_3(O.C_2H_3O)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 165° (P.).

2) ****Methylphendiol(2,4), Kresorcin*** (*S. 954*). ***3,5-Dinitrosokresorcin** $C_7H_6O_4N_2 = CH_3.C_6H(NO)_2(OH)_2$ (*S. 954*). *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 2-Dimethylaminokresol(4) (S. 437) in saurer Lösung (LEONHARDT & Co., D.R.P. 78924; *Frdl.* **III**, 60).

3) ****Hydrotoluchinon, Methylphendiol(2,5)*** (*S. 954—957*). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von p-Tolylhydroxylamin (S. 285) mit verdünnter Schwefelsäure (BAMBERGER, *B.* **28**, 246). Durch Oxydation von o- oder m-Kresol (S. 422, 432) mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung und Spaltung des zunächst entstehenden Schwefelsäureesters mit Säuren (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 81068; *Frdl.* **IV**, 127). — Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Volumen: 836,3 Cal. (VALEUR, *C. r.* **125**, 872).

***Dimethyläther** $C_9H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_3(O.CH_3)_2$ (*S. 955*). Oxydation vgl.: NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1334.

***Diacetat** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3.C_6H_3(O.C_2H_3O)_2$ (*S. 955*). Aus Ligroïn rhombische Prismen (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75).

***2',5'-Dimethoxybitolyl(3,3')-Chinon(2,5)** $C_{16}H_{16}O_4$ (*S. 955, Z. 30 v. o.*). Die Constitution ist wahrscheinlich: (NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1338). Liefert mit $NH_2.OH$ ein Monoxim (s. u.). Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Bitolyldichinon (S. 578).

Oxim(5) $C_{16}H_{17}O_4N$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethoxybitolylchinon (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (N., B., *B.* **31**, 1335). — Bronceglänzende Nadeln aus Amyl-

alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr wenig löslich. Liefert mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung $C_{18}H_{19}O_5N$. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht ein Nitrochinon $C_{14}H_{11}O_5N$ (s. u.).

2'-Nitro-5'-Oxybitolyl(3,3')-Chinon(2,5) $C_{14}H_{11}O_5N$ = *B.* Durch Erwärmen des Dimethoxybitolylchinonoxims (s. o.) mit der sechsfachen Menge Salpetersäure der D: 1,3 (N., B., *B.* **31**, 1336). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Acetylverbindung $C_{16}H_{13}O_6N$. Hellgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 143°.

NO_2 O H_3C CH_3 OH O

* **Bitolyldichinon** $C_{14}H_{10}O_4$ = (*S. 956, Z. 18 v. o.*) *B.* Durch Kochen des Dimethoxybitolylchinons (S. 577) mit verdünnter Salpetersäure (N., B., *B.* **31**, 1337). Durch Oxydation des Hydrotoluchinondimethyläthers (S. 577) mit CrO_3 bei ca. 50° (N., B.).

O O H_3C CH_3 O O

* **Chlorhydrotoluchinon** $C_7H_7O_2Cl$ (*S. 956*). c) ***1¹-Chlor-1-Methylphendiol(2,5)*** $CH_2Cl.C_6H_3(OH)_2$. **Dimethyläther, Dimethylgentisinchlorid** $C_9H_{11}O_2Cl = C_7H_5Cl(O.CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylgentisinalkohol und PCl_5 in Benzollösung (Baumann, Fränkel, *H.* **20**, 221). — Prismen aus Benzol + Aether. Schmelzp.: 72—73°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

S. 956, Z. 19 v. u. statt: „284" lies: „274".

* **Tetrachlortoluhydrochinon** $C_7H_4O_2Cl_4 = CH_2Cl.C_6Cl_3(OH)_2$ (*S. 957*). Tafeln (mit Krystalleisessig?). Schmelzp.: 228°. Mässig löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol (Richter, *B.* **34**, 4296). In wässerigem Alkali ohne Veränderung löslich. Bei längerer Einwirkung des Alkalis wird Halogen abgespalten.

Diacetat $C_{11}H_8O_4Cl_4 = CH_2Cl.C_6Cl_3(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 232°. Leicht löslich in warmem Aceton, sehr wenig in Alkohol (R.).

S. 957, Z. 23 v. o. statt: „3,6-Dibromhydrotoluchinon" lies: „4,6-Dibromhydrotoluchinon".

1¹,3,4,6-Tetrabrommethylphendiol(2,5) $C_7H_4O_2Br_4 = CH_2Br.C_6Br_3(OH)_2$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Tetrabromtoluchinons (Spl. zu Bd. III, S. 358) mit conc. Bromwasserstoffsäure in Eisessig (Auwers, Hampe, *B.* **32**, 3015; R., *B.* **34**, 4294). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 226—227°. Löslich in Alkalien. Liefert mit Eisessig und Zinkstaub Tribromhydrotoluchinon (Hptw. Bd. II, S. 957).

Diacetat $C_{11}H_8O_4Br_4 = CH_2Br.C_6Br_3(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 282—283°. Leicht löslich in warmem Aceton, schwer in Benzol, Eisessig und Alkohol (R.).

Nitrotoluhydrochinon $C_7H_7O_4N = CH_3.C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Das Monoacetylderivat (s. u.) entsteht neben 2-Acetyldinitrohydrotoluchinon (s. u.), beim Nitriren von Hydrotoluchinon-Diacetat (S. 577) (Kehrmann, Tichwinsky, *B.* **28**, 1542). Man löst das Product in wenig Alkohol, versetzt mit überschüssiger, conc. Natriumacetatlösung und fällt das Acetylnitrotoluhydrochinon durch viel Wasser. — Gelbrothe Nadeln aus Ligroïn. Rothgelbe Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 122—124°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Ligroïn, löslich in Alkalien mit blauvioletter Farbe.

Acetylderivat $C_9H_9O_5N = C_7H_6NO_4.C_2H_3O$. Hellcitronengelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 118—120° (K., T.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Diacetylderivat $C_{11}H_{11}O_6N = C_7H_5NO_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei 1½-stdg. Kochen von Nitrotoluhydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (K., T.). — Täfelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 101—104°.

* **4,6-Dinitrohydrotoluchinon** $C_7H_6O_6N_2 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$ (*S. 957*). {Krystallisirt auch wasserfrei in} rhombischen (Stroescou, *Bulet.* **5**, 14) {Tafeln}. Aus Chloroform monoklin (S., *Z. Kr.* **30**, 75).

* **2-Acetylderivat** $C_9H_8O_7N_2 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH)(O.C_2H_3O)$ (*S. 957*). {Citronengelbe, glänzende,} rhombische (S.) {Krystalle}.

Diacetylderivat $C_{11}H_{10}O_8N_2 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(O.C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 154—157°. Aus Benzol monoklin (S., *Z. Kr.* **30**, 75).

Bromnitro-p-Toluhydrochinon $C_7H_6O_4NBr = CH_3.C_6HBr(NO_2)(OH)_2$ ($CH_3:NO_2:Br$ = 1:6:4 oder 1:4:6). *B.* Aus dem Bromnitrotoluchinon (Spl. zu Bd. III, S. 358) durch Jodwasserstoffsäure oder Zinnchlorür in Essigsäure (Zincke, *J. pr.* [2] **63**, 186). —

Gelbe Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 175°. In Soda dunkelroth löslich. Giebt eine Diacetylverbindung (vierseitige Prismen. Schmelzp.: 118°).

Dibromnitro-p-Toluhydrochinon $C_7H_5O_4NBr_2 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)(OH)_2$ ($CH_3:NO_2:Br:Br$ = 1 : 6 : 4 : 3 oder 1 : 4 : 6 : 3). *B.* Aus Nitrodibromtoluchinon (Spl. zu Bd. III, S. 358) durch Jodwasserstoff (Z., *J. pr.* [2] **63**, 187). — Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 157—158°. In Alkalicarbonaten tiefroth löslich.

Aminochlor-p-Toluhydrochinon $C_7H_8O_2NCl = CH_3.C_6HCl(NH_2)(OH)_2$ ($CH_3:NH_2:Cl$ = 1 : 6 : 4 oder 1 : 4 : 6). *B.* Aus dem Chlornitrotoluchinon (Spl. zu Bd. III, S. 358) durch Zinn und Salzsäure (Zincke, *J. pr.* [2] **63**, 186). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 160—162°. Leicht oxydirbar. Färbt sich in alkalischer Lösung braun. Giebt eine Triacetylverbindung (Nadeln. Schmelzp.: 198°).

Aminobrom-p-Toluhydrochinon $C_7H_8O_2NBr = CH_3.C_6HBr(NO_2)(OH)_2$ ($CH_3:NH_2:Br$ = 1 : 6 : 4 oder 1 : 4 : 6). *B.* Aus Bromnitrotoluchinon (Spl. zu Bd. III, S. 358) durch Zinn und Salzsäure (Z., *J. pr.* [2] **63**, 187). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 148° bis 149°. — Triacetylverbindung. Nädelchen. Schmelzp.: 203—204°.

Chlorhydrotoluchinondisulfonsäure s. *Hptw. Bd. II, S. 959.*

5) ***Homobrenzkatechin, Methylphendiol(3,4)*** (*S. 958—959*). *B.* Durch Einwirkung von Kaliumpersulfat auf p-Kresol (S. 432) in alkalischer Lösung (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 81298; *Frdl.* **IV**, 121). — *Darst.* Aus Kreosot: Cousin, *A. ch.* [7] **13**, 519). — Schmelzp.: 49—50°. Kp: 250—255°. Kp_{19}: 210—215° (C.). D^{30}_{30}: 1,1686. D^{50}_{50}: 1,1607. Magnetisches Drehungsvermögen: 13,27 bei 30,9° (Perkin, *Soc.* **69**, 1239). Bei der Einwirkung von CH_3J entstehen beide Monomethyläther neben dem Dimethyläther (s. u.) (C.).

S. 958, Z. 9 v. o. statt: „Perkins" lies: „Perkin".

* **Methyläther** $C_8H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_3(OH)(O.CH_3)$ (*S. 958*). a) ***3-Methyläther, Kreosol*** (*S. 958*). *V.* Im Nadelholztheer: Ström, *Ar.* **237**, 537). — Reindarstellung aus aus Kreosot, Trennung von Guajakol vgl. auch: v. Heyden Nachf., D.R.P. 56003; *Frdl.* **II**, **11**, 562; Kumpf, D.R.P. 87971; *Frdl.* **IV**, 119. — Kp_{50}: 130,5°. D^{15}_{15}: 1,0956. D^{25}_{25}: 1,0886. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,4 bei 17,2° (P., *Soc.* **69**, 1239). Dielektricitätsconstante. Elektrische Absorption: Drude: *Ph. Ch.* **23**, 310; Löwe, *W.* **66**, 398.

b) ****4-Methyläther*** (*S. 958*). Schmelzp.: 37—39°. Kp: 222,5° (i. D.). Kp_{250}: 180,5° (i. D.). D^{15}_{15}: 1,0973. D^{25}_{25}: 1,0905. D^{40}_{40}: 1,0819. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,0 bei 24,8° (P.).

* **Dimethyläther, Homoveratrol** $C_9H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_3(O.CH_3)_2$ (*S. 958*). *B.* Bei der Einwirkung von CH_3J auf Homobrenzkatechin-Kalium (neben den Monomethyläthern) (Cousin, *A. ch.* [7] **13**, 524). — D^0: 1,0589. Kp: 216—218° (C.). Kp: 220° (i. D.). D^4_4: 1,0653. D^{15}_{15}: 1,0562. D^{25}_{25}: 1,0491. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,5 bei 15° (P.).

* **Monoäthyläther** $C_9H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_3(OH)(O.C_2H_5)$ (*S. 958*). a) ****3-Aethyläther*** (*S. 958, Z. 14 v. u.*). *Die Verbindung ist bisher nicht in reinem Zustande erhalten worden* (C., *A. ch.* [7] **13**, 526).

b) ***4-Aethyläther.*** *B.* Durch Einfliessenlassen der Diazolösung des 3-Amino-p-Kresoläthyläthers (Hptw. Bd. II, S. 753) in ein auf 135—140° erhitztes Gemisch von conc. Schwefelsäure und Wasser (Kalle & Co., D.R.P. 103146; *C.* **1899** II, 502). — Schmelzp.: 58°.

* **Diäthyläther** $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3.C_6H_3(O.C_2H_5)_2$ *S. 958*). Kp: 227—230°. D^0: 1,0303 (Cousin, *A. ch.* [7] **13**, 527).

Kreosolschwefelsäure-Methylester, Methylschwefelsäurekreosylester $C_9H_{12}O_5S = CH_3.O.SO_2.O.C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)$. *B.* Aus Methylschwefelsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 331) und Kreosol (s. o) (Bayer & Co., D.R.P. 75456; *Frdl.* **IV**, 1113). — Oel. Kp: 225°.

Aethylester $C_{10}H_{14}O_5S = C_2H_5.O.SO_2.O.C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)$. *B.* Aus Aethylschwefelsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 332) und Kreosol (B. & Co., D.R.P. 75456; *Frdl.* **IV**, 1112). — Oel. Kp: 220°.

Chloressigsäurekreosolester, Kreosolchloracetat $C_{10}H_{11}O_3Cl = CH_3.C_6H_3(O.CH_3).O.CO.CH_2Cl$. *B.* Aus Kreosol, Monochloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) in Pyridinlösung und Phosphoroxychlorid (Einhorn, D.R.P. 105346; *C.* **1900** I, 270). — Oel.

Diäthylaminoacetat des Kreosols $C_{14}H_{21}O_3N = CH_3.C_6H_3(O.CH_3).O.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) und Kreosolchloracetat (s. o.) in der Kälte (E., D.R.P. 105346; *C.* **1900** I, 270). — Oel. — Chlorhydrat. Prismen. Schmelzp.: 176°. — Jodhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 166—168°.

Ueber Kreosolester der höheren Fettsäuren vgl.: v. Heyden Nachf., D.R.P. 70483, 71446; *Frdl.* **III**, 855, 856.

Kreosolcarbonat $C_{17}H_{18}O_5 = CO[O.C_6H_3(CH_3).O.CH_3]_2$. *B.* Aus Kreosolnatrium und $COCl_2$ (Spl. Bd. I, S. 219) in Toluol (v. H., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 850). — Schmelzpunkt: 145°.

Carbonat des Homobrenzkatechin-4-Methyläther (vgl. S. 579) $C_{17}H_{18}O_5 = CO[O.C_6H_3(CH_3).O.CH_3]_2$. Schmelzp.: 135° (v. H., D.R.P. 72806; *Frdl.* **III**, 854).

Kreosolkohlensäuremethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)(O.CO.O.CH_3)$. Flüssig. Kp: 266—272° (v. H., D.R.P. 60716; *Frdl.* **III**, 852).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_3(CH_3)(O.CH_3).O.CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 278—283° (v. H., D.R.P. 60716; *Frdl.* **III**, 852).

Amid $C_9H_{11}O_3N = C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)O.CO.NH_2$. Schmelzp.: 140° (v. H., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 851).

Kreosolglykolsäure, o-Kreosoxyessigsäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3)(CH_3O)C_6H_3.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Kreosol und Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) in Gegenwart von Alkali (Lederer, D.R.P. 83538; *Frdl.* **IV**, 1162). — Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. Siedet gegen 275° unter theilweiser Zersetzung.

Phenetidid (vgl. S. 397) $C_{18}H_{21}O_4N = (CH_3)(CH_3O)C_6H_3.O.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 80—82°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther (L.).

Benzolsulfonsäurekreosolester $C_{14}H_{14}O_4S = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)$. Dunkelgelbes Oel (Georgesco, *C.* **1900** I, 543).

***2,5,6-Trichlorhomobrenzkatechin** $C_7H_5O_2Cl_3 = CH_3.C_6Cl_3(OH)_2$ (*S. 958—959*). *B.* Aus 1-Methylpentachlor-Cyclohexendion(4,5)-Hydrat (Spl. Bd. I, S. 540) durch $SnCl_2$ in Eisessig (Bergmann, Francke, *A.* **296**, 162). — Nadeln aus Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Benzol und heissem Eisessig. Chlor liefert das Methylpentachlorcyclohexendion zurück. Conc. Salpetersäure oxydirt zum entsprechenden o-Chinon (Spl. zu Bd. III, S. 362).

Diacetat $C_{11}H_9O_4Cl_3 = CH_3.C_6Cl_3(O.C_2H_3O)_2$. Täfelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Benzin (B., F., *A.* **296**, 162).

Die **Verbindung** $C_7H_3O_2Cl_3$ (*S. 959, Z. 4 v. o.*) *und die* **Verbindung** $C_7H_3O_2Br_3$ (*S. 959, Z. 11 v. o.*) *sind Derivate des Methylorthobenzochinons und daher hier zu streichen. Vgl. Spl. zu Bd. III, S. 362.*

Nitrohomobrenzkatechin** $C_7H_7O_4N = CH_3.C_6H_2(NO_2)(OH)_2$ (*S. 959*). a) ****α-Derivat, 5-Nitrohomobrenzkatechin $(CH_3)^1C_6H_2(NO_2)^5(OH)_2^{3,4}$ (*S. 959*). Zur Constitution s.: Cousin, *A. ch.* [7] **13**, 540.

Dimethyläther $C_9H_{11}O_4N = CH_3.C_6H_2(NO_2)(O.CH_3)_2$. Weisse Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 56—58°. Oxydation mit $KMnO_4$ führt zur 5-Nitroveratrumsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1745) (C., *A. ch.* [7] **13**, 539).

b) ****β-Derivat, 6-Nitrohomobrenzkatechin*** (*S. 959*). Zur Constitution s.: C., *A. ch.* [7] **13**, 545.

Dimethyläther $C_9H_{11}O_4N = CH_3.C_6H_2(NO_2)(O.CH_3)_2$ *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf β-Nitrohomobrenzkatechin (C., *A. ch.* [7] **13**, 544). Durch Nitriren von Homoveratrol (S. 579) (C.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 117°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methylenäther $C_8H_7O_4N = CH_3.C_6H_2(NO_2)(:O_2CH_2)$. *B.* Beim Destilliren von Nitropiperylnitroaceton (Hptw. Bd. III, S. 144) mit Kalilauge (Angeli, Rimini, *G.* **25** II, 209). — Schmelzp.: 83°.

Methylphenol(4)-thiol(3), Monothiohomobrenzkatechin $C_7H_8OS = (CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(SH)^3$. **O-Methyläther** $C_8H_{10}OS = (CH_3)C_6H_3(O.CH_3)(SH)$. *B.* Durch Reduction von p-Methoxytoluol-m-Sulfinsäure (S. 489) mit Zinkstaub + verdünnter Schwefelsäure (Gattermann, *B.* **32**, 1149). — Kp: 244—245°. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 532.

O,S-Dimethyläther $C_9H_{12}OS = CH_3.C_6H_3(O.CH_3)(S.CH_3)$. Nadeln. Schmelzp.: 31,5° (G., *B.* **32**, 1149).

p,p'Dimethoxy-m,m'-Ditolyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2S_2 = [(CH_3O)^4.(CH_3)^1C_6H_3.S^3.]_2$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 64,5° (G., *B.* **32**, 1149).

***Ditoluylendisulfid** $CH_3.C_6H_3{<}^{S}_{S}{>}C_6H_3.CH_3$ (*S. 959*) *s. auch S. 584.*

***Homobrenzkatechinsulfonsäure** $C_7H_8O_5S = CH_3.C_6H_2(OH)_2.SO_3H$ (*S. 959*). *B.* Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Concentration bei verschiedenen Temperaturen auf Homobrenzkatechin liefert ein und dieselbe Monosulfonsäure (Cousin, *A. ch.* [7] **13**, 548).

Homoveratrolsulfonsäure $C_9H_{12}O_5S = CH_3.C_6H_2(O.CH_3)_2.SO_3H$. *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf homobrenzkatechinsulfonsaures Kalium, sowie durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Homoveratrol (S. 579) (C., *A. ch.* [7] **13**, 552). — $K.C_9H_{11}O_5S$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol.

6) ****Orcin, Methylphendiol(3,5)**** (*S. 959—966*). *B.* Durch Kochen von Ramalsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1766) mit Alkalien (ZOPF, *A.* **297**, 307). — {*Darst.* Technische . . . . aus Toluol (VOGT, HENNINGER, ...}; WINTHER, D.R.P. 20713; *Frdl.* I, 564). — Schmilzt wasserfrei bei 100—101° (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 270). Wird in kochender, Alkalicarbonat enthaltender Lösung von Natriumamalgam zu Dihydroorcin (Spl. Bd. I, S. 536) reducirt (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 1801). Beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid entstehen α,β- und γ-Orcinphtaleïn (Spl. zu Bd. II, S. 2066). — $Na.C_7H_7O_2$ und $Na_2.C_7H_6O_2$: FORCRAND, *A. ch.* [7] **5**, 280. Das Dinatriumsalz enthält nach KUNZ-KRAUSE (*Ar.* **236**, 545) $1H_2O$.

***Methyläther** $C_8H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_3(OH)(O.CH_3)$ (*S. 961*). *Darst.*: HENRICH, *M.* **18**, 173; **22**, 239. — Kp_{18}: 144—146°. Kp_{734}: 261°. $D^{21}{}_4$: 1,09696. Schwer löslich in Wasser und Petroleumäther, langsam in Alkalien. Liefert sowohl mit salpetriger Säure als auch mit Amylnitrit nur eine Mononitrosoverbindung (s. u.) und keine Dinitrosoverbindung. Liefert mit 2 Mol.-Gew. Amylnitrit und KOH eine Verbindung (Schmelzp.: 184—185°), welche keine Dinitrosoverbindung ist (H., *M.* **18**, 172).

***Aethyläther** $C_9H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_3(OH)(O.C_2H_5)$ (*S. 961*). *B.* Durch Einwirkung von C_2H_5J + Na auf Orcin in absolutem Alkohol (HENRICH, *M.* **22**, 251). — Kp: 265—270°.

Orcin-Bis-Kohlensäuremethylester $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3.C_6H_3(O.CO_2.CH_3)_2$. *B.* Analog dem Brenkatechinbiskohlensäuremethylester (S. 549) (SYNIEWSKI, *B.* **28**, 1875). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 55°.

Orcin-Bis-α-Oxypropionsäure $C_{13}H_{16}O_6 = CH_3.C_6H_3[O.CH(CH_3).CO_2H]_2$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) (BISCHOFF, *B.* **33**, 1685). — Krystallisirt schlecht. Schmelzp.: 137—146°.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_6 = C_{13}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dinatriumorcin und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) bei 160° (B., *B.* **33**, 1685). — Oel von gewürzigem Geruch. Kp_{764}: 314—317,5°.

Orcin-Bis-α-Oxybuttersäure $C_{15}H_{20}O_6 = CH_3.C_6H_3[O.CH(C_2H_5).CO_2H]_2$. Oel. (B.).

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_6 = C_{15}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{763}: 330—340° (B., *B.* **33**, 1685).

Orcin-Bis-α-Oxyisobuttersäurediäthylester oder **Orcin-Bis-β-Normalbuttersäurediäthylester?** $C_{19}H_{28}O_6$. *B.* Aus Dinatriumorcin und α-Bromisobuttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 484) bei 160° (B., *B.* **33**, 1685). — Oel. Kp_{781}: 280—300°. Kp_4: 190° bis 200°. Liefert bei der Verseifung eine ölige Säure.

Orcin-Bis-Oxyisovaleriansäure-Diäthylester $C_{21}H_{32}O_6$. *B.* Ein Gemisch von α- und β-Ester entsteht aus Orcinnatrium und α-Bromisovaleriansäureester (B., *B.* **33**, 1686). — Oel. Kp_{764}: 310—315°.

***Orcin und Acetaldehyd** (*S. 962*).

Der Absatz: „**Verbindung** $C_{23}H_{24}O_8$“ (*S. 962, Z. 6—11 v. o.*) *ist zu streichen; vgl. Spl. zu Bd. II, S. 2021.*

***Toluchinoyl-2,3,5,6-Tetroxim** $C_7H_8O_4N_4 = CH_3.C_6H(:N.OH)_4$ (*S. 962*). Wird von $SnCl_2$ + HCl zu 2,3,4,5-Tetraminotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1245) reducirt.

S. 962, Z. 13 v. u. statt: „$C_7H_3Cl_5O$“ lies: „$C_7H_3Cl_5O_2$“.

***Dibromorcindiäthyläther** $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = CH_3.C_6HBr_2(O.C_2H_5)_2$ (*S. 963, Z. 8 v. o.*). Giebt bei 2-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure alles Brom ab und liefert Orcin (HERZIG, *M.* **19**, 90).

S. 963, Z. 25 v. u. statt: „312“ lies: „212“.

***4-Nitrosoorcin, Oxytolu-o-chinon-Monoxim** $C_7H_7O_3N$ (*S. 963*). Existirt in einer gelben (α-) und einer rothen (β-)Modification. Constitution der beiden Modificationen nach HENRICH (*B.* **32**, 3419; *M.* **22**, 232):

CH: $CH_3.C$ / \ C.OH; HC \ / C:N.OH; CO — bezw. — CH_2: $CH_3.C$ / \ CO; HC \ / C:N.OH; CO

Darst. Man vermischt eine Lösung von 12 g krystallisirtem Orcin in 40 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 6 g Kali in möglichst wenig absolutem Alkohol und setzt unter Eiskühlung 12 g Amylnitrit hinzu; nach 2—3-stdg. Stehen wird das reichlich ausgeschiedene Nitrosoorcin-Kalium abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (H., *M.* **18**, 142). Aus der Lösung des Kaliumsalzes wird durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein orangefarbiger Niederschlag gefällt, welcher die α- und die β-Modification enthält und beim Stehen in der Lauge sich allmählich vollständig in die gelbe (α-)Modification verwandelt. Die rothe (β-)Modification entsteht, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes bei 100° mit Schwefelsäure versetzt.

Die gelbe Modification kann aus der rothen erhalten werden durch Erhitzen ganzer Krystalle auf 126—129°, sowie durch anhaltendes Pulverisiren (H., *B.* **33**, 1433). Die

rothe Modification entsteht aus der gelben durch Verdampfen ihrer Lösungen in organischen Solventien auf dem Wasserbade (H., *M.* **18**, 160).

Gelbe (α-) Modification. Optisch einaxige, wahrscheinlich tetragonale Krystalle (DÖLLER), welche sich zwischen 157° und 162°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, zersetzen. 100 ccm Aether lösen bei 22° 0,294 g, 100 ccm Wasser bei 25° 0,0327 g. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, Chloroform und CS_2, fast unlöslich in Petroleumäther.

Rothe (β-) Modification. Rubinrothe, lange Krystalle, welche sich beim Erhitzen langsam in die α-Modification verwandeln, sich aber erst bei 160—166° zersetzen. 100 ccm Aether lösen bei 22° 1,251 g, 100 ccm Wasser bei 25° 0,24 g. Verwandelt sich in Berührung mit feuchter Luft in die α-Modification, nicht aber durch Licht.

Beide Modificationen sind in Alkalien gleich löslich und liefern identische Salze. K: 0,045 (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3108). Nitrosoorcin zersetzt Acetate und kann durch Lakmus titrirt werden. Beide Formen geben durch Salpetersäure dasselbe Dinitroorcin (s. u.), können in dasselbe Aminoorcin (s. u.) verwandelt werden, liefern dasselbe Diacetylderivat (s. u.) und denselben Dimethyläther (s. u.). — $Na.C_7H_6O_3N$ (H.). — $K.C_7H_6O_3N$. Hellorangefarbene Blättchen aus Alkohol (H.). — $Ag.C_7H_6O_3N$ (H.).

Nitrosoorcinmonomethyläther $C_8H_9O_3N = (CH_3)^1C_6H_2(O.CH_3)^3(:O)^5(:N.OH)^4$. Constitution: HENRICH, *B.* **32**, 3420; *M.* **22**, 232. *B.* Aus Orcinmonomethyläther (S. 581) durch salpetrige Säure oder Amylnitrit (H., *M.* **18**, 179). Aus α- oder β-Mononitrosoorcin durch Erwärmen mit Methylalkohol und etwas conc. Salzsäure (H.). — Dunkelbraungelbe Blättchen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 119—120°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Petroleumäther.

Oximmethyläther des Nitrosoorcins $C_8H_9O_3N = (CH_3)^1C_6H_2(OH)^3(:O)^5(:N.O.CH_3)^4$. *B.* Aus Nitrosoorcin-Silber und Methyljodid (H., *M.* **18**, 187). — Nädelchen. Schmelzpunkt: 117°. Schwer löslich in Benzol und Wasser, leicht in absolutem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Aether. Zersetzt Sodalösung unter Aufbrausen. Kann zu 4-Aminoorcin (s. u.) reducirt werden. — Kaliumsalz. Gelbroth.

Dimethyläther des Nitrosoorcins (Oximmethyläther des Nitrosoorcinmonomethyläthers) $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)^1.C_6H_2(O.CH_3)^3(:O)^5(:N.O.CH_3)^4$. *B.* Aus Nitrosoorcinmonomethyläther (s. o.) mit Natriumalkoholat und Methyljodid durch Kochen unter Rückfluss (H., *M.* **18**, 183). — Orangegelbe Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig. Liefert mit HNO_3 2,4-Dinitroorcin-Monomethyläther (s. u.). Wird durch Zinnchlorür und HCl zu 4-Aminoorcin-Monomethyläther (S. 583) reducirt.

Nitrosoorcinmonoäthyläther $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)^1.C_6H_2(O.CH_3)^3(:O)^5(:N.O.C_2H_5)^4$. *B.* Analog dem Monomethyläther (s. o.) (H., *M.* **22**, 250). — Braunrothe Prismen. Schmelzp.: 113—114°. Löslich in kalter Sodalösung.

Acetylnitrosoorcin $C_9H_9O_4N = O:C_6H_2(CH_3)(OH):N.O.C_2H_3O$ *B.* Aus 5 g Nitrosoorcin-Kalium, vertheilt in 125 ccm absolutem Aether, und 2,2 g Acetylchlorid bei 0° (H., *M.* **18**, 170). — Gelbe Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 76—77° unter Zersetzung. Unlöslich in Ligroïn. Sehr unbeständig.

Diacetylnitrosoorcin $C_{11}H_{11}O_5N = O:C_6H_2(CH_3)(O.C_2H_3O):N.O.C_2H_3O$. *B.* Aus 10 g α- oder β-Nitrosoorcin, 50 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen conc. Schwefelsäure in der Kälte (H., *M.* **18**, 167). — Gelbe Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 119—120°. Sehr leicht löslich in Essigester, Aceton und Chloroform, weniger in Alkohol.

*Dinitrosoorcin $C_7H_6O_4N_2 + H_2O = CH_3.C_6H(NO)_2(OH)_2 + H_2O$ (*S. 963*). *Darst.* Man vermischt eine Lösung von 6 g krystallisirtem Orcin in 25 ccm Alkohol mit einer Lösung von 7 g KOH in ca. 15 ccm Alkohol, kühlt mit Eis und Kochsalz und setzt 15 g Amylnitrit zu; innerhalb 2—3 Stunden setzt sich das grüne Dinitrosoorcin-Dikaliumsalz — vermischt mit wenig rothem Nitrosoorcin-Kalium — ab (H., *M.* **18**, 155).

Toluchinoyl-2,3,5,6-Tetroxim (Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Dinitrosoorcin) *s. Hptw. Bd. II, S. 962 u. Spl. Bd. II. S. 581.*

Nitroorcyldiglykolsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 961.*

*Dinitroorcin $C_7H_6O_6N_2 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$ (*S. 964*). a) ****2,4-Dinitroorcin*** (*S. 964*). *B.* Aus Mononitrosoorcin (S. 581) durch HNO_3 (HENRICH, *M.* **18**, 162).

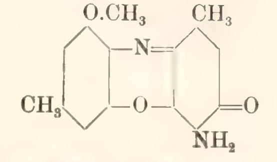
2,4-Dinitroorcinmethyläther $C_8H_8O_6N_2 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(O.CH_3).OH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 6 g Nitrosoorcindimethyläther (s. o.) in 16 g Salpetersäure (D: 1,4) und 8 g Wasser, unter Kühlung (H., *M.* **18**, 186). — Gelbe, rechteckige Krystalle aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 142—143°, unter Zersetzung. Löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Ligroïn, absolutem Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform.

4-Aminoorcin, 4-Amino-Methylphendiol(3,5) $C_7H_9O_2N = CH_3.C_6H_2(NH_2)(OH)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei allmählichem Eintragen von 10 g α- oder β-Nitroso-

orcin (S. 581—582) in die Lösung von 40 g $SnCl_2$ in 100 ccm conc. Salzsäure bei 40° (HENRICH, *M.* **18**, 164). — Nädelchen. Sehr unbeständig. Giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (+ Natriumacetat) das 4-Acetaminoorcindiacetat (s. u.), mit Benzoylchlorid Benzoyloxy-μ-Phenyltoluoxazol. Oxydirt sich in alkalischer Lösung, unter Entwickelung von NH_3, zu violettrothen bezw. rothgelben Farbstoffen (H., *B.* **30**, 1104, 1109; *M.* **19**, 483). — $C_7H_9O_2N.HCl + 2H_2O$. Beilförmige Krystalle.

Monomethyläther $C_8H_{11}O_2N = CH_3.C_6H_2(NH_2)(OH)(O.CH_3)$. *B.* Aus Nitrosoorcin-Monomethyläther oder -Dimethyläther (S. 582) durch Reduction mit Zinnchlorür nnd HCl (H., *M.* **18**, 181; **22**, 243). — Krystalle. Löslich in Natronlauge. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zu einem Phenoxazinderivat $C_{15}H_{14}O_3N_2$ (s. u.) oxydirt (H., *B.* **30**, 1107). — $C_8H_{11}O_2N.HCl$. Nadeln. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung gelb, später röthlich.

Verbindung $C_{15}H_{14}O_3N_2$ =



B. Bei der Oxydation von Aminoorcin-Methylaether (s. o.) in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft (H., *B.* **30**, 1107). — Dunkelrothe Nadeln aus Benzol oder Benzoësäureäthylester. Schmelzp.: 253°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Petroleumäther. Wird bei längerem Kochen mit Eisessig zersetzt. Löslich in conc. Schwefelsäure mit dunkelrother, etwas gelbstichiger Farbe, in conc. Salzsäure gelbroth. $NaNO_2$ färbt die Lösung in HCl intensiv blau, später scheidet sich ein brauner Körper ab. — Chlorhydrat. Dunkle, lanzettförmige Kryställchen aus conc. Salzsäure; durch Wasser dissociirt.

4-Formylaminoorcin $C_8H_9O_3N = CH_3.C_6H_2(NH.CHO)(OH)_2$. *B.* Man erhitzt 5 g salzsaures Aminoorcin mit 3 g Natriumformiat und 5 g wasserfreier Ameisensäure 2—3 Stunden zum Sieden (H., *M.* **19**, 514). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 195° bis 198°. Bei 180° Sinterung, bei 208° Zersetzung. Löslich in heissem Eisessig, leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Bei der trocknen Destillation geht es über in Oxytoluoxazol (s. u.).

Methenyl-4-Aminoorcin, Oxytoluoxazol $C_8H_7O_2N = CH_3.C_6H_2(OH){<}^{N}_{O}{>}CH$. *B.* Man destillirt Formylaminoorcin (s. o.) und reinigt das Destillat durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit CO_2 (H., *M.* **19**, 515). — Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 162° bis 163°. Löslich in heissem Benzol, leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroïn. Spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Aminoorcin.

4-Acetaminoorcin-Monomethyläther $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3.C_6H_2(NH.C_2H_3O)(OH)(O.CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aminoorcin-Monomethyläther (s. o.) (H., *B.* **32**, 3420; *M.* **22**, 244). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 156—157°.

4-Acetaminoorcinmethylätheracetat $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3.C_6H_2(NH.C_2H_3O)(O.C_2H_3O)(O.CH_3)$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Aminoorcin-Monomethyläther (s. o.) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (H., *B.* **30**, 1106). — Blätter aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Petroleumäther.

4-Acetaminoorcindiacetat $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3.C_6H_2(NH.C_2H_3O)(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Aminoorcin mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (H., *B.* **30**, 1106; *M.* **19**, 508). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in heissem Wasser,schwer in kaltem Petroleumäther.

Aethenyl-4-Aminoorcin, Oxy-μ-Methyltoluoxazol $C_9H_9O_2N = CH_3.C_6H_2(OH){<}^{N}_{O}{>}C.CH_3$. *B.* Man trägt 4-Acetaminoorcindiacetat (s. o.) in verdünnte (1:1) Schwefelsäure und erhitzt 1 Stunde im Wasserbade (H., *M.* **19**, 509). — Nadeln aus absolutem Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 210°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Aether und Alkohol, sehr leicht in Eisessig, schwer in Petroleumäther. Wird durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure im Rohr in Aminoorcin und Essigsäure gespalten.

Methyläther, Methoxy-μ-Methyltoluoxazol $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3.C_6H_2(O.CH_3){<}^{N}_{O}{>}C.CH_3$. *B.* Durch trockene Destillation des 4-Acetaminoorcinmethyläthers (s. o.) (H., *B.* **32**, 3420; *M.* **22**, 244). Durch Einwirkung von Methyljodid und Natriumalkoholat auf das Oxy-μ-Methyltoluoxazol (H.). — Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 71,5—72°. Kp: 255—260°. Wird durch Erhitzen mit conc. Salzsäure unter Druck zu salzsaurem Aminoorcin, Methylchlorid und Essigsäure gespalten.

Acetat, Acetoxy-μ-Methyltoluoxazol $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3.C_6H_2(O.C_2H_3O){<}^{N}_{O}{>}C.CH_3$. *B.* Durch trockene Destillation von 4-Acetaminoorcindiacetat (s. o.) (H., *M.* **19**,

510). — Weisse Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

*Orcirufamin $C_{13}H_{10}O_2N_2 = NH_2.C_6H_3<^{N}_{O}>C_6H_2(CH_3):O$ (*S. 965*). *B.* Aus p-Nitrosoanilin (S. 142) und Orcin (O. FISCHER, *A.* **286**, 155).

S. 966, Z. 12 v. u. statt: „2421" lies: „242".

*Methylphendiolderivate unbekannter Constitution (*S. 966—967*).

Aminomethylphendiol, Methylphloramin $C_7H_9O_2N = (CH_3)^1C_6H_2(NH_2)^4(OH)_2^{2,6}$ oder $(CH_3)^1C_6H_2(NH_2)^6(OH)_2^{2,4}$. *B.* Aus 5 g Methylphloroglucin (S. 619) und 20 ccm bei 0° gesättigter Ammoniaklösung in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur (FRIEDL, *M.* **21**, 487). — Gelbliche Blättchen aus Essigäther. Schmelzp.: 149—150°. Verändert sich sehr bald an der Luft. — $C_7H_9O_2N.HCl + H_2O$. Gelbe, monokline (v. LANG) Prismen. Schmelzp.: 202° (unter Zersetzung).

Triacetylderivat $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3.C_6H_2(O.C_2H_3O)_2.NH.C_2H_3O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165—166°. Leicht löslich in Essigäther, warmem Wasser und Benzol (F.).

Triaminomethylphendiol $C_7H_{11}O_2N_3 = (CH_3)^1C_6(NH_2)_3^{3,4,5}(OH)_2^{2,6}$ oder $(CH_3)^1C_6(NH_2)_3^{3,5,6}(OH)_2^{2,4}$. *B.* Durch Reduction von Dinitrosomethylphloroglucinmonoxim (Spl. zu Bd. III, S. 464) mit Zinnchlorür und Salzsäure (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 60). — $C_7H_{11}O_2N_3.2HCl$. Nadeln. Schmilzt nicht bei 350°.

Ditoluylendisulfid $C_{14}H_{12}S_2 = CH_3.C_6H_3<^{S}_{S}>C_6H_3.CH_3$ (wahrscheinlich identisch mit der im Hptw. Bd. II, S. 959 behandelten Verbindung). *B.* Aus Toluol, SCl_2 und $AlCl_3$ bei —15° (KRAFFT, LYONS, *B.* **29**, 438). Man erwärmt schliesslich auf 40°. — Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 117—118°. Kp_{14}: 228—231°.

GENVRESSE (*Bl.* [3] **15**, 424) erhält aus Toluol, Chlorschwefel und $AlCl_3$ ein zähflüssiges Dimethyldiphenylensulfid, das bei 248—250° (15 mm) siedet. Mit CrO_3 + Eisessig entsteht daraus das krystallisirte Sulfon $(CH_3.C_6H_3.SO_2)_2$ vom Schmelzp.: 184°.

COHEN und SKIRROW (*Soc.* **75**, 890) gewannen aus Toluol und S_2Cl_2 bei Gegenwart von amalgamirtem Aluminium ein Ditoluylendisulfid vom Kp_{60}: 230—235°, welches ebenfalls nicht fest erhalten wurde; daraus durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure ein Disulfon $(CH_3.C_6H_3.SO_2)_2$ (farblose Nadeln aus Eisessig).

3. *Phenole $C_8H_{10}O_2$ (*S. 967—969*).

1) ****Aethylphendiol(3,4)*** $C_2H_5.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 967*). ***3-Methyläther, Aethylguajakol*** $C_9H_{12}O_2 = C_2H_5.C_6H_3(OH)(O.CH_3)$ (*S. 967*). *V.* Im Nadelholztheer (STRÖM, *Ar.* **237**, 538).

S. 967, Z. 15 v. u. statt: „1,3-Dimethylphendiol(1,3)" lies: „1,3-Dimethylphendiol(2,4)".

8) ****1,3-Dimethylphendiol(4,5)*** $(CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$ (*S. 968*). **2,6-Dichlorderivat** $C_8H_8O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6Cl_2(OH)_2$. *B.* Aus 1,3-Dimethyl-Tetrachlorcyclohexendion(4,5) (Spl. Bd. I, S. 540) durch $SnCl_2$ in Eisessig (FRANCKE, *A.* **296**, 204). — Krystallisirt nicht, sondern scheidet sich in schleimigen Klumpen aus. Schmelzp.: 149° (unscharf). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, sehr wenig in kaltem Benzin, Wasser und Salzsäure.

Diacetat $C_{12}H_{12}O_4Cl_2 = (CH_3)_2C_6Cl_2(O.C_2H_3O)_2$. Kryställchen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 161° (F., *A.* **296**, 206).

10) ****1,4-Dimethylphendiol(3,5), β-Orcin*** $(CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$ (*S. 968—969*). *B.* Beim Kochen von Rhizonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1766) mit Barytwasser, neben Rhizoinsäure und CO_2 (HESSE, *B.* **31**, 664).

S. 969, Z. 1 v. o. statt: „$C_8H_9(NO)_2O_2$" lies: „$C_8H_9(NO)O_2$".

11) ****1,4-Dimethylphendiol(2,5), p-Xylohydrochinon*** $(CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$ (*S. 969*). *B.* Durch Erwärmen von 2,4-Dimethylchinol (Spl. zu Bd. III, S. 326) mit Natronlauge auf dem Wasserbade (BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 3652).

12) ***Aethylphendiol(2,5), Aethylhydrochinon*** $C_2H_5.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Reduction von Aethylchinon (Hptw. Bd. III, S. 362) (BAYRAC, *Bl.* [3] **11**, 1130). — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 112—113°.

Tribromäthylhydrochinon $C_8H_7O_2Br_3 = C_2H_5.C_6Br_3(OH)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 141° (ZINCKE, *B.* **34**, 255).

Derivat unbekannter Constitution.

Dioxyamino-1,3-Xylol $C_8H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H(OH)_2.NH_2$. *B.* Aus 2,4,6-Triamino-1,3-Xylol (Hptw. Bd. IV, S. 1131) durch andauerndes Kochen mit Wasser (WEIDEL, WENZEL, *M.* **19**, 247). — $C_8H_{11}O_2N.HCl$. Nadeln aus Salzsäure, die sich bald rosenroth färben und mit $FeCl_3$ eine grünlichbraune Färbung geben.

4. *Phenole $C_9H_{12}O_2$ (*S. 969—970*).

1) ***Propylphendiol(3,4), Propylbrenzkatechin*** $(C_3H_7)^1.C_6H_3(OH)_2^{3.4}$ (*S. 969*) (*s. auch unten sub Nr. 2*). *B.* Man methylirt Eugenol (S. 587), wandelt das erhaltene Allylveratrol mittels alkoholischer Kalilauge in 1-Propen(1¹)-ylveratrol um, reducirt dieses mit Natrium und Alkohol und spaltet dann mittels Jodwasserstoffsäure beide Methylgruppen ab (Delange, *C. r.* **130**, 659). Isosafrol (S. 590) wird mit Natrium + Alkohol hydrirt, das Dihydroderivat mit PCl_5 behandelt und das entstehende Chlorproduct mit Wasser gekocht (D.). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 60°. Kp_{30}: 175—180°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und organischen Lösungsmitteln. Die wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ blaugrüne, bei Zusatz von Na_2CO_3 weinroth werdende Färbung. Ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung wird in der Kälte reducirt.

Chloropropyl-Oxyphenoxyessigsäure $C_{11}H_{13}O_3Cl = C_3H_6Cl.C_6H_3(OH).O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Eugenolglykolsäure (S. 588) und Chlorwasserstoff (Lederer, D.R.P. 108241; *C.* **1900** I, 1116). — Schmelzp.: 70°. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung.

Bromopropyl-Oxyphenoxyessigsäure $C_{11}H_{13}O_3Br = C_3H_6Br.C_6H_3(OH).O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Eugenolglykolsäure (S. 588) und Bromwasserstoff (Lederer, D.R.P. 108241; *C.* **1900** I, 1116). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 75° (nach dem Erkalten der erstarrten Schmelzprobe: 82°). Zersetzt sich bei 100°, sowie durch Kochen mit Sodalösung.

1¹,1²-Dibromopropylphendiol(3,4)-Dimethyläther $(CH_3.O)_2C_6H_3.CHBr.CHBr.CH_3$ s. *Isoeugenolmethyläther-Dibromid, Hptw. Bd. II, S. 976 u. Spl. Bd. II, S. 589.*

1¹,1²-Dibromopropylphendiol(3,4)-3-Methyl-4-Aethyläther, Isoeugenoläthyläther-Dibromid $C_{12}H_{16}O_2Br_2 = CH_3O.C_6H_3(O.C_2H_5).CHBr.CHBr.CH_3$. *B.* Analog dem Methyläther-Dibromid (Hell, Portmann, *B.* **28**, 2090). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 101—104° (H., P.); 100° (Wallach, Pond, *B.* **28**, 2720). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Liefert mit Natriumäthylat das Keton Propylonphendiol(3,4)-3-Methyl-4-Aethyläther (Hptw. Bd. III, S. 143). Mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht 1²-Bromopropylol-Phendiol-3-Methyl-4,1¹-Diäthyläther $CH_3O.C_6H_3(O.C_2H_5).CH(O.C_2H_5).CHBr.CH_3$.

1¹,1²-Dibromopropylphendiol-3-Methyl-4-Propyläther $C_{13}H_{18}O_2Br_2 = (CH_3O)(C_3H_7.O)C_6H_3.CHBr.CHBr.CH_3$. *B.* Durch Hinzufügen der theoretischen Menge Brom zur gekühlten, ätherischen Lösung des Isoeugenolpropyläthers (S. 590) (Pond, Maxwell, Norman, *Am. Soc.* **21**, 961). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 53—54°.

1¹,1²,x-Tribrompropylphendiol(3,4)-3-Methyläther, Bromisoeugenoldibromid $C_{10}H_{11}O_2Br_3 = CH_3O.C_6H_2Br(OH).CHBr.CHBr.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln unter Kühlung von 2 Mol.-Gew. Brom in die Lösung von 10 g Isoeugenol (S. 589) in 10 g absolutem Aether (H., Portmann, *B.* **28**, 2088). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 138—139°. Beim Auflösen in kaltem Alkohol oder Aceton wird das α-Brom-Atom als HBr abgespalten. Bei der Digestion mit überschüssigem Natriumacetat wird nur ein Brom eliminirt (Auwers, *B.* **34**, 4266).

1²,1³,x-Tribrompropylphendiol(3,4) $(OH)_2C_6H_2Br.CH_2.CHBr.CH_2Br$. **Dimethyläther** *und* **Methyläthyläther** s. die Bromide $C_{11}H_{13}O_2Br_3$ und $C_{12}H_{15}O_2Br_3$, *Hptw. Bd. II, S. 975, Z. 25 u. 19 v. u. und Spl. Bd. II, S. 589.*

1¹,1²,1²-Tribromopropylphendiol-3-Methyl-4-Aethyläther $C_{12}H_{15}O_2Br_3 = CH_3O.C_6H_3(O.C_2H_5).CHBr.CBr_2.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 2 At.-Gew. Brom in die Lösung von 1²-Brompropen(1¹)-yl-Phendiol 3-Methyl-4-Aethyläther (S. 591) in 5 Thln. Aether (H., P., *B.* **29**, 678). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 107°. Fast unlöslich in kaltem Aether und Ligroïn.

1²,1³,x-Tribrompropylphendiol(3,4)-Methylenäther, Bromsafrolbromid $C_{10}H_9O_2Br_3 = CH_2:O_2:C_6H_2Br.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Safrollösung (S. 588) mit Brom (Woy, *B.* **23** Ref., 204). — Schmelzp.: 54°. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali die Verbindung $CH_2:O_2:C_6H_2Br.CH_2.CH:CH_2$ (s. u.).

Das isomere Bromid $CH_2:O_2:C_6H_3.CHBr.CHBr.CH_2Br$ (?) entsteht bei directer Einwirkung von Brom auf Safrol (W.). Schmelzp.: 87°.

Verbindung $C_{10}H_9O_2Br = CH_2:O_2:C_6H_2Br.CH_2.CH:CH_2$ (?). *B.* Beim Kochen des Bromsafrolbromids $CH_2:O_2:C_6H_2Br.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (s. o.) mit alkoholischem Kali (W., *B.* **23** Ref., 204). — Flüssig. Kp_{18}: 185—190°.

1²,1³,x,x-Tetrabrompropylphendiol(3,4)-3-Methyläther $(HO)(CH_3O)C_6HBr_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$ *und das zugehörige Acetat s. Dibromeugenoldibromid, Hptw. Bd. II. S. 975, Z. 9 u. Z. 2 v. u., und Spl. Bd. II, S. 589.*

1²,1³,x,x-Tetrabrompropylphendiol(3,4)-Dimethyläther, Dibromeugenolmethylätherdibromid $C_{11}H_{12}O_2Br_4 = (CH_3O)_2C_6HBr_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln unter Kühlung von 5 ccm Brom in die Lösung von 30 g Dibrom-

eugenolmethyläther (S. 589) (HELL, *B.* **28**, 2083). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn.

$1^2,1^3$,2,5,6-**Pentabrompropylphendiol(3,4)-3-Methyläther, Tribromeugenoldibromid** $C_{10}H_9O_2Br_5 = CH_3O.C_6Br_3(OH).CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf 100° von Dibromeugenoldibromid (S. 589) mit 1 Mol.-Gew. Brom (H., ANWANDTER, *B.* 28, 2085). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether und Chloroform, kaum in Ligroïn. Bei der Reduction mit Zinkstaub + Alkohol entsteht Tribromeugenol (S. 589).

Acetat $C_{12}H_{11}O_3Br_5 = CH_3O.C_6Br_3(O.C_2H_3O).CH_2.CHBr.CH_2Br$. Nadeln oder Blättchen aus Aether. Warzen aus Chloroform. Schmelzp.: 137° (H.).

2) ****Propylphendiol(3,4)*** $C_3H_7.C_6H_3(OH)_2$ (?) (*S. 969*). ***3-Methyläther, Cörulignol** $C_{10}H_{14}O_2 = OH.C_9H_{10}.O.CH_3$ (*S. 969*). *V.* Im Nadelholztheer (STRÖM, *Ar.* **237**, 539).

3) ****1,2,4-Trimethylphendiol(3,6), Cumohydrochinon*** $(CH_3)_3C_6H(OH)_2$ (*S. 970*). *B.* Aus Mesitylchinol durch Erwärmen mit Natronlauge (BAMBERGER, RISING, *B.* **33**, 3641). — Schmelzp.: 168°.

S. 970, Z. 18 v. u. statt: „35°" lies: „305°".

7) ***Methoäthylphendiol(2,5)*** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Reduction des entsprechenden Chinons (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 984). — Nadeln. Schmelzp.: 130—131°.

8) ***1-Methyl-4-Aethylphendiol(2,5)*** $CH_3.C_6H_2(C_2H_5)(OH)_2$. *B.* Durch Reduction des entsprechenden Chinons (B., *A. ch.* [7] **10**, 73). — Tafeln. Schmelzp.: 165°.

9) ***1,2,4-Trimethylphendiol(5,6)*** $(CH_3)_3C_6H(OH)_2$. **3-Chlorderivat** $C_9H_{11}O_2Cl = (CH_3)_3C_6Cl(OH)_2$. *B.* Aus dem öligen Product der Chlorirung von o-Diaminopseudocumol bei Reduction mit $SnCl_2$ in Eisessig (HODES, *A.* **296**, 217). — Schleimiger Niederschlag (feine Nädelchen?) aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger in Wasser.

Diacetat $C_{13}H_{15}O_4Cl = (CH_3)_3C_6Cl(O.C_2H_3O)_2$. Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 162—163°. Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin (H., *A.* **296**, 218).

Derivate unbekannter Constitution.

Hexamethyldiphenylendisulfid $C_{18}H_{20}S_2 = (CH_3)_3C_6H{<}^{S}_{S}{>}C_6H(CH_3)_3$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 100 g Mesitylen mit 50 g Schwefel und 20 g $AlCl_3$, in 2 Thln. zugesetzt (GENVRESSE, *Bl.* [3] **15**, 1040). — Dickflüssig. Kp_{15}: 275° unter Zersetzung.

Hexamethyldiphenylendisulfon $C_{18}H_{20}O_4S_2 = (CH_3)_3C_6H{<}^{SO_2}_{SO_2}{>}C_6H(CH_3)_3$. *B.* Beim Eintragen der theoretischen Menge CrO_3 in die Eisessigsäurelösung von Hexamethyldiphenylendisulfid (s. o.) (G.). — Krystalle aus Alkohol. Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkalien.

5. *Phenole $C_{10}H_{14}O_2$ (*S. 970—971*).

3) ****1-Methyl-4-Propylphendiol(2,5)*** $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(OH)_2$ (*S. 970*). *B.* Durch Reduction des entsprechenden Chinons (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 980). — Platten. Schmelzpunkt: 138°.

4) ****1-Methyl-4-Methoäthylphendiol(2,5), Thymohydrochinon*** $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(OH)_2$ (*S. 970—971*). Schmelzp.: 143° (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10 I**, 96). Mol. Verbrennungswärme (const. Vol.): 1308,1 Cal. (VALEUR, *C. r.* **125**, 873).

Hydrothymochinon-Benzolsulfon $C_{16}H_{18}O_4S = C_6H_5.SO_2.C_6H(OH)_2(CH_3).C_3H_7$. *B.* Beim Schütteln von Thymochinon mit einer wässerigen Lösung von Benzolsulfinsäure (HINSBERG, *B.* **28**, 1315). — Kryställchen aus verdünnter Essigsäure. Schmelzpunkt: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

5) ***1,2,4,5-Tetramethylphendiol(2,5), Durohydrochinon*** $(CH_3)_4C_6(OH)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Durochinon mit überschüssigem Anilin auf 220° (RÜGHEIMER, HANKEL, *B.* 29, 2174; vgl. NEF, *A.* **237**, 6; v. PECHMANN, *B.* **21**, 1421). — Nadeln. Schmelzpunkt: 210—224°. Schwer löslich in Aether.

Diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_4C_6(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzpunkt: 202—203° (R., H., *B.* **29**, 2175).

Dipropionat $C_{16}H_{22}O_4 = (CH_3)_4C_6(O.C_3H_5O)_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 138,5—139,5° (R., H.).

7a. Phenole $C_{14}H_{22}O_2$.

1) ***Bis-Tertiärbutyl-Brenzkatechin*** $(C_4H_9)_2C_6H_2(OH)_2^{1,2}$. *B.* Aus Brenzkatechin und Tertiärbutylchlorid mittels $FeCl_3$ (Gurewitsch, *B.* **32**, 2427). — Goldgelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 85—86°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. $FeCl_3$ färbt die Lösungen dunkelgrün.

2) ***Bis-Tertiärbutyl-Resorcin*** $(C_4H_9)_2C_6H_2(OH)_2^{1,3}$. *B.* Aus Resorcin und Tertiärbutylchlorid mittels $AlCl_3$ (Gurewitsch, *B.* **32**, 2424). Durch Verseifung des Monobutyläthers (s. u.) mit 5%iger Kalilauge (G.). — Täfelchen mit 2 Mol. H_2O, welche über Schwefelsäure leicht entweichen. Schmelzp.: 116—118°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Löslich in 37 Thln. Benzol von 23°. Liefert beim Nitriren in conc. Schwefelsäure Trinitroresorcin.

Monobutyläther $C_{18}H_{30}O_2 = (C_4H_9)_2C_6H_2(O.C_4H_9).OH$. *B.* Aus Resorcin und Tertiärbutylchlorid mittels $FeCl_3$ (G., *B.* **32**, 2424). — Schuppen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 99°.

Diacetat $C_{18}H_{26}O_4 = (C_4H_9)_2C_6H_2(O.CO.CH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (G., *B.* **32**, 2425).

8. *Phenole $C_{16}H_{26}O_2$ (*S. 971—972*).

4) ***Bis-Tertiäramyl-Resorcin*** $(C_5H_{11})_2C_6H_2(OH)_2^{1,3}$. *B.* Aus Resorcin und Tertiäramylchlorid mittels $FeCl_3$ (Gurewitsch, *B.* **32**, 2426). — Nadeln aus Essigsäure. Schmelzpunkt: 67°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol.

Diacetat $C_{20}H_{30}O_4 = (C_5H_{11})_2C_6H_2(O.CO.CH_3)_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 87—88° (G., *B.* **32**, 2426).

D. *Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$ (*S. 972—981*).

1. *Aethenylphendiol(3,4), 3,4-Dioxystyrol, Vinylbrenzkatechin $C_8H_8O_2 = CH_2:CH.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 972*). *B.* Beim Erhitzen von Kaffeesäure auf 200° (Kunz-Krause, *B.* **30**, 1618). — Bräunliche, amorphe Masse. Giebt, unter 12 mm Druck auf 138—143° erhitzt, Brenzkatechin. In der wässerigen Lösung erzeugt Bromwasser einen hellbraunen Niederschlag, der von NH_3 mit tief purpurrother Farbe gelöst wird. Liebermann'sches Reagens löst die Verbindung mit tief blutrother Farbe, die nach Zusatz von NH_3 in goldgelb übergeht. Verreibt man die Substanz mit kalter, conc. Schwefelsäure, so entsteht eine orangefarbene Flüssigkeit, die beim Zusatz einer geringen Menge Wasser an der Berührungsgrenze eine carminrothe Zone giebt; beim weiteren Zugeben von Wasser scheidet sich ein carminrother, in Wasser löslicher Niederschlag aus, der von NH_3 violett, dann gelb gefärbt wird (vgl.: *Ar.* **231**, 633; *B.* **30**, 1619).

2. *Phenole $C_9H_{10}O_2$ (*S. 972—980*).

1) * ***1-Propen(1²)-yl-Phendiol(3,4)*** $(HO)_2C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$ (*S. 972—976*).
*Methyläther $C_{10}H_{12}O_2 = (HO)(CH_3O)C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$ (*S. 972—973*). a) *3-Methyläther, Eugenol (*S. 972—973*). *V.* Im Culilawanöl (ca. 60%) (Gildemeister, Stephan, *Ar.* **235**, 583). Im Massay-Rindenöl (Woy, *B.* **23** Ref., 204). — Abscheidung des Eugenols aus dem Nelkenöl durch die Natriumacetatverbindung: Chem. Werke Byk, D.R.P. 100418; *C.* **1899** I, 764. — Kp: 253,5° (i. D.). D^4_4: 1,0785. D^{15}_{15}: 1,0696. D^{25}_{25}: 1,0633. Magnetisches Drehungsvermögen: 18,72 bei 15,8° (Perkin, *Soc.* **69**, 1247). Kp_{12-13}: 123°. $Kp_{749,5}$: 252° (Erdmann, *J. pr.* [2] **56**, 146). Färbt β-Naphtylaminacetat-Papier gelb. {Wird von KOH + Fuselöl .... in Isoeugenol umgewandelt} (vgl. Haarmann & Reimer, D.R.P. 57808; *Frdl.* **III**, 862); desgleichen beim raschen Erhitzen mit KOH und etwas Wasser auf 200—230° (Einhorn, D.R.P. 76982; *Frdl.* **III**, 863). Ueber die Einwirkung von Jod auf Eugenol in alkalischer Lösung vgl.: v. Heyden Nachf., D.R.P. 70058; *Frdl.* **III**, 874.

S. 973, Z. 21 v. u. statt: „schmelzendes" lies: „siedendes".

*Eugenolmethyläther $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$ (*S. 973, Z. 18 v. u.*). *V.* Im Culilawanöl (Gildemeister, Stephan, *Ar.* **235**, 583). Im Citronellöl (8%) (Schimmel & Co., *C.* **1899** II, 879). — *B.* Bei ½-stdg. Kochen von 92 g Veratrol mit 56 g Allyljodid und 1 g Zinkstaub (Moureu, *Bl.* [3] **15**, 652; *A. ch.* [7] **15**, 119). — Brechungsvermögen: Eykmann, *R.* **14**, 189.

S. 973, Z. 4 v. u. statt: „A. 27" lies: „A. 271".

*Eugenoläthyläther $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3.O)(C_2H_5.O)C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$ (*S. 974*). Brechungsvermögen: Eykmann, *R.* **14**, 188.

* **Eugenolpropyläther** $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3.O)(C_3H_7.O)C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$ (*S. 974*). Kp: 270,5°. D^{15}: 1,0032 (POND, MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* **21**, 960).

* **Methylenäther des Propenylphendiols(3,4), Safrol** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2:CH.CH_2.C_6H_3<^O_O>CH_2$ (*S. 974*). *V.* Im Sassafrasrindenöl (POWER, KLEBER, *C.* **1897** II, 42). Im Massay-Rindenöl (WOY, *B.* **23** Ref., 203). — Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Safrol verbindet sich direct mit salpetriger Säure.

Safrolnitrosite *s. Hptw. Bd. II, S. 980, Z. 19—6 v. u. und Spl. Bd. II, S. 591.*

Methylen-Bis-Eugenol $C_{21}H_{24}O_4 = CH_2[O.C_6H_3(O.CH_3).CH_2.CH:CH_2]_2$. *B.* Aus Eugenol und Methylenchlorid in alkalischer Lösung, durch 5—6-stdg. Erhitzen auf 100° (PERIGNE, LESAULT & Co., D.R.P. 76061; *Frdl.* **IV**, 1272). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 28°. Kp (im Vacuum): 262°.

* **Eugenol-2,4-Dinitrophenyläther** $C_{16}H_{14}O_6N_2 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_3(NO_2)_2$ (*S. 974, Z. 4 v. u.*). *B.* {....(EINHORN, FREY....}; Höchster Farbw., D.R.P. 74433; *Frdl.* **III**, 866).

* **Eugenol-2,4,6-Trinitrophenyläther** $C_{16}H_{13}O_8N_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_2(NO_2)_3$ (*S. 974, Z. 8 v. u.*). *B.* {....(E., F.....}; H. F., D.R.P. 74433; *Frdl.* **III**, 866).

Eugenolschwefelsäure $C_{10}H_{12}O_5S = (C_3H_5)^1C_6H_3(O.CH_3)^3(O.SO_2.OH)^4$. *B.* Aus Eugenol und Chlorsulfonsäure in CS_2 bei Gegenwart von Pyridin (VERLEY, *Bl.* [3] **25**, 46). — Kaliumsalz. Blättchen. Schmelzp.: 203° (unter Zersetzung). Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{16}O_5S = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.SO_2.O.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf wässerig-alkalische Eugenollösung (BAYER & Co., D.R.P. 73165; *Frdl.* **III**, 865). — Flüssig. Kp: 240° unter Zersetzung. Flüchtig mit Wasserdampf.

Eugenolphosphorsäure $C_{10}H_{13}O_5P = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.PO(OH)_2$. *B.* Durch Einwirkung von $POCl_3$ auf Eugenol und Zerlegung des entstandenen Chlorides $C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.POCl_2$ mit Wasser (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 98522; *C.* **1898** II, 950). — Die wasserhaltige Säure krystallisirt aus Benzol oder Aether in feinen, concentrisch verwachsenen Nädelchen und schmilzt bei 46—50°. Die wasserfreie Säure krystallisirt aus trockenem Benzol in derben kurzen Prismen, welche bei 105° schmelzen und an der Luft zerfliessen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton. Geht durch Erhitzen mit verdünntem, wässerigem Alkali in die Isoeugenolphosphorsäure (S. 590) und mit alkoholischem Alkali in Isoeugenol (S. 589) und Phosphorsäure über. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die sauren Alkalisalze in Alkohol schwer löslich. — Das saure Anilinsalz bildet concentrisch gruppirte Nädelchen vom Schmelzp.: 147°.

* **Eugenolphosphat** $C_{30}H_{33}O_7P = [(C_3H_5)C_6H_3(O.CH_3)O]_3PO$ (*S. 975*). *B.*: EINHORN, D.R.P. 74748; *Frdl.* **III**, 866.

Eugenolformiat $C_{11}H_{12}O_3 = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.COH$. *B.* Aus Eugenol durch Ameisensäure und Phosgen in Pyridinlösung (E., HOLLANDT, *A.* **301**, 113). — Farblose Flüssigkeit. Riecht nach Eugenol. Kp_{20}: 150°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

* **Eugenolacetat** $C_{12}H_{14}O_3 = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CO.CH_3$ (*S. 975*). *V.* Im Nelkenöl (ca. 2,1—2,6%) (ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 146). — *B.* Durch Kochen (3—4 Stunden) gleicher Gewichtsmengen von Eugenol und Essigsäureanhydrid; durch Behandeln von Eugenol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von conc. Schwefelsäure, Acetylchlorid, Natriumacetat, Pyridin oder Chlorzink in der Kälte (MERCK, D.R.P. 103581, 109445; *C.* **1899** II, 927; **1900** II, 407). — *Darst.* Zu einem Gemisch von 150 g Nelkenessenz und 100 g Essigsäureanhydrid fügt man 3 Tropfen conc. Schwefelsäure (FREYSS, *C.* **1899** I, 835). — Rhombische, farblose Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 29°. $Kp_{8,5}$: 145—146°. Kp_{752}: 281—282°. Kp_{750}: 278—279° (FR.). Geruch schwach gewürzhaft.

Eugenolcarbonat $C_{21}H_{22}O_5 = [C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3)O.]_2CO$. *B.* Durch Einleiten von $COCl_2$ in wässerige Eugenolnatriumlösung (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 850). — Schmelzp.: 93—94°.

Eugenolkohlensäuremethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CO.O.CH_3$. Flüssig. Kp: 270—275° (v. H., D.R.P. 60716; *Frdl.* **III**, 852).

Aethylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CO.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 26—27°. Kp: 295—298° (v. H., D.R.P. 60716; *Frdl.* **III**, 852).

Eugenolkohlensäureamid $C_{11}H_{13}O_3N = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CO.NH_2$. Schmelzp.: 124° (v. H., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 851).

* **Eugenolglykolsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CH_2.CO_2H$ (*S. 975*). *B.* {... (SAARBACH, *J. pr.* [2] **21**, 158}; GASSMANN, *Bl.* [3] **15**, 826). — Schmelzp.: 75° (G., KRAFFT, *B.* **28**, 1870); 94° (LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 360). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Ligroïn. Geht beim Erhitzen mit Kalilauge auf 150° in Isoeugenolglykolsäure (S. 591) über.

Aethylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{10}H_{11}O_2.CH_2.CO.O.C_2H_5$. Oel. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (Höchster Farbw., D.R.P. 65393; *Frdl.* **III**, 866).

Amid $C_{12}H_{15}O_3N = C_{10}H_{11}O_2.CH_2.CO.NH_2$. Blättchen aus Wasser. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110° (H. F., D.R.P. 65393; *Frdl.* **III**, 866).

Anilid $C_{18}H_{19}O_3N = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Prismatische, gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 54° (LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 361).

p-Phenetidid $C_{20}H_{23}O_4N = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93—94° (LEDERER, D.R.P. 83538; *Frdl.* **IV**, 1161).

Bernsteinsäuredieugenolester $C_{24}H_{26}O_6 = C_2H_4(CO.O.C_9H_8.O.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Bernsteinsäurechlorid mit 2 Thln. Eugenol auf 100° (ROGOW, *Ж.* **29**, 198; *B.* **30**, 1795). — Treppenförmig angeordnete Prismen aus Eisessig oder Alkohol. Schmelzp.: 89,5—90°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Aether, heissem Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, Alkohol und Ligroïn, sehr wenig in Wasser. Beim Erhitzen mit Anilin auf 100° entsteht Succinanilid, mit Phenylhydrazin in Eisessig Succinylphenylhydrazid.

Saurer Camphersäureester des Eugenols $C_{20}H_{26}O_5 = CO_2H.C_8H_{14}.CO.O.C_9H_8.O.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 115,5° (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 666).

Benzolsulfonsäureeugenolester $C_{16}H_{16}O_4S = C_6H_5.SO_2.O.C_9H_8.O.CH_3$. Hellgelbes Oel (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543).

* **Bromeugenolmethylätherdibromid** $C_{11}H_{13}O_2Br_3 = (C_3H_5Br_2)C_6H_2Br(O.CH_3)_2$ (*S. 975, Z. 25 v. u.*). Bei der Reduction mit Zinkstaub und Alkohol entsteht Bromeugenolmethyläther (Hptw. Bd. II, S. 975) (HELL, *B.* **28**, 2084).

Bromsafrol(?) $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2Br.CH_2.CH:CH_2$ (?) *s. Verbindung $C_{10}H_9O_2Br$ S. 585.*

Bromsafrolbromid $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2Br.CH_2.CHBr.CH_2Br$ *s. S. 585.*

* **Dibromeugenoldibromid** $C_{10}H_{10}O_2Br_4 = CH_3O.C_6HBr_2(C_3H_5Br_2).OH$ (*S. 975, Z. 9 v. u.*). Ist gegen Alkohole und wässeriges Aceton beständig (AUWERS, *B.* **34**, 4266).

Dibromeugenolmethyläther $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_3H_5.C_6HBr_2(O.CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dibromeugenol (Hptw. Bd. II, S. 975), gelöst in verdünnter Natronlauge, mit überschüssigem CH_3J (HELL, *B.* **28**, 2083). — Spiessige Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 29,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Dibromeugenolmethylätherdibromid $(CH_3O)_2C_6HBr_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$ *s. S. 585.*

Dibromeugenoläthyläther $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = C_3H_5.C_6HBr_2(O.CH_3)(O.C_2H_5)$. Erstarrt in der Kälte. Schmelzp.: 20° (HELL, *B.* **28**, 2086).

Tribromeugenol $C_{10}H_9O_2Br_3 = C_3H_5.C_6Br_3(OH)(O.CH_3)$. *B.* Bei der Reduction des entsprechenden Bromids $CH_3O.C_6Br_3(OH).CH_2.CHBr.CH_2Br$ (S. 586) mit Zinkstaub + Alkohol (H., ANWANDTER, *B.* **28**, 2085). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 74°.

Tribromeugenoldibromid $(CH_3O)C_6Br_3(OH).CH_2.CHBr.CH_2Br$ *s. S. 586.*

2) * ***1-Propen(1¹)-yl-Phendiol(3,4)*** $(HO)_2C_6H_3.CH:CH.CH_3$ (*S. 976—980*). * **3-Methyläther, Isoeugenol** $C_{10}H_{12}O_2 = (HO)(CH_3O)C_6H_3.CH:CH.CH_3$ (*S. 976*). *B.* {. . . . (TIEMANN, *B.* **24**, 2871}; HAARMANN, REIMER, D.R.P. 57808; *Frdl.* **III**, 862). Aus Eugenol (S. 587) durch 20-stdg. Kochen mit einer 10%igen Lösung von Natrium in Amylalkohol (GASSMANN, *C. r.* **124**, 39). Durch Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Vanillin (Hptw. Bd. III, S. 100) (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **132**, 563). — *Darst.* Durch rasches Erhitzen von 1 Thl. Eugenol mit 3—4 Thln. KOH und etwas Wasser auf 220° {(EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2455}; E., D.R.P. 76982; *Frdl.* **III**, 863). Aus der Eugenolphosphorsäure (S. 588) durch Erhitzen mit alkoholischem Alkali (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 98522; *C.* **1898** II, 950). — Kp_{100}: 193,5° (i. D.). Kp: 267,5° (i. D.). D^4_4: 1,0994. D^{15}_{15}: 1,0907. D^{25}_{25}: 1,0839. Magnetisches Drehungsvermögen: 21,45 bei 19,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1247).

* **Isoeugenolmethyläther** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3O)_2C_6H_3.CH:CH.CH_3$ (*S. 976*). Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* **14**, 189. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen zunächst zwei stereoisomere Glykole $C_{11}H_{16}O_4$, welche dann durch weitere Oxydation unter Bildung von Acetaldehyd, Essigsäure, Vanillinmethyläther (Hptw. Bd. III, S. 101), Veratrumsäure (Hptw. Bd. II, S. 1741) bezw. Veratroylcarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1946) zerfallen (KOLOKOLOW, *Ж.* **29**, 23; *C.* **1897** I, 917).

* **Isoeugenolmethylätherdibromid** $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = (CH_3O)_2C_6H_3.CHBr.CHBr.CH_3$ (*S. 976, Z. 30 v. u.*). *B.* Beim Eintröpfeln (unter Kühlung) von Brom in die Lösung von 5 g Isoeugenolmethyläther (s. o.) in 5 g Aether (HELL, PORTMANN, *B.* **28**, 2090; vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* **23**, 1165). — Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Ligroïn und Aether. Mit Natriumäthylat + Alkohol entsteht der Aethyläther $(CH_3.O)_2C_6H_3.CH:C(O.C_2H_5).CH_3$.

S. 976, Z. 17 v. u. statt: „153°“ lies: „133°“.
S. 976, Z. 14 v. u. statt: „G. **22**“ *lies: „G.* **24**“.
S. 976, Z. 5 v. u. statt: „G. **22**“ *lies: „G.* **24**“.

Isoeugenolpropyläther $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3O)(C_3H_7O)C_6H_3.CH:CH.CH_3$. *B.* Aus Eugenolpropyläther (S. 588) durch Einwirkung von KOH in alkoholischer Lösung oder aus Isoeugenolkalium und Propylbromid (Spl. Bd. I, S. 43) (Pond, Maxwell, Norman, *Am. Soc.* **21**, 961). — Prismen. Schmelzp.: 53—54°. Kp: 280—281°.

Dibromid s. *1¹,1²-Dibromopropylphendiol-3-Methyl-4-Propyläther S. 585.*

* **Isoeugenoldinitrophenyläther** $C_{16}H_{14}O_6N_2 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_3(NO_2)_2$ (*S. 977, Z. 28 v. u.*). {*B.* .... (Einhorn, Frey, ...}; Höchster Farbw., D.R.P. 74433; *Frdl.* **III**, 866).

* **Isoeugenoltrinitrophenyläther** $C_{16}H_{13}O_8N_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_2(NO_2)_3$ (*S. 977*). {*B.* .... (E., F., ...}; H. F., D.R.P. 74433; *Frdl.* **III**, 866).

* **Methylenäther, Isosafrol** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3.CH:CH.C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$ (*S. 977*). *B.* Aus Safrol (S. 588) durch Kochen mit einer 10%igen Lösung von Natrium im Amylalkohol (Gassmann, *C. r.* **124**, 40). Entsteht neben Methylenätherhomokaffeesäure (Hptw. Bd. II, S. 1781) bei 5-stdg. Kochen von Piperonal (Hptw. Bd. III, S. 102) mit Propionsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) und propionsaurem Natrium (Moureu, *Bl.* [3] **15**, 659; *A. ch.* [7] **15**, 125). — *Darst.* Durch 1-stdg. Erhitzen von Safrol mit $^1/_5$ trockenem, gepulvertem Kali (Wagner, *Ж.* **29**, 16; *C.* **1897** I, 914). — Brechungsvermögen: Eykmann, *R.* **14**, 189. Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310.

Methylen-Bis-Isoeugenol $C_{21}H_{24}O_4 = CH_2[O.C_6H_3(O.CH_3).CH:CH.CH_3]_2$. *B.* Durch 24-stdg. Kochen von Methylenbiseugenol (S. 588) mit Kalilauge (Périgne, Lesault & Co., D.R.P. 75264; 76061; *Frdl.* **III**, 898; **IV**, 1272). — Nadelbüschel aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 50—52°. Kp (im Vacuum): 272—273°.

* **Nitrosit des Isosafrols** $C_{10}H_{10}O_5N_2$ (*S. 978, Z. 9 v. o.*). Mit Piperidin entsteht die Piperidinverbindung (Hptw. Bd. IV, S. 4, Z. 1 v. u.) des Piperonylnitropropylens (s. u.). Beim Erwärmen mit Benzylamin resultirt das Benzylaminderivat des Piperonals (Spl. zu Bd. III, S. 203).

* **Isonitrosoacetopiperon, Piperonylnitropropylen** $C_{10}H_9O_4N = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:C(NO_2).CH_3$ (*S. 978*). {*B.* ...... Angeli, *G.* **22** II, 464,} oder besser durch gelindes Erwärmen des Isosafrolnitrosites (s. o.) mit Piperidin (Hptw. Bd. IV, S. 3) (A., Rimini, *G.* **26** I, 9). — Liefert mit Hydroxylamin Piperonaloxim (Hptw. Bd. III, S. 104).

* **Homoacetopiperon** $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 979, Z. 6 v. o*) *gehört als Derivat des Dioxyphenylacetons nach Hptw. Bd. III, S. 144. Daselbst siehe auch Substitutionsproducte der Verbindung.*

* **Isosafrolazoxim, Piperonenylenazoximäthenyl** $C_{10}H_8O_3N_2 =$

$$\begin{matrix} & N.O.C.CH_3 \\ CH_2:O_2:C_6H_3.C & \!\!-\!\!-N \end{matrix}$$

(*S. 979—980*). *B.* Beim Kochen von Piperonenylamidoxim (Hptw. Bd. II, S. 1743) mit Essigsäureanhydrid (Marcus, *B.* **24**, 3657).

* **Diisoeugenol** $(C_{10}H_{12}O_2)_2$ (*S. 980*). *B.* Durch Erhitzen von Isoeugenol mit geringen Mengen von Säuren auf 100° (v. Heyden Nachf., D.R.P. 70274; *Frdl.* **III**, 869). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 178°. Geruch- und geschmacklos.

Isoeugenolschwefelsäure $C_{10}H_{12}O_5S = CH_3.CH:CH.C_6H_3(O.CH_3).O.SO_2.OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch 2-stdg. Kochen von eugenolschwefelsaurem Kalium (S. 588) mit 10%iger Kalilauge (Verley, *Bl.* [3] **25**, 47). — Kaliumsalz. Schmelzp.: 223°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{16}O_5S = (C_3H_5)C_6H_3(O.CH_3).O.SO_2.O.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf wässerig-alkalische Isoeugenollösung (Bayer & Co., D.R.P. 73165; *Frdl.* **III**, 865). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 235°. Flüchtig mit Wasserdampf.

Isoeugenolphosphorsäure $C_{10}H_{13}O_5P = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.PO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Eugenolphosphorsäure (S. 588) mit verdünnter, wässeriger Kalilauge (Böhringer & Söhne, D.R.P. 98522; *C.* **1898** II, 950). — Krystallisirt mit 1 Mol.-Gew. Wasser und schmilzt bei 105—106°, wasserfrei bei 133°. Die wasserhaltige Säure ist an der Luft beständig und krystallisirt in feinen Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und heissem Benzol. Gut getrocknetes, saures Alkalisalz zerfällt beim Erhitzen auf 160—170° glatt in Isoeugenol und Alkalisalz der Metaphosphorsäure. Die Alkalisalze sind leicht löslich, die sauren Alkalisalze in Alkohol schwer löslich. Das saure Anilinsalz krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp.: 188—189°.

Isoeugenolformiat $C_{11}H_{12}O_3 = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CHO$. Kp_{20}: 155—160° (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 114).

* **Isoeugenolacetat** $C_{12}H_{14}O_3 = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3)(O.CO.CH_3)$ (*S. 980*). *B.* {..... (Tiemann, ...}; Haarmann, Reimer, D.R.P. 57568; *Frdl.* **III**, 864). Durch Behandeln von Isoeugenol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von conc. Schwefelsäure, Acetylchlorid, Natriumacetat, Pyridin oder Chlorzink in der Kälte (Merck, D.R.P. 103581, 109445; *C.* **1899** II, 927; **1900** II, 407).

Isoeugenolpropionat $C_{13}H_{16}O_3 = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CO.C_2H_5$. Oel. Kp: 288—292°. Kp_{40}: 181—185° (M., D.R.P. 103581; *C.* **1899** II, 927).

Isoeugenolcarbonat $C_{21}H_{22}O_5 = CO[O.C_6H_3(O.CH_3).C_3H_5]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat mit 2 Mol.-Gew. Isoeugenol (v. Heyden, D.R.P. 99057; *C.* **1898** II, 1190). — Schmelzp.: 112—113° (v. H. Nf., D.R.P. 61848; *Frdl.* **III**, 893).

Isoeugenolkohlensäuremethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CO.O.CH_3$. Kp: 285—287° (v. H. Nf.).

Aethylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CO.O.C_2H_5$. Kp: 338—342° (v. H. Nf.).

* **Isoeugenolglykolsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = C_3H_5.C_6H_3(O.CH_3).O.CH_2.CO_2H$ (*S. 980*). *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 150° von 1 Thl. Eugenolglykolsäure (S. 588) mit 2,5 Thln. KOH und 5 Thln. Wasser (Gassmann, *Bl.* [3] **15**, 827). Bei 15-stdg. Kochen von 16 g Isoeugenol mit 27 g Aetznatron (von 30,6%) und 10 g Chloressigsäure (G.). — Schmelzpunkt: 92—94° (G., Krafft, *B.* **28**, 1870). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Acetaldehyd und Vanillinglykolsäure.

1²-Bromopropen(1¹)-yl-Phendiol(3,4)-3-Methyl-4-Aethyläther $C_{12}H_{15}O_2Br = CH_3O.C_6H_3(O.C_2H_5).CH:CBr.CH_3$. *B.* Bei der Destillation von 1²-Bromopropylol-Phendiol-3-Methyläther-4,1¹-Diäthyläther (Hell, Portmann, *B.* **29**, 677) — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 72°. Kp_{15}: 185—187°. Natriumäthylat erzeugt Propinylphendiol-3-Methyläther-4-Aethyläther (S. 592).

1¹,1²-Dibrompropen(1¹)-yl-Phendiol-3-Methyl-4-Aethyläther $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = CH_3O.C_6H_3(O.C_2H_5)CBr:CBr.CH_3$. *B.* Aus Propinylphendiol-3-Methyl-4-Aethyläther (S. 592) und Brom + Aether (H., P., *B.* **29**, 680). — Blättchen oder Tafeln aus Ligroïn.

* **Nitrosite des Safrols** $C_{10}H_{10}O_5N_2$ (*S. 980, Z. 19 v. u.*). a) * ***α-Derivat*** (*S. 980*). *Darst.* Durch Eintröpfeln von verdünnter Schwefelsäure in ein Gemisch von Safrol (S. 588), gelöst in Ligroïn, und $NaNO_2$, gelöst in Wasser (Angeli, Rimini, *G.* **25** II, 200).

b) * ***β-Derivat, 1³-Nitropiperylacetoxim*** $CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.C(:N.OH).CH_2.NO_2$ (*S. 980*). Beim Kochen mit Schwefelsäure (von 25%) entsteht 1³-Nitropiperylaceton (Hptw. Bd. III, S. 144) (A., R.).

3. * Phenole $C_{10}H_{12}O_2$ (*S. 981*).

1) * ***Tetrahydronaphtendiol(2,3), Tetrahydronaphtylenglykol***

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH.OH\\ \vdots\\ CH_2.CH.OH\end{matrix}$ (*S. 981*). *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 5 g Tetrahydronaphtylenoxyd (s. u.) mit 32 g verdünnter Essigsäure (1:15) auf 100° (Bamberger, Lodter, *A.* **288**, 95; vgl. *B.* **26**, 1834). Entsteht auch aus Tetrahydronaphtylenoxyd mit Wasser bei 120°, bei 24-stdg. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:3), wie auch beim Kochen mit verdünnter Kalilauge (B., L.). Entsteht neben wenig Naphtalin und β-Naphtol bei 18-stdg. Kochen von 1 g Tetrahydronaphtylenchlorhydrin (S. 499) mit 1 g KOH und 200 g Wasser (B., L.). Entsteht neben Tetrahydronaphtylenoxyd und wenig Naphtalin beim Kochen von Dihydronaphtalindibromid $C_{10}H_{10}Br_2$ (S. 96) mit Pottasche-Lösung (B., L.). — Blättchen oder Tafeln aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Chloroform, warmem Wasser und heissem Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. {Chromsäuregemisch erzeugt o-Phenylendiessigsäure $C_{10}H_{10}O_4$}, Homophtalsäure und Phtalsäure.

* **Tetrahydronaphtylenoxyd** $C_{10}H_{10}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH\\ \vdots\\ CH_2.CH\end{matrix}>O$ (*S. 981, Z. 9 v. o.*). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 4,7 g KOH, gelöst in Alkohol von 96%, in die Lösung von 10 g Tetrahydronaphtylenchlorhydrin (S. 499) in Alkohol (B., L., *A.* **288**, 89). Entsteht neben Tetrahydronaphtendiol(2,3) (s. o.) beim Kochen von Dihydronaphtalindibromid mit Pottasche. Bei 3-stdg. Erhitzen von 3 g Tetrahydronaphtylenchlorhydrin mit 3 g KOH und 6 g Wasser auf 100°. Entsteht auch in geringen Mengen neben Tetrahydronaphtylenchlorhydrin bei der Oxydation von Dihydronaphtalin mit HClO (B., L.). — Monokline und trikline (Haushofer, *A.* **288**, 90) Tafeln aus Wasser. Leicht löslich in Aether und kochendem Ligroïn. Giftig. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Tetrahydronaphtendiol(2,3). Zerfällt mit alkoholischer Kalilauge, wie auch mit $ZnCl_2$ bei 180° in H_2O und Naphtalin. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor entsteht Tetrahydronaphtalin. Beim Kochen von 1 g mit 20 g Salpetersäure (D: 1,4) und 20 g Wasser entstehen Nädelchen vom Schmelzp.: 57—58° (flüchtig mit Wasserdämpfen)

und eine in Nadeln (Schmelzpunkt: 226°) krystallisirende, mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure. Addirt Aethylolamin zu Oxäthylaminotetrahydro-β-Naphtol, welches durch Schwefelsäure von 60% bei 150—160° in Naphtalanmorpholin (S. 501) übergeht (KNORR, *A.* **307**, 171).

Diacetat des Tetrahydronaphtendiols $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_{10}O_2(C_2H_3O)_2$. Monokline (HAUSHOFER, *A.* **288**, 98) Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 109,5—110° (B., L.).

Bis-Carbanilsäureester $C_{24}H_{22}O_4N_2 = C_{10}H_{10}O_2(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von 0,7 g Tetrahydronaphtylendiol mit 1 g Phenylcarbonimid (B., L., *A.* **288**, 99). — Pulver oder seideglänzende Nadeln aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzp.: 148—150°. Spielend leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol und Benzol. Mit trockenem HCl-Gas entsteht bei 155° Tetrahydronaphtylenchlorhydrin (S. 499).

Bromtetrahydronaphtendiol $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2-CH.OH\\ \vdots\\ CHBr.CH.OH\end{matrix}$ (?) *B.* Entsteht neben Naphtalin und einer Verbindung vom Schmelzp.: 144—147° beim Eintragen unter Kühlung von 2,8 g Brom, gelöst in Chloroform, in die Lösung von 2,55 g Dihydro-β-Naphtol in Chloroform und darauffolgender Behandlung des Reactionsproductes mit kochendem Wasser (B., L., *A.* **288**, 103). — Blätter aus Chloroform. Schmelzp.: 158,5°. Schwer löslich in kaltem Aether und Benzol, leicht in warmem, fast unlöslich in Ligroïn.

2) ****Tetrahydronaphtendiol(1,3)*** $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2-CH.OH\\ \vdots\\ CH(OH).CH_2\end{matrix}$ (*S. 981*). *B.* Entsteht neben Dihydroisocumarincarbonsäure beim Eintröpfeln einer Lösung von 28 g $KMnO_4$ und 2,5 g Soda in 875 g Wasser zu mit 2 L. Wasser versetztem (10 g) Dihydro-β-Naphtol (B., L., *A.* **288**, 107; vgl. *B.* **26**, 1840). Entstand einmal aus Tetrahydronaphtylenoxyd (S. 591) und alkoholischer Kalilauge (B., L.). — Nadeln aus Ligroïn. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht Naphtalin.

4. 1-Phenylcyclohexandiol(3,5), s-Phenylhexahydroresorcin $C_{12}H_{16}O_2 = CH_2{<}\begin{matrix}CH(OH).CH_2\\ CH(OH).CH_2\end{matrix}{>}CH.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in die Lösung von 10 g 1-Phenylcyclohexandion(3,5) (Hptw. Bd. III, S. 279) in 250 g absolutem Alkohol (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 167). — Blätter aus Wasser. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 130°, bei 66—66,5° schmelzendes Dihydrobiphenyl(?).

Dα. Phenole $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Aethinylphendiol, Dioxyphenylacetylen $C_8H_6O_2 = (HO)_2C_6H_3.C{:}CH$.

Methylenäther $C_9H_6O_2 = CH_2{:}O_2{:}C_6H_3.C{:}CH$. *B.* Durch Kochen von Methylenätherdioxyphenylpropiolsäure mit 3—4 Thln. Anilin (BAUDE, REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 618). — Gelbes Oel von piperonalähnlichem Geruch. Giebt mit ammoniakalischem Kupferchlorür und Silbernitrat Niederschläge, welche sich bei höherer Temperatur sehr heftig zersetzen.

2. Propinylphendiol(3,4) $C_9H_8O_2 = (OH)_2.C_6H_3.C{:}C.CH_3$.

3-Methyl-4-Aethyläther $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3O)(C_2H_5O)C_6H_3.C{:}C.CH_3$. *B.* Aus dem 1²-Bromopropen(1¹)-yl-Phendiol-3-Methyl-4-Aethyläther (S. 591) und Natriumäthylat (HELL, PORTMANN, *B.* **29**, 679). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroïn. Addirt 2 At. Brom.

3. Phenole $C_{12}H_{14}O_2$.

Anhydrid, Tetrahydrobiphenylenoxyd $C_{12}H_{12}O$ *s. S. 602.*

E. *Phenole $C_nH_{2n-12}O_2$ (*S. 981—986*).

***Phenole** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$, **Dioxynaphtaline** (*S. 981—986*). Durch Erhitzen von Dioxynaphtalinen mit einem Gemenge von Schwefel und Schwefelnatrium auf 250° entstehen graue bis schwarze schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (BAYER & Co., D.R.P. 101541; *C.* 1899 I, 1091).

1) ***1,2-Dioxynaphtalin**, *α,β-Hydronaphtochinon*, *Naphtendiol(1,2)* (*S. 981—982*). *Darst.* Aus β-Naphtochinon mit schwefliger Säure: PAUL, *Z. Ang.* 1897, 24. Darstellung im Grossen vom α-Nitroso-β-Naphtol aus: P., *Z. Ang.* **1897**, 47. — Das Dinatriumsalz liefert beim Erhitzen mit CO_2 β-Hydronaphtochinoncarbonsäure (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 57). Ueber Farbstoffe aus 1,2-Dioxynaphtalin und Nitrosodialkylanilinsulfonsäuren bezw. Nitrosomonobenzylanilinsulfonsäure vgl.: BAYER & Co., D.R.P. 59034, 62174; *Frdl.* **III**, 371, 372. Ueber blaue Oxazinfarbstoffe aus 1,2-Dioxynaphtalin bezw. dessen Sulfonsäuren und Nitroso- bezw. Amino-m-Oxydialkylanilinen vgl.: B. & C., D.R.P. 77120, 80744; *Frdl.* **III**, 394; **IV**, 485. Verwendung zur Darstellung von Indophenolen und Thiazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 96690; *C.* 1898 II, 318. Condensation mit Tetralkyldiaminobenzophenonen: B. A.- u. S., D.R.P. 59868; *Frdl.* III, 147. 1,2-Dioxynaphtalin giebt mit Diazoverbindungen beizenfärbende Azofarbstoffe (WITT, D.R.P. 49979; *Frdl.* **II**, 333).

4,6-Dibrom-1,2-Dioxynaphtalin $C_{10}H_6O_2Br_2 = C_{10}H_4Br_2(OH)_2$. *B.* Aus 4,6-Dibrom-β-Naphtochinon durch schweflige Säure bei 120—130° (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 13). — Nädelchen aus heissem Wasser. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Ziemlich löslich in heissem Wasser. Wird beim Kochen mit Natronlauge oder Eisenchlorid grünviolett gefärbt.

*** 3-Nitro-1,2-Dioxynaphtalin** $C_{10}H_7O_4N = C_{10}H_5(NO_2)(OH)_2$ (*S. 981, Z. 5 v. u.*). *B.* Man schüttelt 3-Nitro-β-Naphtochinon in einer frisch gesättigten SO_2-Lösung und erwärmt vorsichtig auf 100° (ZINCKE, NOACK, *A.* **295**, 12). — Schmelzp.: 152—153° (Z., N.).

Diacetat $C_{14}H_{11}O_6N = C_{10}H_5(NO_2)(O.C_2H_3O)_2$. Orangefarbene Blättchen. Schmelzpunkt: 196—197° (Z., N.).

***Amino-1,2-Dioxynaphtalin** $C_{10}H_9O_2N = C_{10}H_5(NH_2)(OH)_2$ (*S. 982*). a) ***3-Aminoderivat** (*S. 982*). {*Darst.* ..... (GROVES, *Soc.* **45**, 300}; vgl. ZINCKE, NOACK, *A.* **295**, 13). — Die freie Base bildet Nädelchen. Schmelzp.: 164° (Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Aether und Benzol, löslich in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit gelblicher Farbe. Wird von Oxydationsmitteln energisch angegriffen. Durch Einwirkung von Chlor entsteht α-Dichlortriketohydronaphtalin. — Das *Chlorhydrat ist in reinem Zustand recht luftbeständig (Z., N.).

N-Acetylderivat, 3-Acetamino-1,2-Dioxynaphtalin $C_{12}H_{11}O_3N = C_{10}H_5(OH)_2.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Zufügen von 2 Mol.-Gew. verdünnter Natronlauge zur siedenden Suspension des N,O,O-Triacetylderivats (s. u.) in der 20-fachen Menge Wasser, kurzes Kochen bis zur Lösung und sofortiges Fällen mit Essigsäure (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* **31**, 2405). — Grauweisse Krystalle. Zersetzt sich gegen 170°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigsäure. Oxydirt sich leicht.

N,O-Diacetylderivat $C_{14}H_{13}O_4N = C_{10}H_5(OH)(O.CO.CH_3).NH.CO.CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des salzsauren Salzes mit Acetylchlorid auf 100° (Z., N., *A.* **295**, 14). — Krystalle aus heissem Alkohol oder Aceton. Schmelzp.: 195° (Zersetzung). Wird von Alkali mit grüner Farbe unter Abscheidung blauer Flocken gelöst, welche mit Wasser verschwinden.

N,O,O-Triacetylderivat, 3-Acetamino-Hydronaphtochinondiacetat $C_{16}H_{15}O_5N = C_{10}H_5(O.CO.CH_3)_2.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des salzsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium (Z., N., *A.* **295**, 15). — Nadeln (aus heissem Eisessig). Zersetzt sich über 200°. Schwer löslich in Alkohol.

b) ***4-Aminoderivat** (*S. 982*). Oxydirt sich an der Luft rasch zu Oxynaphtochinonimid.

N-Acetylderivat $C_{12}H_{11}O_3N = C_{10}H_8O_2N.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen des Triacetylderivates (s. u.) mit Natronlauge (K., *B.* **27**, 3341). Aus 4-Acetaminonaphtochinon(1,2) und wässeriger, schwefliger Säure (WITT, DEDICHEN, *B.* **29**, 295). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 187° unter Zersetzung.

N,O,O-Triacetylderivat $C_{16}H_{15}O_5N = C_{10}H_6O_2N(C_2H_3O)_3$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 193° (K.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

3,4-Diamino-1,2-Dioxynaphtalin $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_4(NH_2)_2(OH)_2$. *B.* Salzsaures 3-Amino-1,2-Dioxynaphtalin (s. o.) wird in eiskalter, schwach salzsaurer Lösung mit Benzoldiazoniumchloridlösung combinirt, die ausfallende, dunkelrothe Azoverbindung mit $SnCl_2 + HCl$ reducirt (Z., N., *A.* **295**, 23). — Die freie Base ist wenig beständig, oxydirt sich rasch an der Luft und giebt mit salpetriger Säure Azimido-β-naphtochinon. — $C_{10}H_{10}O_2N_2.2HCl + 2H_2O$. Gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

***1,2-Dioxynaphtalinmonosulfonsäuren** $C_{10}H_8O_5S = C_{10}H_5(OH)_2.SO_3H$ (*S. 982*). a) ***6-Sulfonsäure** (*S. 982, Z. 27 v. o.*). *B.* Bei der Reduction von β-Naphtochinon-6-Sulfonsäure mit SO_2 {(WITT, *B.* **24**, 3156}; D.R.P. 50506; *Frdl.* **II**, 273). — *Darst.*: PAUL, *Z. Ang.* **1897**, 50). — Vereinigt sich mit Diazoverbindungen in Gegenwart von Ace-

taten u. s. w. zu beizenfärbenden Baumwollazofarbstoffen (WITT, D.R.P. 49872; *Frdl.* **II**, 332).

b) *4-Sulfonsäure. B.* Durch Einwirkung von Alkalibisulfiten auf β-Naphtochinon (BAYER & Co., D.R.P. 70867; *Frdl.* **III**, 503). — Alkalische Lösungen färben sich an der Luft braun, dann roth, unter Bildung von 2-Oxy-1,4-Naphtochinon. Liefert mit den p-Nitrosoverbindungen secundärer oder tertiärer Arylamine in Gegenwart von Natriumthiosulfat blaue Thiazinfarbstoffe (BAYER & Co., D.R.P. 84232; *Frdl.* **III**, 1013). Die gleichen Farbstoffe entstehen durch Condensation mit den entsprechend alkylirten p-Phenylendiaminthiosulfonsäuren unter Zufügung eines Oxydationsmittels (B. & Co., D.R.P. 87899; *Frdl.* **IV**, 457). — **Natriumsalz.** Nädelchen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — **Kaliumsalz.** Glänzende Prismen aus Wasser.

* **1,2-Dioxynaphtalin-3,6-Disulfonsäure** $C_{10}H_8O_8S_2 = C_{10}H_4(OH)_2(SO_3H)_2$ (*S. 982*). *B.* {Beim Erwärmen des sauren Natriumsalzes der Amino-β-Naphtol-α-disulfonsäure mit Wasser (WITT, *B.* **21**, 3480}; D.R.P. 49857; *Frdl.* **II**, 271).

2) * ***1,3-Dioxynaphtalin, Naphtoresorcin*** (*S. 982*). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 120° von 1 Thl. 4-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(1) mit 30 Thln. Wasser (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1609). Aus 3-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(8) durch Erhitzen mit Wasser auf 180—200° und weiteres Erhitzen mit Mineralsäuren (BAYER & Co., D.R.P. 84990; *Frdl.* **IV**, 229). Durch Erhitzen von 3-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(5) oder 1,3-Dioxynaphtalinsulfonsäure(5) (s. u.) (B. & Co., D.R.P. 87429; *Frdl.* **IV**, 584) oder 1,3-Dioxynaphtalinsulfonsäure(7) (S. 595) oder 1,3-Dioxynaphtalindisulfonsäure(5,7) (S. 595) mit 5%iger Schwefelsäure auf 235° (B. & Co., D.R.P. 90096; *Frdl.* **IV**, 585). Durch Erhitzen der 1,3-Dioxynaphtalin-2-Carbonsäure mit Wasser auf 100° (im Rohr) (METZNER, *A.* **298**, 388). — Blättchen. Schmelzp.: 125° (M.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol und Ligroïn. $FeCl_3$ giebt einen braunen Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge in Essigsäure und o-Toluylsäure (KALLE & Co., D.R.P. 79028; *Frdl.* **IV**, 147). Bei 2½-stdg. Erhitzen mit NH_3 auf 135° entstehen 3-Aminonaphtol(1) und wenig 1,3-Naphtylendiamin. Bei längerem Kochen mit Anilin entsteht 3-Phenylaminonaphtol(1), das in alkalischer Lösung an der Luft in Anilinonaphtochinon übergeht. Mit Phtalsäureanhydrid und P_2O_5 entsteht Naphtofluoresceïn (METZNER).

Diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O.CO.CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 55° (M.); 56° (FR., R.).

2,4-Dichlor-1,3-Dioxynaphtalin $C_{10}H_6O_2Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$. *B.* Aus dem Hydrat des 2,4-Tetrachlor-1,3-Diketotetrahydronaphtalins (Lösung in 5 Thln. Eisessig) durch Reduction mit Zinnchlorür (conc. Lösung) unter Zusatz von etwas conc. Salzsäure (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 182, 193). — Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 138° bis 139°. Sublimirt bei ca. 110°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, viel weniger in Benzin. Giebt mit Phenylhydrazin einen Dioxyazokörper $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_4Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2(O.CO.CH_3)_2$. Concentrisch gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich (Z., E., *A.* **300**, 193).

4-Amino-1,3-Dioxynaphtalin $C_{10}H_9O_2N = NH_2.C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Jod-2-Oxynaphtochinonoxim, gelöst in Alkohol, mit $SnCl_2$ + HCl (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* **28**, 351). Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduction von 2-Amino-1,4-Naphtochinonoxim mit $SnCl_2$ + HCl + Alkohol (KEHRMANN, HERTZ, *B.* **29**, 1419). — $FeCl_3$ erzeugt Oxynaphtochinon. Die freie Base oxydirt sich an der Luft zu Dinaphtoresorufin (Hptw. Bd. IV, S. 476) und in stark alkalischer Lösung zu Oxynaphtochinon. — $C_{10}H_9O_2N.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dasselbe(?) 4-Amino-1,3-Dioxynaphtalin entsteht neben Acetanilid beim Behandeln einer heissen Lösung von 4-Benzolazonaphtendiol(1,3) mit Zinkstaub und Essigsäure (ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 89). — Krystallwarzen, die bei 130° violett werden. Schmilzt bei 162° zu einer blauen Flüssigkeit.

N,O,O-Triacetylderivat, 4-Acetamino-1,3-Dioxynaphtalindiacetat $C_{16}H_{15}O_5N = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5(O.C_2H_3O)_2$. Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 155—156° (K., M.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

1,3-Dioxynaphtalinmonosulfonsäuren $C_{10}H_8O_5S = C_{10}H_5(OH)_2.SO_3H$. a) ***5-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Erhitzen der 3-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(5) mit Wasser auf ca. 200° (BAYER & Co., D.R.P. 85241; *Frdl.* **IV**, 586). — Sehr leicht löslich in Wasser. Die gelben Lösungen der neutralen Salze fluoresciren grün. Durch Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure auf 235° entsteht Naphtoresorcin.

b) ***6-Sulfonsäure.*** *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 4-Amino-2-Oxynaphtalinsulfonsäure(7) (dargestellt aus α-Naphtylamin-3,6-Disulfonsäure mit conc. Kalilauge) mit Wasser auf 120° (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1612). Durch Erhitzen von 3-Amino-1-Oxy-

naphtalinsulfonsäure(6) oder 4-Amino-2-Oxynaphtalinsulfonsäure(7) mit verdünnten Alkalien, Wasser oder verdünnten Säuren (BAYER & Co., D.R.P. 84991; *Frdl.* **IV**, 927). — *Darst.* Durch Verschmelzen von 1,3,6-Naphtalintrisulfonsäure mit Aetznatron bei 250° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 42261, 42270; *Frdl.* I, 400, 401); vgl. dazu: TÄUBER, NORMANN, Naphtalinderivate (Berlin 1896), S. 112. — Die alkalische Lösung des Natriumsalzes fluorescirt smaragdgrün. Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: B. & Co., D.R.P. 63015, 63597, 84991; *Frdl.* **III**, 661, 663; **IV**, 927). — $Ba.\bar{A}_2$. Leicht lösliche Nadeln.

c) ***7-Sulfonsäure.*** *B.* Durch Erhitzen der 1,3-Dioxynaphtalindisulfonsäure(5,7) (s. u.) mit verdünnten Säuren auf 210° (B. & Co., D.R.P. 90878; *Frdl.* **IV**, 1334). — Leicht löslich in Wasser. Die neutralen Salze lösen sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die sauren Salze geben mit $FeCl_3$ schwarzblaue Färbung, mit Chlorkalk braungelbe. Mit Diazobenzol entsteht ein gelber Farbstoff. Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 86100; *Frdl.* **IV**, 928.

1,3-Dioxynaphtalindisulfonsäure(5,7), Gelbsäure $C_{10}H_8O_8S_2 = (OH)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Entsteht neben einer isomeren Säure („Rothsäure") beim Schmelzen von Naphtalintetrasulfonsäure mit NaOH bei 200° (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1613; D.R.P. 79054; *Frdl.* **IV**, 589). Zur Reinigung wird das saure Kaliumsalz dargestellt. Man sulfirt 2-Naphtylamindisulfonsäure(4,8) mit rauchender Schwefelsäure bei 80—120°, verschmilzt die erhaltene Naphtylamintrisulfonsäure mit Natron bei 170—180° und erhält so die 3-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(5,7); diese wird nun mit Wasser auf 210—220° erhitzt (BAYER & Co., D.R.P. 89242; *Frdl.* **IV**, 592). — Sehr leicht löslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die neutrale Lösung blau, dann schwarzviolett. Die alkalischen Lösungen fluoresciren grün. Durch Erhitzen mit wasserhaltigen Säuren auf Temperaturen oberhalb 210° entsteht Naphtoresorcin (B. & Co., D.R.P. 90096; *Frdl.* **IV**, 585). Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 78877; *Frdl.* **IV**, 779). — Kaliumsalz. Blättchen oder Prismen. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3) * ***1,4-Dioxynaphtalin, α-Hydronaphtochinon*** (*S. 982—983*). *Darst.* Aus α-Naphtochinon durch $SnCl_2$ und sehr verdünnte Salzsäure (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 32). — Die Alkalisalze liefern mit Kohlensäure unter Druck bei 170° α-Hydronaphtochinoncarbonsäure neben einer Verbindung $C_{22}H_{10}O_6$ (Spl. zu Bd. II, S. 1876). Verwendung zur Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen mit Schwefel, NH_4Cl und Na_2S: VIDAL, D.R.P. 91719; *Frdl.* **IV**, 1049.

Monomethyläther $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(O.CH_3)OH$. *B.* Aus dem Monomethyläther der α-Hydronaphtochinoncarbonsäure durch Erhitzen (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 50). Aus dem Hydronaphtochinon durch CH_3J und Aetzkali in siedendem Holzgeist (R.). — Nadeln aus Wasser mit etwas SO_2. Schmelzp.: 125°. In conc. Schwefelsäuren violettroth löslich. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefällt.

Blauer Farbstoff $C_{22}H_{16}O_4 = C_{10}H_5(O.CH_3).C_{10}H_5.O.CH_3$. *B.* Bei der Oxydation
└── O.O ──┘
des α-Hydronaphtochinonmonomethyläthers durch $FeCl_3$ in Alkohol (R., *J. pr.* [2] **62**, 53). — Blaue, kupferglänzende Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 264,5° (corr.). In den meisten Mitteln schwer löslich. Giebt mit Zinkstaub eine an der Luft sich bläuende Leukoverbindung. Lässt sich wie Indigo färben. Gegen Säuren beständig. Siedende, verdünnte Essigsäure verwandelt in eine farblose Verbindung.

1,4-Dioxynaphtalindimethyläther $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(O.CH_3)_2$. *B.* Neben dem Monomethyläther beim Veräthern des Hydronaphtochinons mit $CH_3J + KOH$ in Holzgeist (R., *J. pr.* [2] **62**, 51). — Monokline Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 85°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In conc. Schwefelsäure rothviolett löslich.

Monoäthyläther $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(OH)(O.C_2H_5)$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 90° (R., *J. pr.* [2] **62**, 52). Schwer löslich in heissem Wasser.

* **1,4-Dioxynaphtalindiacetat** $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O.CO.CH_3)$ (*S. 982*). Schmelzp.: 125° (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 37).

2,3-Dibrom-1,4-Dioxynaphtalin $C_{10}H_6O_2Br_2 = C_{10}H_4Br_2(OH)_2$. *B.* Aus 2,3-Dibromnaphtochinon(1,4) mit Zinkstaub und Eisessig (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **57**, 810). — Nadeln. Schmelzp.: oberhalb 255°.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_4Br_2 = C_{10}H_4Br_2(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 238° (M., H.; M., STREATFIELD, *Soc.* **67**, 909).

2-Amino-1,4-Dioxynaphtalin $C_{10}H_9O_2N = NH_2.C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Aus 2-Amino-1,4-Naphtochinon mit $SnCl_2 + HCl$ (KEHRMANN, *B.* **27**, 3343).

N, O, O-Triacetylderivat $C_{16}H_{15}O_5N = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 259—260° (K.). Fast unlöslich in Alkohol.

5-Amino-1,4-Dioxynaphtalin $C_{10}H_9O_2N = NH_2.C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Durch Reduction von 4-Nitroso-5-Nitronaphtol(1) mit Sn + HCl (GRÄBE, *B.* **32**, 2878). — $C_{10}H_9O_2N.HCl$. Nadeln. Die Lösungen färben sich an der Luft rasch roth und geben mit $FeCl_3$ einen rothschwarzen Niederschlag.

N,O,O-Triacetylderivat $C_{16}H_{15}O_5N = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165° (G., *B.* **32**, 2878).

4) ***1,5-Dioxynaphtalin*** (*S. 983*). *B.* {. . . . (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **20**, 938}; vgl. EWER, PICK, D.R.P. 41934; *Frdl.* **I**, 399). — Ueber Farbstoffe aus 1,5-Dioxynaphtalin und salzsauren Nitrosodialkylanilinen vgl.: Höchster Farbw., D.R.P. 57547; *Frdl.* **III**, 373. Verwendung zum Färben von Haaren: ERDMANN, D.R.P. 51073; *Frdl.* **II**, 499. Verwendung von Reductionsproducten seiner Nitrosoderivate zum Färben und Drucken: HOLLIDEY & Sons, D.R.P. 68809; *Frdl.* **III**, 807.

5) ***1,6-Dioxynaphtalin*** (*S. 983*). *B.* Beim Erhitzen von 1,6-Naphtalindisulfonsäure (S. 102) mit 4—5 Thln. Alkali auf 220—230° (EWER, PICK, D.R.P. 45229; *Frdl.* **II**, 245). — {Kurze Prismen} oder gezähnte Blättchen. Sublimirt in Blättchen. Verwendung von Reductionsproducten seiner Nitrosoderivate zum Färben und Drucken: HOLLIDEY & Sons, D.R.P. 68809; *Frdl.* **III**, 807.

1,6-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4) $C_{10}H_8O_5S = C_{10}H_5(OH)_2.SO_3H$. *B.* Beim Verschmelzen von 1-Naphtylamindisulfonsäure(4,6) (S. 346) mit Alkali bei etwa 200—220° (DAHL & Co., D.R.P. 57114; *Frdl.* **II**, 274, 563). Durch Erhitzen der 1-Chlornaphtalindisulfonsäure(4,6), welche durch Sulfurirung der 1-Chlornaphtalinsulfonsäure(6) (S. 103) entsteht, mit Alkalien auf 200—230° (RUDOLPH, D.R.P. 104902; *C.* **1899** II, 1038). — Schmale Blättchen aus Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser. Giebt bei der Behandlung mit Natriumamalgam 1,6-Dioxynaphtalin (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3034). Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht 6-Aminonaphtol(1)Sulfonsäure(4) (S. 515) (DAHL & Co., D.R.P. 70285; *Frdl.* **III**, 480). — **Neutrales Natriumsalz.** Blättchen aus 95%igem Alkohol.

6) ***1,7-Dioxynaphtalin*** (*S. 983*). *B.* Durch Kochen von 1,7-Dioxynaphtoësäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1876) mit Anilin (FRIEDLÄNDER, ZINBERG, *B.* **29**, 40). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 175° (Z., FR.). Leicht löslich in heissem Wasser. Giebt beim Behandeln mit $NaNO_2$ + Essigsäure eine Nitrosoverbindung (röthlicher Niederschlag), welche unverändert in conc. Schwefelsäure mit rothvioletter, in Alkalien mit rother Farbe löslich ist und mit Metallsalzen gebeizte Wolle tiefdunkelbraun, Baumwolle schwarz färbt (BAYER & Co., D.R.P. 53203, 53915; *Frdl.* **II**, 223, 224).

4,8-Diamino-1,7-Dioxynaphtalin $C_{10}H_{10}O_2N_2 = (NH_2)_2C_{10}H_4(OH)_2$. *B.* Man löst 10 Thle. 1,5-Dinitronaphtalin (S. 99) in 200 Thln. H_2SO_4, fügt unterhalb 40° eine Lösung von 5 Thln. Schwefel in 50 Thln. rauchender Schwefelsäure von 45—60% SO_3 hinzu und behandelt den entstehenden blauen Körper mit Zinnchlorür und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, SCHERZER, *C.* **1900** I, 411).

1,7-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4) $C_{10}H_8O_5S = C_{10}H_5(OH)_2.SO_3H$. *B.* Durch Verschmelzen der 1-Oxy-2-Naphtoësäuredisulfonsäure(4,7) (Spl. zu Bd. II, S. 1689) mit Alkalien bei 230—290° (BINDSCHEDLER, D.R.P. 81938; *Frdl.* **IV**, 568). Durch Erhitzen von 1,7-Dioxy-2-Naphtoësulfonsäure(4) (Spl. zu Bd. II, S. 1876) mit verdünnter Natronlauge auf 140—160° (B., D.R.P. 83965; *Frdl.* **IV**, 569). — Krystallinisches Pulver aus Wasser. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Die alkalische Lösung fluorescirt violett. $FeCl_3$ erzeugt in der salzsauren Lösung eine grauschwarze Färbung, Chlorkalk ruft eine blaugrüne, in gelb übergehende Färbung hervor.

7) ***1,8-Dioxynaphtalin*** (*S. 983*). Der durch Einwirkung von $NaNO_2$ + HCl entstehende gelbe, flockige, in Alkalihydroxyden mit intensiver Orangefärbung lösliche Niederschlag (ERDMANN, *A.* **247**, 358) [Nitroso-1,8-Dioxynaphtalin?] färbt mit Metallsalzen gebeizte Wolle tiefdunkelbraun, Baumwolle schwarz (BAYER & Co., D.R.P. 51478; *Frdl.* II, 222). Aus dem durch Verschmelzen von 1,8-Dioxynaphtalin mit Schwefel und Schwefelalkali entstehenden schwarzen Farbstoff (B. & Co., D.R.P. 101541; *C.* **1899** I, 1091) gewinnt man durch Auslaugen mit heissem Wasser einen blauen Baumwollfarbstoff (B. & Co., D.R.P. 113333; *C.* **1900** II, 704). Verwendung der Amino-1,8-Dioxynaphtalinsulfonsäuren zur Darstellung schwefelhaltiger violetter Baumwollfarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 113335; *C.* **1900** II, 656). Verwendung des 1,8-Dioxynaphtalins zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D.R.P. 70659; *Frdl.* **III**, 584; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 51559, 52140, 52958, 53499; *Frdl.* **II**, 335, 336, 394, 395.

1,8-Dioxynaphtalinmonosulfonsäuren $C_{10}H_8O_5S = C_{10}H_5(OH)_2.SO_3H$. a) ***1,8-Dioxynaphtalinsulfonsäure(3).*** *B.* Durch Verschmelzen von 1-Naphtol-6,8-Disulfon-

säure (S. 513) mit Alkali bei 170—210° (KALLE & Co., D.R.P. 82422; *Frdl.* **IV**, 551). Durch Erhitzen von 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(4,6) (S. 518) mit Wasser auf 200° (CASSELLA & Co., D.R.P. 108848; *C.* **1900 I**, 1214).

b) ***1,8-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4), Dioxynaphtalinsulfonsäure S.*** *B.* Aus 1-Naphtylamindisulfonsäure(4,8) (S. 346) oder 1-Naphtol-4,8-Disulfonsäure (S. 512) und conc. Natronlauge bei 250° (B. & Co., D.R.P. 54116, 67829, 71836; *Frdl.* **II**, 315; **III**, 447, 449). Aus 1-Naphtylamindisulfonsäure(5,8) und 60%iger Natronlauge bei 250° (B. & Co., D.R.P. 77285; *Frdl.* **IV**, 548). Aus 1-Naphtol-5,8-Disulfonsäure oder deren Sultonsulfonsäure (S. 512) und Alkalien bei 170° (B. & Co., D.R.P. 80667; *Frdl.* **IV**, 549). Aus 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(4) und Alkalien (B. & Co., D.R.P. 75055; *Frdl.* **III**, 452; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 80234; *Frdl.* **IV**, 762). Aus 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(5) und Alkalien bei 200° (B. & Co., D.R.P. 80315; *Frdl.* **IV**, 549). Aus derselben Säure durch wässerige, schweflige Säure und darauffolgende Behandlung mit Alkalien (B. & Co., D.R.P. 109102; *C.* **1900 II**, 359). Aus 1,8-Diaminonaphtalinsulfonsäure(4) (Spl. zu Bd. IV, S. 925) und Kalkmilch bei 220—240° (CASSELLA & Co., D.R.P. 75962; *Frdl.* **IV**, 548). — Krystallaggregate. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° entsteht 1,8-Dioxynaphtalin. Vielfach verwendet für Azofarbstoffe; vgl. z. B.: B. & Co., D.R.P. 54116, 57166, 61707; *Frdl.* **II**, 315; **III**, 575, 660. Ueber Alkylderivate vgl.: B. & Co., D.R.P. 73741, 78937; *Frdl.* **III**, 471; **IV**, 929. — Salze. $Na.C_{10}H_7O_5S$. Blättchen. — $Na_2.C_{10}H_6O_5S + 2H_2O$. Durchsichtige Blätter. — $Ba(C_{10}H_7O_5S)_2$. Sehr dünne Nädelchen. Leicht löslich in heissem Wasser. — $Ba.C_{10}H_6O_5S + 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische, röthliche Krystalle. — Die tertiären Salze sind leicht löslich und nicht krystallisationsfähig.

1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäuren** $C_{10}H_8O_8S_2 = C_{10}H_4(OH)_2(SO_3H)_2$ (*S. 983*). a) ****1,8-Dioxynaphtalin-2,4-Disulfonsäure (*S. 983*). {*B.* .... 1,8-naphtsultam-2,4-disulfonsaurem Natrium .... (DRESSEL, KOTHE, ...}; D.R.P. 81282; *Frdl.* **IV**, 558). Durch Erhitzen von 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(2,4) mit verdünnter Natronlauge unter Druck (BAYER & Co., D.R.P. 80668; *Frdl.* **IV**, 562). — Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Fluorescirt in alkalischer Lösung grünblau. Giebt in saurer Lösung mit Chromaten einen intensiv schwarzen Farbstoff. Vielfach vorgeschlagen zur Verwendung für Azofarbstoffe; vgl. z. B.: B. & Co., D.R.P. 57021, 77169; *Frdl.* **III**, 571, 1007.

b) ***1,8-Dioxynaphtalin-3,6-Disulfosäure (Chromotropsäure).*** *B.* Aus Naphsulton-3,6-Disulfonsäure oder α-Naphtol-3,6,8-Trisulfonsäure (S. 513) durch Erhitzen mit Aetzalkalien auf 170—220° (Höchster Farbw., D.R.P. 67563; *Frdl.* **III**, 460). Aus 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6) und verdünnter Natronlauge bei 280° (BAYER & Co., D.R.P. 68721; *Frdl.* **III**, 464). Aus 1,8-Diaminonaphtalindisulfonsäure(3,6) und verdünntem Alkali bei 260—280° (B. & Co, D.R.P. 69170; *Frdl.* **III**, 465) oder verdünnten Säuren bei 150—160° (CASSELLA & Co., D.R.P. 75153; *Frdl.* **III**, 466). — Nadeln oder Blättchen mit 2 Mol. H_2O. Leicht löslich in Wasser. Die alkalischen Lösungen fluoresciren stark violettblau. $FeCl_3$ färbt die neutrale Lösung grasgrün, Chlorkalk orangeroth. Durch Erhitzen mit Alkalien oberhalb 275° entsteht 1,3,8-Trioxynaphtalinsulfonsäure(6) (S. 627) (B. & Co., D.R.P. 78604; *Frdl.* **IV**, 604). Verwendung zum directen Färben von Wolle durch Oxydation auf der Faser: Höchster Farbw., D.R.P. 77552; *Frdl.* **IV**, 1065. Die Azoderivate dieser Säure, z. B. die Benzolazochromotropsäure, sind Orthooxyazofarbstoffe (HANTOWER, TÄUBER, *B.* **31**, 2156). Vielfach verwendet für Azofarbstoffe; vgl. z. B.: Höchster Farbw., D.R.P. 69095, 75738; *Frdl.* **III**, 588; **IV**, 742. Bildung von Azofarbstoffen der Cromotopsäure aus solchen der 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6): CASSELLA & Co., D.R.P. 70345; *Frdl.* **III**, 602. Ueber Alkylderivate der Chromotropsäure vgl.: B. & Co., D.R.P. 73251, 73741; *Frdl.* **III**, 470, 761. — $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Blättchen. Reagirt sauer und zersetzt Soda unter CO_2-Entwickelung und Bildung des Natrium-Baryumsalzes $C_{10}H_4(OH)(ONa)(SO_3)_2Ba + 3H_2O$ (gelblichweisse Nädelchen).

c) ***1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäure(x,x) G.*** *B.* Man sulfurirt 1,8-Dioxynaphtalin mit conc. Schwefelsäure bei 50°, verwandelt die entstandenen Sulfonsäuren in Baryumsalze und trennt letztere in ein in heissem Wasser wenig lösliches (Salz der Monosulfonsäure) und ein in heissem Wasser leicht lösliches, beim Erkalten krystallisirendes Salz (Salz der Disulfonsäure) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 79029; *Frdl.* **IV**, 759). — Verwendung für Azofarbstoffe: B. A.- u. S.

d) ***1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäure(x,x) R.*** *B.* Ist in den Mutterlaugen von der Darstellung der 1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäure G (s. o. sub c) enthalten. — Verwendung als Azocomponente: B. A.- u. S., D.R.P. 79030; *Frdl.* **IV**, 761.

2-Amino-1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäure(3,6), Aminochromotropsäure $C_{10}H_9O_8NS_2 = NH_2.C_{10}H_3(OH)_2(SO_3H)_2$. Zur Constitution siehe: HANTOWER, TÄUBER, *B.* **31**, 2158. — *B.* Durch Reduction der Benzolazochromotropsäure mit $SnCl_2$ + HCl

(Höchster Farbw., D.R.P. 77552; *Frdl.* **IV**, 1067). — Wird von Salpetersäure zu 8-Oxy-β-Naphtochinondisulfonsäure(3,6) oxydirt.

8) *Die im Hptw. unter dieser Nummer als ****1,8(?)-Dioxynaphtalin*** *aufgeführte Verbindung ist kein Dioxynaphtalin, da das „1,8-Naphtochinon", aus welchem sie durch Reduction erhältlich ist, als ββ-Dinaphtylchinon erkannt worden ist; vgl. Spl. zu Bd. III. S. 397.*

9) ****2,3-Dioxynaphtalin*** (*S. 984*). *B.* {. . . . (Friedländer, v. Zakrzewski . . . .)} oder mit Aetznatron auf 300—320° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 57525; *Frdl.* **III**, 494). Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 2-Naphtol-3,6-Disulfonsäure mit NaOH und Kochen des Productes mit Mineralsäuren (B. A.- u. S.). Durch Erhitzen von 2,3-dioxynaphtalin-6-sulfonsaurem (s. u.) Natrium auf 230—240° (B. A.- u. S.). Durch Erhitzen von Aminonaphtolsulfonsäure R mit 30%iger Schwefelsäure auf 170—180° (Höchster Farbw., D.R.P. 73076; *Frdl.* **III**, 496). — Schmelzp.: 160—161°. Condensation mit Tetralkyldiaminobenzophenonen: B. A.- u. S., D.R.P. 59868; *Frdl.* **III**, 147). Verwendung als Azocomponente: Höchster Farbw., D.R.P. 86937; *Frdl.* **IV**, 689; B. A.- u. S., D.R.P. 62947; *Frdl.* **III**, 644; Bayer & Co., D.R.P. 99468; *C.* **1899** I, 156.

* **2,3-Dioxynaphtalin-6-Sulfonsäure** $C_{10}H_8O_5S = C_{10}H_5(OH)_2.SO_3H$ (*S. 984*). Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. der Säure auf ca. 3 Mol.-Gew. p-Nitrosoverbindungen tertiärer oder secundärer aromatischer Amine entstehen grüne Oxazinfarbstoffe (Levinstein Chem. Works, D.R.P. 97875; *C.* **1898** II, 692). Verwendung für Azofarbstoffe: Bayer & Co., D.R.P. 82774; *Frdl.* **IV**, 779; Höchster Farbw., D.R.P. 86937; *Frdl.* **IV**, 689.

10) ****2,6-Dioxynaphtalin*** (*S. 984*). Nitrosirung: Bayer & Co., D.R.P. 55126, 59268; *Frdl.* **II**, 223; **III**, 806. Verwendung zur Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen mit Schwefel, NH_4Cl und Na_2S: Vidal, D.R.P. 91719; *Frdl.* **IV**, 1049.

2,6-Dioxynaphtalin-4-Sulfonsäure $C_{10}H_8O_5S = C_{10}H_5(OH)_2.SO_3H$. *B.* Durch Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat auf 2,6-Dioxynaphtalin bei niederer Temperatur (Bayer & Co., D.R.P. 72222; *Frdl.* **III**, 493). — Nadeln. Spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Sulfogruppe ab. Geht beim Erhitzen mit NH_3 auf 200° in 2,6-Diaminonaphtalin-4-Sulfonsäure über. — Natriumsalz. Nadeln.

11) ****2,7-Dioxynaphtalin*** (*S. 984—985*). Verwendung zur Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen mit Schwefel, NH_4Cl und Na_2S: Vidal, D.R.P. 91719; *Frdl.* **IV**, 1049. 2,7-Dioxynaphtalin giebt mit aromatischen Aminen, unter Zusatz der Chlorhydrate der Basen erhitzt, substituirte Naphtylendiamine: $C_{10}H_6(OH)_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{10}H_6(NH.C_6H_5)_2 + 2H_2O$ (Annaheim, *B.* **20**, 1371; D.R.P. 40886; *Frdl.* **I**, 278). Condensation mit Tetraalkyldiaminobenzophenonen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 59868; *Frdl.* **III**, 147). Verwendung von Reductionsproducten seiner Nitrosoderivate zum Färben und Drucken: Hollidey & Sons, D.R.P. 68809; *Frdl.* **III**, 807. Verwendung des 2,7-Dioxynaphtalins als Azocomponente: Höchster Farbw., D.R.P. 86937; *Frdl.* **IV**, 689; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 83312; *Frdl.* **IV**, 805.

Dimethylaminomethyläther $C_{13}H_{15}O_2N = HO.C_{10}H_6.O.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2,7-Dioxynaphtalin, Dimethylamin und Formaldehyd in verdünntem Alkohol (Bayer & Co., D.R.P. 89979; *Frdl.* **IV**, 99). — Krystalle aus Alkohol. Schmilzt gegen 160°. Löslich in Säuren und Alkalien.

* **1-Nitroso-2,7-Dioxynaphtalin** $C_{10}H_7O_3N = C_{10}H_5(NO)(OH)_2$ (*S. 985*). Lösung in kohlensauren Alkalien roth, in conc. Schwefelsäure grün. Färbt mit Eisen gebeizte Wolle hellgrün (Leonhardt & Co., D.R.P. 55204, 58611; *Frdl.* **II**, 225; **III**, 806). Liefert mit Hydroxylamin 7-Oxy-β-Naphtochinondioxim (Nietzki, Knapp, *B.* **30**, 1119).

S. 985, Z. 13 v. o. statt: „Dioxynaphtochinon" lies: „2,7-Dioxynaphtalin".

Triacetylderivat des 1-Amino-2,7-Dioxynaphtalins $C_{16}H_{15}O_5N = C_{10}H_6O_2N(CO.CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-2,7-Dioxynaphtalin (Hptw. Bd. II, S. 985) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (N., K., *B.* **30**, 1123). — Schmelzp.: 183°.

Tetracetylderivat des 1-Amino-2,7-Dioxynaphtalins $C_{18}H_{17}O_6N = C_{10}H_5O_2N(CO.CH_3)_4$. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Amino-2,7-Dioxynaphtalin oder dessen Triacetylverbindung mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (N., K., *B.* **30**, 1123). — Schmelzpunkt: 135°.

1,8-Diamino-2,7-Dioxynaphtalin $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_4(NH_2)_2(OH)_2$. *B.* Aus primären Disazoderivaten des 2,7-Dioxynaphtalins durch Reductionsmittel (Cassella & Co., D.R.P. 108166; *C.* **1900** I, 1116). — Färbt Wolle mit Hülfe von Chrombeizen intensiv schwarz. — Sulfat. Gelblichweisse Nadeln. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe.

2,7-Dioxynaphtalindisulfonsäure(3,6) $C_{10}H_8O_8S_2 = C_{10}H_4(OH)_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2,7-Dioxynaphtalin mit Schwefelsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 75142;

Frdl. III, 492). — Sehr leicht löslich in Wasser. Das Natriumsalz ist in Wasser mässig löslich; seine Lösungen fluoresciren schwach blau und färben sich an der Luft dunkelblau. $FeCl_3$ färbt dunkelblau.

1-Amino-2,7-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4) $C_{10}H_9O_5NS = C_{10}H_4(OH)_2(NH_2).SO_3H$. *B.* Man versetzt frisch bereitetes 1-Nitroso-2,7-Dioxynaphtalin (S. 598) (dargestellt aus 80 g 2,7-Dioxynaphtalin) mit 400 ccm Wasser, löst in 200 g Natriumbisulfitlösung (von 40° Bé.) + 20 g NaOH, filtrirt, versetzt mit 200 g Salzsäure (von 20° Bé.), erwärmt auf 45° und lässt 12 Stunden stehen (Böninger, *B.* **27**, 3050). — Plättchen aus Wasser. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Mit salpetriger Säure entsteht 7-Oxy-1,2-Naphtochinonsulfonsäure(4). — $Na.C_{10}H_8O_5NS + 3H_2O$. Prismen. Löslich in 3 Thln. heissem Wasser.

Derivate von Dioxynaphtalinen mit unbekannter Hydroxylstellung.

Dinaphtyläther eines Oxythionaphtols $C_{10}H_7.O.C_{10}H_6.S.C_{10}H_7$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 870, Z. 3 v. u. bis S. 871, Z. 11 v. o.*

1, x-Dioxynaphtalin-x-Sulfonsäure. *B.* Aus 1-Naphtolsulfonsäure(5) (S. 511) durch folgeweise Sulfurirung und Kalischmelze (Bayer & Co., D.R.P. 68344; *Frdl.* III, 667). Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: B. & Co.

x, 2-Dioxynaphtalinsulfonsäure G. *B.* Durch Verschmelzen von β-Naphtoldisulfonsäure G (S. 534) mit Alkali, vgl.: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 62964; *Frdl.* III, 497. — Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht eine Aminonaphtolsulfonsäure.

1, 8-Dinitroso-x, x-Dioxynaphtalindisulfonsäure(3, 6). *B.* Aus 1,8-Dinitronaphtalindisulfonsäure(3,6) (S. 105) durch wässerige Aetzalkalien [eventuell neben der 4-Nitroso-5-Nitronaphtol(1)-Disulfonsäure(2,7) (S. 514), fast ausschliesslich in conc. Lösung] (Kalle & Co., D.R.P. 111063; *C.* **1900** II, 511). — Beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Auflösung fällt das in metallglänzenden Nädelchen krystallisirende Trinatriumsalz aus.

7-Amino-1,3-Dioxynaphtalinsulfonsäure(6) oder 7-Amino-1,6-Dioxynaphtalinsulfonsäure(3) $C_{10}H_9O_5NS = C_{10}H_4(NH_2)(OH)_2.SO_3H$. *B.* Beim Verschmelzen von 2-Amino-x-Oxynaphtalindisulfonsäure(xx) (S. 536 sub b) oder von 2-Naphtylamintrisulfonsäure(3,6,8) (S. 348) mit Alkali bei 260—270° (Höchster Farbw., D.R.P. 53023; *Frdl.* II, 283). — Centimeterlange Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. $FeCl_3$ und Chlorkalk färben die Lösungen der neutralen Salze dunkelbraun. Salpetrige Säure erzeugt eine ponceaurothe Diazoverbindung. Die Alkalisalze sind mit blauvioletter Fluorescenz in Wasser leicht löslich.

8-Amino-1,3-Dioxynaphtalinsulfonsäure(6) oder 8-Amino-1,6-Dioxynaphtalinsulfonsäure(3) $C_{10}H_9O_5NS = C_{10}H_4(NH_2)(OH)_2.SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6) (S. 517) mit 30%igem Alkali auf 200° (Bayer & Co., D.R.P. 75097; *Frdl.* III, 474). — Die alkalischen Lösungen fluoresciren blauviolett. $FeCl_3$ und Chlorkalk geben eine dunkelbraune Färbung. — Natriumsalz. Nädelchen.

Dioxythionaphtalin, β-Naphtolsulfid, Dioxydinaphtylsulfid** $C_{20}H_{14}O_2S = (HO.C_{10}H_6)_2S$ (*S. 985—986*). b) ***β-Derivat (*S. 985—986*). *B.* {. . . . (Tassinari, *G.* **17**, 94}; Henriques, *B.* **27**, 2996). Entsteht neben β-Naphtoldisulfid (s. u.) beim Kochen von 2 Mol.-Gew. β-Naphtol mit einer wässerigen Lösung von 3—4 Mol.-Gew. NaOH und überschüssigem Schwefel (Lange, *B.* **21**, 261; H., *B.* **27**, 2998). — Mit rothem Blutlaugensalz + Natronlauge entsteht Dehydrodioxydinaphtylsulfid (s. u.). — $Pb.C_{20}H_{12}O_2S$. Amorpher Niederschlag.

***Diacetylderivat** $C_{24}H_{18}O_4S = (C_2H_3O.O.C_{10}H_6)_2S$ (*S. 986*). Schmelzp.: 193° (H.).

Dehydrodioxydinaphtylsulfid $C_{20}H_{12}O_2S$. *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von β-Dioxydinaphtylsulfid mit rothem Blutlaugensalz (H., *B.* **27**, 2999; vgl. Schiller-Wechsler, D.R.P. 64816; *Frdl.* III, 990). — Hochrothe Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe. Mit Zinkstaub + Eisessig entsteht Isodioxydinaphtylsulfid (s. u.). Das Bis-Phenylhydrazon bildet ziegelrothe Nadeln (H., *B.* **27**, 3000).

c) ***Isodioxydinaphtylsulfid.*** *B.* Beim Kochen von Dehydrodioxydinaphtylsulfid (s. o) mit Eisessig und Zinkstaub (H., *B.* **27**, 3000). — Hellgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit rothem Blutlaugensalz (+ Alkali) entsteht Dehydrodioxydinaphtylsulfid. Geht beim Kochen mit Kalilauge in β-Dioxydinaphtylsulfid (s. o.) über. Mit Vitriolöl entsteht Dinaphtothiophen (Spl. zu Bd. III, S. 768). Liefert ein Acetylderivat vom Schmelzp.: 147—148°. — $Pb.C_{20}H_{12}O_2S$. Gelblicher Niederschlag.

***β-Naphtoldisulfid, Dioxydinaphtyldisulfid** $C_{20}H_{14}O_2S_2 = (HO.C_{10}H_6)_2S_2$ (*S. 986*). *B.* {Entsteht . . . . aus β-Naphtol und SCl_2 oder SBr_2.(O.)}, siehe unten Dithiodioxydinaphtyldisulfid (H., *B.* 27, 2998). Entsteht neben β-Dioxythionaphtalin (s. o.) beim Kochen von β-Naphtol mit Natronlauge und Schwefel (Lange, *B.* **21**, 261; H., *B.* **27**, 2999). —

Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Dithiodioxydinaphtyldisulfid. — $Pb.C_{20}H_{12}O_2S_2$. Orangefarbener Niederschlag.

*Diacetylderivat $C_{24}H_{18}O_4S_2 = (C_2H_3O.O.C_{10}H_6)_2S_2$ (*S. 986*). Schmelzp.: 194° (H.).

Dithiodioxydinaphtyldisulfid $C_{20}H_{14}O_2S_4 = (HO.C_{10}H_6)_2S_4$. *B.* Entsteht neben $C_{20}H_{14}O_2S$ und $C_{20}H_{14}O_2S_2$ (S. 599) beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. SCl_2 + Chloroform in die Lösung von 1 Mol.-Gew. β-Naphtol in 5 Thln. Chloroform (H., *B.* **27**, 2997). Man filtrirt. Im Filtrate bleibt $C_{20}H_{14}O_2S_2$. Dem Niederschlag wird durch kalten CS_2 das Dithiodioxydinaphtyldisulfid entzogen, zurück bleibt $C_{20}H_{14}O_2S$. — Entsteht auch bei längerem Kochen von Dioxydinaphtyldisulfid, gelöst in Kalilauge, mit überschüssigem Schwefel (H.). — Schwefelgelbe Krystalle aus CS_2. Schmelzp.: 141°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, CS_2 und Aether, schwer in Alkohol. — $Pb.C_{20}H_{12}O_2S_4$. Orangefarbener Niederschlag.

Diacetylderivat $C_{24}H_{18}O_4S_4 = C_{20}H_{12}S_4O_2(C_2H_3O)_2$. Nädelchen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 164° (H.).

S. 986, Z. 13 v. u. statt: „$C_{34}H_{22}S_3O_2$" lies: „$C_{34}H_{22}S_3O_4$".

Verbindung $C_{10}H_6S$ (Thionaphtalin). *B.* Beim Aufkochen von 150 g α-Nitronaphtalin (S. 99) mit 30 g Schwefel (HERZFELDER, *Soc.* **67**, 640). Man kocht das Product mit Alkohol aus, dann mit viel Chloroform und fällt die Chloroformlösung durch Alkohol. — Dunkelgrünes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 155°. D: 1,225. Nicht flüchtig. Unlöslich in Alkohol, Aether und Alkalien, löslich in Benzol. Beim Stehen der Lösung in CS_2 mit Brom entsteht Bromthionaphtalin $C_{10}H_5BrS$ (Grün. Amorph).

Seleno-α-Naphtolmethyläther $C_{22}H_{18}O_2Se = (CH_3O.C_{10}H_6)_2Se$. *B.* Aus α-Naphtolmethyläther (S. 503) und $SeOCl_2$ in Aether (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2823). — Hellgelbe, krystallinische Masse aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in $CHCl_3$, weniger in Alkohol.

Seleno-α-Naphtoläthyläther $C_{24}H_{22}O_2Se = (C_2H_5O.C_{10}H_6)_2Se$. *B.* Aus α-Naphtoläthyläther (S. 503) und $SeOCl_2$ in ätherischer Lösung (M., K., *B.* **30**, 2824). — Citronengelbe Nädelchen. Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in $CHCl_3$, weniger in Alkohol.

Seleno-β-Naphtol $C_{20}H_{14}O_2Se = (HO.C_{10}H_6)_2Se$. *B.* Aus β-Naphtol (S. 519) und $SeOCl_2$ (M., K., *B.* **30**, 2825). — Rothglänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 186°.

Seleno-β-Naphtolmethyläther $C_{22}H_{18}O_2Se = (CH_3O.C_{10}H_6)_2Se$. *B.* Aus β-Naphtolmethyläther (S. 520) und $SeOCl_2$ in ätherischer Lösung (M., K., *B.* **30**, 2823). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Benzol, weniger in $CHCl_3$ und Alkohol.

Seleno-β-Naphtoläthyläther $C_{24}H_{22}O_2Se = (C_2H_5O.C_{10}H_6)_2Se$. Weisse Nadeln aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 176° (M., K., *B.* **30**, 2824).

2. Dioxymethylnaphtalin $C_{11}H_{10}O_2 = CH_3.C_{10}H_5(OH)_2$.

2.7-Dioxynaphtylmethansulfonsäure $C_{11}H_{10}O_5S = (HO)_2C_{10}H_5.CH_2.SO_3H$. *B.* Aus 2,7-Dioxynaphtalin (S. 598) und Formaldehyd in Natriumsulfitlösung (BAYER & Co., D.R.P. 87335; *Frdl.* **IV**, 97). — Natriumsalz. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung blaugrün.

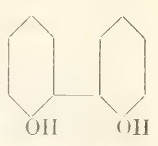
3. Dioxydimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}O_2$.

3-Oxy-1,4-Dimethylnaphtol(2) $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3).CO\\ \vdots \\ C(CH_3).CH.OH\end{matrix}$ s. *S. 536.*

F. *Phenole $C_nH_{2n-14}O_2$ (*S. 986—997*).

4,4'-Diaminobiphenoläther — $(NH_2)(R.O)C_6H_3.C_6H_3(O.R)(NH_2)$ — entstehen aus Hydrazophenoläthern — $R.O.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.O.R$ — durch Umlagerung mittels Salzsäure (vgl.: SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] **18**, 204; STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 211). — Ueber Tetrazofarbstoffe aus diazotirten Diaminobiphenoläthern vgl. z. B.: *Frdl.* **I**, 482, 488—494; **II**, 391—393, 395—400, 402—405; **III**, 652, 653, 661, 665 ff.

1. *Phenole $C_{12}H_{10}O_2 = HO.C_6H_4.C_6H_4.OH$ (*S. 987—991*).



1) ****o-Biphenol, 2,2'-Dioxybiphenyl:*** (*S. 987*). *B.* Durch Schmelzen von Biphenylenoxyd (S. 602) mit Aetzkali bei 200—230°, (wobei man das Oxyd am besten mit 5 Thln. Phenanthren vermischt); ist daher in der Kalischmelze des Rohfluorens aus Theer enthalten (KRÄMER, WEISSGERBER, *B.* **34**, 1662). *Entsteht indessen aus reinem Fluoren beim Schmelzen mit Kali nicht* (K., W.). — Wasserhaltige Blättchen aus Wasser, die bei 73—75° schmelzen und leicht verwittern. Derbe Prismen

vom Schmelzp.: 109° aus Toluol. Kp_{768}: 315°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und kalten, aromatischen Kohlenwasserstoffen. Lässt sich der Sodalösung durch Aether und der Aetherlösung durch Soda entziehen. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung dunkelrothviolett. Geht durch Schmelzen mit $ZnCl_2$ in Biphenylenoxyd über. Giebt mit Benzoldiazoniumsalzen einen in Wasser schwer löslichen rothen Farbstoff, der Wolle gelb färbt. Mit Phtalsäureanhydrid + $ZnCl_2$ entsteht ein in Alkalien mit blauvioletter Farbe lösliches Phtaleïn.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3.O.C_6H_4.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Man giebt zu 25 g o-Jodanisol (S. 374), gelöst in 50—60 ccm Xylol, 3 g Natriumdraht, lässt 12 Stunden stehen und erhitzt dann am Rückflusskühler 7—8 Stunden auf 180—200° (JANNASCH, KÖLITZ, *B.* **31**, 1745). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 155°. Kp: 299,5—301°.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = (CH_3.CO.O.C_6H_4.)_2$. Wasserhelle Krystalle aus Xylol. Schmelzpunkt: 95° (K., W.).

Biphenylenoxyd $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>O$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 991 und Spl. Bd. II, S. 602—603.*

3) ****m-Biphenol, 3,3'-Dioxybiphenyl*** (*S. 987*). ***Dimethyläther** $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 987*). *B.* Aus dianisyldihydrazinsulfonsaurem Kalium (Spl. zu Bd. IV, S. 1277) durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 227). — *Darst.* Dianisyltetrazoniumsulfat (Spl. zu Bd. IV, S. 1552) wird mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure gekocht und das Product mit Wasserdampf destillirt (ST.). — Prismen. Schmelzp.: 35,5°. Kp: 328°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

4,4'-Diamino-3,3'-Dimethoxybiphenyl, o-Dianisidin, Bianisidin $C_{14}H_{16}O_2N_2 = NH_2{}^4.C_6H_3(O^3.CH_3).C_6H_3(O^3.CH_3).NH_2{}^4$. *B.* Man lässt o-Hydrazoanisol (Spl. zu Bd. IV, S. 1505) mit Salzsäure stehen (ST., *J. pr.* [2] **59**, 211). — Farblose Blättchen, die sich violett färben. Schmelzp.: 131,5°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Zur Einwirkung von Formaldehyd vgl.: DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 68920, 72431, 74386, 74642; *Frdl.* **III**, 28—30. Vielfach verwendet für Azofarben, vgl. z. B.: BAYER & Co., D.R.P. 38802; *Frdl.* **I**, 488; Höchster Farbw., D.R.P. 80409; *Frdl.* **IV**, 686. — $C_{14}H_{16}O_2N_2.2HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein schwer lösliches basisches Salz (ST.). — $C_{14}H_{16}O_2N_2.H_2PtCl_6$. Rhombische Prismen. Schwer löslich in Wasser (ST.). — $C_{14}H_{16}O_2N_2.H_2SO_4$. Nadeln aus Wasser. Wasser löst bei 100° 4,7% (ST.). — $C_{14}H_{16}O_2N_2.H_2CrO_4$. Krystallinischer, brauner Niederschlag. Unlöslich in Wasser (ST.). — O x a l a t $C_{14}H_{16}O_2N_2.C_2H_2O_4$. Prismen. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser (ST.).

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_{14}H_{14}O_2N_2(CO.CH_3)_2$. *B.* Dianisidin wird mit Essigsäureanhydrid gekocht (ST., *J. pr.* [2] **59**, 214). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 231°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Chloroform und Eisessig.

Carbonylderivat, Dianisidinharnstoff $C_{15}H_{14}O_3N_2 = CO\!<\!\begin{matrix} NH.C_6H_3(O.CH_3) \\ \vdots \\ NH.C_6H_3(O.CH_3) \end{matrix}$. *B.* Aus Dianisidin und Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in Benzollösung (ST., *J. pr.* [2] **59**, 216). — Amorph. Unlöslich in den gebräuchlichen Solventien. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Thiocarbonylderivat, Dianisidinthioharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2S = CS\!<\!\begin{matrix} NH.C_6H_3(O.CH_3) \\ \vdots \\ NH.C_6H_3(O.CH_3) \end{matrix}$. *B.* Dianisidin wird mit CS_2 und Kalilauge gekocht (ST., *J. pr.* [2] **59**, 217). — Amorph und unlöslich.

Dianisidinsenföl $C_{16}H_{12}O_2N_2S_2 = [.C_6H_3(O.CH_3).N:CS]_2$. *B.* Aus o-Dianisidin und Thiophosgen (Spl. Bd. I, S. 456) durch Natronlauge (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 594). — Gelbliche Blättchen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 192—194°.

Cyandianisidin $(C_{14}H_{16}O_2N_2)_2(CN)_2$. *B.* Aus Dianisidin und Cyan in Alkohol (MEVES, *J. pr.* [2] **61**, 473). — Rother, amorpher, schwer löslicher Niederschlag.

4,4'-Diamino-3,3'-Diäthoxybiphenyl, o-Diphenetidin $NH_2.C_6H_3(O.C_2H_5).C_6H_3(O.C_2H_5).NH_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 990, Z. 13 v. u.*

4,4'-Diaminobiphenoxyessigsäure $C_{16}H_{16}O_6N_2 = [(CO_2H.CH_2.O)^3C_6H_3(NH_2)^4]_2{}^1$. *B.* Beim längeren Erhitzen ihres Anhydrids (s. u.) mit Natronlauge (Bad. Anilin- und Sodaf., D.R.P. 55506; *Frdl.* **II**, 457). — Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: B. A.- u. S., D.R.P. 61053; *Frdl.* **III**, 725. — N a t r i u m s a l z. Undeutlich krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge, unlöslich in Alkohol. Wird von warmen Mineralsäuren in das Anhydrid zurückverwandelt.

Anhydrid $C_{16}H_{12}O_4N_2$. *B.* Durch Umlagerung von o-Hydrazophenoxyessigsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1505) mit Salzsäure (B. A.- u. S., D.R.P. 55506; *Frdl.* **II**, 456). — Weisses, krystallinisches Pulver. Schmilzt noch nicht bei 300°. Sehr wenig löslich in Wasser und verdünnten Säuren.

Dinitrodianisidin $C_{14}H_{14}O_6N_4 = C_{14}H_{14}O_2N_2(NO_2)_2$. *B.* Durch directe Nitrirung von o-Dianisidin (S. 601) oder durch Verseifung des Diacetyldinitrodianisidins (s. u.) (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 220). — Nadeln aus Alkohol. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

Diacetyldinitrodianisidin $C_{18}H_{18}O_8N_4 = C_{14}H_{12}O_2N_2(CO.CH_3)_2(NO_2)_2$. *B.* In die Mischung von Diacetyldianisidin (S. 601) mit der doppelten Menge Eisessig wird bei 10° Salpetersäure (D: 1,4) eingetragen (ST., *J. pr.* [2] **59**, 219). — Tafelförmige, gelbe Prismen aus Eisessig. Zersetzt sich bei 220°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

5) ***γ,(p)-Biphenol, 4,4'-Dioxybiphenyl*** (*S. 987—990*). *B.* Durch Destilliren von 4,4'-Dioxybiphenyl-3,3'-Dicarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2022) mit Kalk (BÜLOW, v. REDEN, *B.* **31**, 2577). Beim Erhitzen von p-Bianisol (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure auf 150° (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2849).

Dimethyläther, p-Bianisol $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Wismuthnatrium auf p-Bromanisol (S. 372) bei 150° neben p-Wismuthtrianisyl (Hptw. Bd. IV, S. 1698) (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2849). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Petroleumäther. Sublimirt leicht. Färbt sich beim Uebergiessen mit conc. Salpetersäure dunkelblau. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure p-Diphenol.

***Tetrabrombiphenol** $C_{12}H_6O_2Br_4$ (*S. 988, Z. 25 v. o.*) *ist wahrscheinlich identisch mit Bromhydrorosochinon* (*Hptw. Bd. II, S. 1984*).

***Tetrabrombiphenylchinon** $C_{12}H_4O_2Br_4$ (*S. 988, Z. 32 v. o.*) *ist wahrscheinlich identisch mit Bromrosochinon* (*Hptw. Bd. II, S. 1984*).

7) ***2,5-Dioxybiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Reduction von Phenylbenzochinon (Spl. zu Bd. III, S. 398) mit Eisessig und Zinkstaub (BORSCHE, *A.* **312**, 221). — Nadeln aus Alkohol von 25%. Schmelzp.: 96—98°.

*Biphenolderivate von unbekannter Constitution (*S. 990—991*). ***o-Diaminobiphenetol, Diphenetidin** $C_{16}H_{20}O_2N_2$ (*S. 990, Z. 13 v. u.*). Constitution:

$$\underset{C_2H_5.O}{NH_2}\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle\underset{O.C_2H_5}{NH_2}.$$ *Vgl. S. 601.*

***Biphenylenoxyd** $C_{12}H_8O = \begin{matrix}C_6H_4\\ \cdot \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>O$ (*S. 991*). *V.* Im Rohfluoren des Theers (KRÄMER, WEISSGERBER, *B.* **34**, 1663). — *B.* Beim Eintragen der durch Diazotiren von salzsaurem 2-Aminodiphenyläther (S. 385) erhaltenen Lösung in bis zum beginnenden Sieden erhitzte Schwefelsäure (von 50%) (GRÄBE, ULLMANN, *B.* **29**, 1876). Beim Durchleiten von Phenyläther (S. 357) durch ein schwach glühendes Rohr (G., U.). Durch Schmelzen von 2,2'-Dioxybiphenyl (S. 600) mit $ZnCl_2$ (K., W.). — Schuppen. Schmelzpunkt: 80—81°. Kp: 287—288°. Durch Reduction mit Natrium in Alkohol entsteht Tetrahydrobiphenylenoxyd (s. u.) (HÖNIGSCHMID, *M.* **22**, 563). Wird von Aetzkali bei 220° bis 223° in 2,2'-Dioxybiphenyl übergeführt. Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ entsteht Phenol (K., W.).

Tetrahydrobiphenylenoxyd $C_{12}H_{12}O$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf die absolut-alkoholische Lösung des Biphenylenoxydes (H., *M.* **22**, 563). — Farbloses, auch bei —16° nicht erstarrendes Oel. Kp: 268—269°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien, unlöslich in Wasser. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine roth gefärbte Lösung, aus der Wasser ein blauviolettes Oel abscheidet. Durch $KMnO_4$ wird Biphenylenoxyd regenerirt. Beim Schmelzen mit KOH entsteht o-Oxybiphenyl (S. 538). — **Pikrat** $C_{12}H_{12}O.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 91°.

4,4'-Diaminobiphenylenoxyd $C_{12}H_{10}ON_2 = NH_2.C_6H_3\underset{\diagdown O \diagup}{—}C_6H_3.NH_2$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von Benzidin-2,2'-Disulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 968) mit Natronlauge unter 36 Atmosphären Druck (BAYER & Co., D.R.P. 48709; *Frdl.* **II**, 410). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 150—152°. Leicht löslich. Mit salpetriger Säure entsteht eine Tetrazoverbindung, die sich mit Aminen und Phenolen zu direct ziehenden Disazofarb-

stoffen vereinigen lässt (B. & Co., D.R.P. 51570; *Frdl.* **II**, 412). — Chlorhydrat. Leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Sehr wenig löslich in Wasser.

Ueber o-Diaminoditoluylenoxyd vgl.: B. & Co., D.R.P. 50140, 54154; *Frdl.* **II**, 411, 415.

* **Biphenylensulfid** $C_{12}H_8S = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4} > S$ (*S. 991*). *V.* In kleiner Menge im Rohfluoren des Theers (Krämer, Weissgerber, *B.* **34**, 1665).

* **Verbindungen** $C_{12}H_8O_2S$ (*S. 991*). *Die im Hptw. S. 991, Z. 12 v. u. als Biphenylensulfon* $C_{12}H_8SO_2$ *aufgeführte Verbindung hat die Zusammensetzung* $C_{24}H_{18}O_2S = (C_{12}H_9)_2SO_2$ *und ist bereits im Hptw. Bd. II, S. 895, Z. 9 v. u. beschrieben, daher hier zu streichen.*

2. *Phenole $C_{13}H_{12}O_2$ (*S. 991—993*).

1) ****2,2'-Dioxydiphenylmethan*** $CH_2(C_6H_4.OH)_2$ (*S. 991—992*). * **Xanthen** $C_{13}H_{10}O = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>O$ (*S. 991—992*). *B.* Bei der Destillation von Tetraoxyxanthendicarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2099) über Zinkstaub (Möhlau, Kahl, *B.* **31**, 271).

Dichlorxanthen $C_{13}H_8OCl_2$. *B.* Aus Xanthen und SO_2Cl_2 (Peratoner, *G.* **28** I, 237). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 148—149°. Wird durch CrO_3 zu einer chlorhaltigen Verbindung (Schmelzp.: 181°) oxydirt.

Tetramethyldiaminodioxydiphenylmethan $C_{17}H_{22}O_2N_2 = CH_2[C_6H_3(OH).N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Eintragen von 16 ccm Formaldehydlösung (von 40%) in 56 g Dimethyl-m-Aminophenol (S. 394) in 120 ccm Alkohol (Möhlau, Koch, *B.* **27**, 2896; Biehringer, *J. pr.* [2] **54**, 223; vgl. Leonhardt & Co., D.R.P. 58955, 59003, 63081; *Frdl.* **III**, 92, 93, 94; Bayer & Co., D.R.P. 54190; *Frdl.* **II**, 61). Beim Behandeln von Tetramethyltetraminodiphenylmethan $CH_2[C_6H_3(NH_2).N(CH_3)_2]_2$ (Hptw. Bd. IV, S. 1277) mit salpetriger Säure (B., *J. pr.* [2] **54**, 246). — Rosenrothe Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 178° (B.); 180° (L. & Co.). Leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol und heissem Alkohol, sehr wenig in Ligroïn. Vitriolöl erzeugt Leukopyronin (s. u.). — $C_{17}H_{22}O_2N_2.2HCl + H_2O$. Tafeln. — $C_{17}H_{22}O_2N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, der bald in Tafeln übergeht.

Die Tetraalkydiaminodioxydiphenylmethane geben durch Wasserabspaltung Leukopyronine, welche durch Oxydation in rothe Farbstoffe (Pyronine) übergehen. Vgl. auch: Gerber, D.R.P. 60505; *Frdl.* **II**, 64; **III**, 68.

Tetramethyldiaminodiphenylmethanoxyd, Leukopyronin $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_2[C_6H_3N(CH_3)_2]_2O$. *B.* Man trägt allmählich unter Umschütteln 30 g Tetramethyldiaminodioxydiphenylmethan in 150 g englische Schwefelsäure ein und erhitzt 3 Stunden auf 100° (Biehringer, *J. pr.* [2] **54**, 229). Man giesst in Wasser und übersättigt bei 0° mit Natronlauge im Dunklen. — Nadeln und Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 116°. Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Aceton, leicht in Alkohol und Ligroïn. Oxydirt sich äusserst leicht am Licht. Wird von salpetriger Säure, Chloranil u. s. w. zu Pyronin (s. Spl. zu Bd. III, S. 737) oxydirt. — $C_{17}H_{20}ON_2.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

Tetraäthyldiaminodioxydiphenylmethan $C_{21}H_{30}O_2N_2 = CH_2[C_6H_3(OH).N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Man versetzt unter Kühlung ein Gemisch aus 11 g m-Diäthylaminophenol (S. 394) und 3 ccm rauchender Salzsäure und 25 ccm Holzgeist mit 2,5 ccm Formaldehydlösung (von 40%), lässt einige Stunden unter Kühlung stehen und versetzt mit 4,5 g krystallisirtem Natriumacetat, gelöst in 9 ccm Holzgeist (B., *J. pr.* [2] **54**, 226; vgl. Leonhardt & Co., D.R.P. 58955, 63081; *Frdl.* **III**, 92, 93). — Prismen aus kaltem Holzgeist. Schmelzp.: 168° (B.); 165° (L. & Co.). Schwer löslich in heissem Holzgeist. — $C_{21}H_{30}O_2N_2.H_2SO_4$. Dicke Prismen aus Alkohol.

* **o-Diphenylenmethansulfon** $C_{13}H_{10}O_2S = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>SO_2$ (*S. 992*). *B.* Aus Diphenylmethan durch Chlorsulfonsäure (Lapworth, *Soc.* **73**, 408). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig. Giebt durch Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzophenonsulfon (Hptw. Bd. III, S. 192).

3) ****4,4'-Dioxydiphenylmethan*** $CH_2(C_6H_4.OH)_2$ (*S. 992—993*). *B.* Aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan und salpetriger Säure (Eberhardt, Welter, *B.* **27**, 1814; Städel, *A.* **283**, 163). — Einwirkung von Brom: Zincke, *J. pr.* [2] **58**, 444. Ueber die Einwirkung einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure vgl.: Durand, Hugnenin & Co., D.R.P. 73267; *Frdl.* **III**, 83. Verwendung zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe: D., H. & Co., D.R.P. 71377, 74629, 79082; *Frdl.* **III**, 701, 702, 722.

7-Aminoderivat des Dimethyläthers, p p'-Dimethoxybenzhydrylamin $C_{15}H_{17}O_2N = (CH_3O.C_6H_4)_2CH.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Blausäuresesquichlorhydrat auf Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ und Verseifung des Reactionsproductes (BAYER & Co., D.R.P. 103858; *C.* **1899** II, 949). — Farbloses Oel. — Chlorhydrat: Nädelchen. Schmelzp.: 200°.

4) ***3,4-Dioxydiphenylmethan*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(OH)_2$. **3-Methyläther, Benzylguajakol** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH_2.C_6H_3(O.CH_3).OH$. *B.* Aus Guajakol und Benzylchlorid in Gegenwart von Zinkspähnen (DI BOSCOGRANDE, *R. A. L.* [5] **6** II, 306). — Fluorescirendes Oel. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Kp_{733}: 269—270°. $D^{13}{}_{13}$: 1,138.

5) ***2-Methyl-4,4'-Dioxybiphenyl*** $OH.C_6H_4.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Aus m-Methylbenzidin durch Diazotiren und Verkochen (JACOBSON, NANNINGA, *B.* **28**, 2551). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 155—157°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser und Benzol.

Dioxydiphenylmethan-Derivate von unbekannter Hydroxylstellung. **Dinitrodioxydiphenylmethan** $C_{13}H_{10}O_6N_2 = CH_2[C_6H_3(OH).NO_2]_2$. *B.* Aus o-Nitrophenol und Formaldehyd in conc. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 72490; *Frdl.* **III**, 77; vgl. SCHÖPFF, *B.* **27**, 2323). — Gelbe Krystalle aus Xylol. Schmelzp.: ca. 200° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Xylol und Amylalkohol, sonst sehr wenig löslich.

Dinitrodioxydiphenylmethan $C_{13}H_{10}O_6N_2 = CH_2[C_6H_3(OH).NO_2]_2$. *B.* Aus m-Nitrophenol und Formaldehyd in conc. Schwefelsäure (H. F., D.R.P. 73951; *Frdl.* **III**, 78; vgl. SCH., *B.* **27**, 2323). — Schmelzp.: ca. 110°. Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Xylol, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Dinitrodioxydiphenylmethan $C_{13}H_{10}O_6N_2 = CH_2[C_6H_3(OH).NO_2]_2$. *B.* Aus p-Nitrophenol und Formaldehyd in conc. Schwefelsäure (H. F., D.R.P. 73946; *Frdl.* **III**, 77; vgl. SCH., *B.* **27**, 2323). — Schmelzp.: ca. 230° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzol und Xylol, fast unlöslich in Ligroïn, $CHCl_3$ und CS_2, sonst ziemlich leicht löslich.

Dinitrodiäthoxydiphenylmethan $C_{17}H_{18}O_6N_2 = CH_2[C_6H_3(O.C_2H_5).NO_2]_2$. *B.* Aus o-Nitrophenetol und Formaldehyd in conc. Schwefelsäure (H. F., D.R.P. 72490; *Frdl.* **III**, 77). — Schmilzt bei 210—215°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Methylalkohol, ziemlich löslich in Toluol und Xylol.

Dinitrodiäthoxydiphenylmethan $C_{17}H_{18}O_6N_2 = CH_2[C_6H_3(O.C_2H_5)NO_2]_2$. *B.* Aus m-Nitrophenetol und Formaldehyd in conc. Schwefelsäure (H. F., D.R.P. 73951; *Frdl.* **III**, 78). — Schmelzp.: 85—90°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Dinitrodiäthoxydiphenylmethan $C_{17}H_{18}O_6N_2 = CH_2[C_6H_3(O.C_2H_5).NO_2]_2$. *B.* Aus p-Nitrophenetol und Formaldehyd in conc. Schwefelsäure (H.. F., D.R.P. 73946; *Frdl.* **III**, 77). — Schmelzp.: 217—218°. Ziemlich löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol.

Diaminodiäthoxydiphenylmethan $C_{17}H_{22}O_2N_2 = CH_2[C_6H_3(NH_2).O.C_2H_5]_2$. *B.* Aus o-Phenetidin (S. 385) und Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 70402; *Frdl.* **III**, 80). — Chlorhydrat $C_{17}H_{22}O_2N_2.2HCl$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung violett.

3. *Phenole $C_{14}H_{14}O_2$ (*S. 993—995*).

S. 993, Z. 10 v. u. statt: „$C_{20}H_{22}O_2 = C_{14}H_{12}O_2(C_3H_5)_2$" lies: „$C_{24}H_{34}O_2 = C_{14}H_{12}O_2(C_5H_{11})_2$".

S. 994, Z. 9, Z. 18, Z. 23, Z. 29, Z. 39 und Z. 42 v. o. hinter: „Japp, Hooker" schalte ein: „Soc. **45**, *672".*

5) ****p-Diphenyloläthan, 4,4'-Dioxy-α-Diphenyläthan*** $CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2$ (*S. 994—995*). ***Dianisyltrichloräthan** $C_{16}H_{15}O_2Cl_3 = CCl_3.CH(C_6H_4.O.CH_3)_2$ (*S. 995*). Schmelzp.: 89° (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 77).

Diphenetyltrichloräthan $C_{18}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3.CH(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Zur Lösung von 50 g Phenetol (S. 354) und 40 g Chloralhydrat (Spl. Bd. I, S. 474) in 50 ccm Eisessig werden allmählich 100 ccm conc. Schwefelsäure unter Kühlung hinzugefügt (F., F., *A.* **306**, 78). — Säulenförmige Krystalle. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Alkohol.

6) ***2,2'-Dioxybibenzyl*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$. *B.* Entsteht beim Kochen des in salzsaurer Lösung diazotirten o-Diaminobibenzyls (Spl. zu Bd. IV, S. 983) mit Wasser (THIELE, HOLZINGER, *A.* **305**, 99). — Krystallbüschel (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Aetzalkalien mit gelbgrüner Farbe.

7) ***2,2'-Dioxy-α-Diphenyläthan*** $CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2$. **4,4'-Bisdimethylaminoderivat** $C_{18}H_{24}O_2N_2 = CH_3.CH[C_6H_3(OH).N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100°

von m-Dimethylaminophenol (S. 394) mit Salzsäure und Acetaldehyd (Möhlau, Koch, *B.* **27**, 2895). Beim Stehen von 28 g m-Dimethylaminophenol, gelöst in 60 ccm Alkohol, mit 4,6 g Acetaldehyd und 6 ccm rauchender Salzsäure (Biehringer, *J. pr.* [2] **54**, 227). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 167°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in heissem Ligroïn.

4. *Phenole $C_{15}H_{16}O_2$ (*S. 996*).

2) ***4,4'-Dioxydiphenylpropan*** $HO.C_6H_4.C_3H_6.C_6H_4.OH$. Dimethyläther $C_{17}H_{20}O_2$ = $CH_3.O.C_6H_4.C_3H_6.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Bei Einwirkung von Allylchlorid (Hptw. Bd. I, S. 159) auf Anisol (S. 354) in Gegenwart von $AlCl_3$ (Moureu, *Bl.* [3] **19**, 401; *A. ch.* [7] **15**, 131). — Krystalle. Schmelzp.: 68—69°. Giebt durch Oxydation mit Salpetersäure Anissäure (Hptw. Bd. II, S. 1525).

3) ***2,2'-Dioxy-5,5'-Dimethyldiphenylmethan*** $HO.C_6H_3(CH_3).CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$. 4,4'-Diaminoderivat, Diaminodioxyditolylmethan $C_{15}H_{18}O_2N_2$ = $CH_2[C_6H_2(CH_3).(NH_2)(OH)]_2$. *B.* Durch Einwirkung von Formaldehyd auf in verdünnter Salzsäure gelöstes 2-Aminokresol(4) (S. 436) (Leonhardt & Co., D.R.P. 75373; *Frdl.* **III**, 93). — Schmelzp.: ca. 225°. Liefert durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und darauf folgende Oxydation des Anhydroproductes einen Pyronfarbstoff, der sich in Alkohol oder Wasser mit gelbrother, in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löst (L. & Co., D.R.P. 75138; *Frdl.* **III**, 95).

Tetramethyldiaminoditolylmethanoxyd $C_{19}H_{24}ON_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix} C_6H_2(CH_3).N(CH_3)_2 \\ \quad >O \\ C_6H_2(CH_3).N(CH_3)_2 \end{matrix}\right.$. *B.* Durch Erhitzen des Condensationsproductes aus 2-Dimethylaminokresol(4) (S. 437) und Formaldehyd mit conc. Schwefelsäure (L. & Co., D.R.P. 99613; *C.* **1899** I, 400). — Giebt durch Oxydation einen Farbstoff, der tanningebeizte Baumwolle rothviolett färbt.

Diäthyldiaminodioxyditolylmethan $C_{19}H_{26}O_2N_2 = CH_2[C_6H_2(CH_3)(NH.C_2H_5)(OH)]_2$. *B.* Aus 2-Aethylaminokresol(4) (S. 437), Formaldehyd und Natronlauge (L. & Co., D.R.P. 84988; *Frd.* **IV**, 176). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 169°. Löslich in Säuren und Alkalien. Geht durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in ein Pyronderivat über, welches bei der Oxydation mit $FeCl_3$ sich in einen Farbstoff verwandelt, der tanningebeizte Baumwolle roth färbt (L. & Co., D.R.P. 86967; *Frdl.* **IV**, 176).

4) ***4,4'-Dioxy-3,3'-Dimethyldiphenylmethan*** $OH.C_6H_3(CH_3).CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Aus 4,4'-Diamino-o-Ditolylmethan (Hptw. Bd. IV, S. 984) und salpetriger Säure (Eberhardt, Welter, *B.* **27**, 1814). — Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 126°.

7. *Phenole $C_{18}H_{22}O_2$ (*S. 996*).

*S. 996, Z. 29 v. o. statt: „173°“ lies: „170° (Auwers, B. **29**, 1105)“.*

2) ***Dioxydixylyläthan*** $HO.C_6H_2(CH_3)_2.CH_2.CH_2.C_6H_2(CH_3)_2.OH$. Hexabromderivat, Tetramethyltetrabromdioxystilbendibromid $C_{18}H_{16}O_2Br_6$ = $OH.C_6Br_2(CH_3)_2.CHBr.CHBr.C_6Br_2(CH_3)_2.OH$. *B.* Aus Tetrabromdioxytetramethylstilben (S. 606) und Brom (Auwers, Hof, *B.* **29**, 1117). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 179°.

G. *Phenole $C_nH_{2n-16}O_2$ (*S. 997—999*).

2. *Phenole $C_{14}H_{12}O_2$ (*S. 998*).

4) ****p-Dioxystilben, 4,4'-Dioxystilben*** $HO.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OH$ (*S. 998*). Einwirkung von Brom vgl.: Auwers, *B.* **32**, 25.

*Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2$ = $CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 998*). Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht p-Tetramethoxythionessal (Hptw. Bd. III, S. 751).

3,5,3',5'-Tetrachlordioxystilben $C_{14}H_8O_2Cl_4$ = $HO.C_6H_2Cl_2.CH:CH.C_6H_2Cl_2.OH$. *B.* Aus der Verbindung $C_{14}H_6O_2Cl_4$ (S. 606) durch Reduction mit Zinnchlorür (Zincke, *J. pr.* [2] **59**, 236). — Schmelzp.: 239°.

3,5,3',5',7,7'-Hexachlordioxystilben $C_{14}H_6O_2Cl_6$ = $HO.C_6H_2Cl_2.CCl:CCl.C_6H_2Cl_2.OH$. *B.* Durch Reduction der beiden Ketochloride $C_{14}H_5O_2Cl_{13}$, welche aus Diaminotolan (Spl. zu Bd. IV, S. 1016) durch Einwirkung von Chlor in Eisessig entstehen (Z., *J. pr.* [2] **59**, 231). — Schmelzp.: 248°. Bildet eine Diacetylverbindung vom Schmelzpunkt: 180°. Beim Behandeln mit Chlor entsteht eine Verbindung $C_{14}H_6O_2Cl_8$ und eine Verbindung $C_{14}H_4O_2Cl_6$, mit Chlorkalk eine Verbindung $C_{14}H_4O_2Cl_8$ (S. 606).

Verbindung $C_{14}H_6O_2Cl_8 = O:C<\substack{CCl:CH\\CCl:CH}>CH.CCl_2.CCl_2.CH<\substack{CH:CCl\\CH:CCl}>C:O$. *B.* Beim Chloriren des 3,5,3′,5′,7,7′-Hexachlordioxystilbens (S. 605) in heisser Eisessiglösung (Z., *J. pr.* [2] **59**, 231). — Compacte, weisse, kleine Krystalle. Schmelzp.: 222°. Geht beim Erwärmen mit Alkohol oder wässerigem Aceton in die Verbindung $C_{14}H_4O_2Cl_6$ (s. u.), durch Reduction in Hexachlordioxystilben über. Liefert eine Diacetylverbindung vom Schmelzp.: 176—177°.

Verbindung $C_{14}H_4O_2Cl_6 = O:C<\substack{CCl:CH\\CCl:CH}>C:CCl.CCl:C<\substack{CH:CCl\\CH:CCl}>C:O$. *B.* Beim Chloriren des 3,5,3′,5′,7,7′-Hexachlordioxystilbens (S. 605) in heisser Eisessiglösung (Z., *J. pr.* [2] **59**, 231). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 248°. Liefert beim Behandeln mit Salzsäure in essigsaurer Lösung die Verbindung $C_{14}H_6O_2Cl_8$ (s. o.), bei der Reduction Hexachlordioxystilben. Giebt mit Wasser, Methylalkohol oder Essigsäure eine Verbindung $C_{14}H_6O_4Cl_4$ (Tetrachlordioxybenzil, s. Spl. zu Bd. III, S. 295).

Verbindung $C_{14}H_4O_2Cl_8 = OC<\substack{CCl_2.CH\\CCl:CH}>C.CCl:CCl.C<\substack{CH.CCl_2\\CH:CCl}>CO$. *B.* Beim Behandeln des 3,5,3′,5′,7,7′-Hexachlordioxystilbens (S. 605) in essigsaurer Lösung mit Chlorkalk (Z., *J. pr.* [2] **59**, 234). — Schmelzp.: 185°. Macht Jod aus KJ frei, liefert durch Reduction das Hexachlordioxystilben zurück.

Verbindung $C_{14}H_8O_2Cl_6 = OC<\substack{CCl:CH\\CCl:CH}>CH.CHCl.CHCl.CH<\substack{CH:CCl\\CH:CCl}>CO$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Dioxystilben (Z., *J. pr.* [2] **59**, 235). — Weisse Nadeln. Giebt beim Erwärmen mit Alkohol die Verbindung $C_{14}H_6O_2Cl_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{14}H_6O_2Cl_4 = OC<\substack{CCl:CH\\CCl:CH}>C:CH.CH:C<\substack{CH:CCl\\CH:CCl}>CO$. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_{14}H_8O_2Cl_6$ (s. o.) mit Alkohol oder mit Aceton und Wasser oder mit Essigsäureanhydrid (Z., *J. pr.* [2] **59**, 236). — Gleicht äusserlich rothem Phosphor. Verliert bei 300° seine Farbe. Giebt mit Salzsäure die Verbindung $C_{14}H_8O_2Cl_6$ zurück, bei der Reduction mit Zinnchlorür Tetrachlordioxystilben (S. 605) und beim Kochen mit Methyl- und Aethyl-Alkohol farblose, alkalilösliche Verbindungen.

5) ****1,1-Diphenyloläthylen, p,p′-Dioxy-α-Diphenyläthylen*** $(HO.C_6H_4)_2C:CH_2$ (*S. 998*). **Dimethoxydiphenyldichloräthylen** $C_{16}H_{14}O_2Cl_2 = (CH_3.O.C_6H_4)_2C:CCl_2$. *B.* Man kocht Dianisyltrichloräthan (S. 604) mit alkoholischer Kalilauge (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 78). — Prismatische Nadeln aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, schwer in Alkohol.

Diäthoxydiphenyldichloräthylen $C_{18}H_{18}O_2Cl_2 = (C_2H_5O.C_6H_4)_2C:CCl_2$. *B.* Durch Kochen von Diphenetyltrichloräthan (S. 604) mit alkoholischer Kalilauge (F., F., *A.* **306**, 79). — Nadeln aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 106,5°.

6) ***3,4-Dioxystilben*** $(HO)_2C_6H_3.CH:CH.C_6H_5$. **3,4-Dimethoxy-2-Nitrostilben** $C_{16}H_{15}O_4N = (CH_3O)_2(NO_2)C_6H_2.CH:CH.C_6H_5$. *B.* In geringer Menge (neben α-Phenyl-3,4-Dimethoxy-2-Nitrozimmtsäure, (Spl. zu Bd. II, S. 1889) durch Condensation von v-o-Nitrovanillinmethyläther (Spl. zu Bd. III, S. 101) mit phenylessigsaurem Natrium (Hptw. Bd. II, S. 1309) mittels Acetanhydrid (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1817). — Citronengelbe, sechsseitige Blättchen aus 20 Thln. Alkohol. Schmelzp.: 122—123° (corr.). Schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

3a. Phenole $C_{18}H_{20}O_2$.

1) ***4,4′-Dioxy-2,5,2′,5′-Tetramethylstilben*** $C_{18}H_{20}O_2 = HO.C_6H_2(CH_3)_2.CH:CH.C_6H_2(CH_3)_2.OH$. **3,6,3′,6′-Tetrabromderivat** $C_{18}H_{16}O_2Br_4 = HO.C_6Br_2(CH_3)_2.CH:CH.C_6Br_2(CH_3)_2.OH$. *B.* Bei der Zersetzung von 2¹,3,6-Tribrompseudocumenol (S. 450), 2¹-Nitro-3,6-Dibrompseudocumenol (S. 452) und vielen ähnlichen Verbindungen (vgl.: AUWERS, AVERY, *B.* **28**, 2914, 2921; AU., MARWEDEL, SENTER, *B.* **29**, 1108; AU., SHELDON, *A.* **301**, 275; AU., SCHUMANN, *B.* **34**, 4270, 4274, 4281) mit Alkali (vgl.: AU., *B.* **34**, 4258). Bei 2-stdg. Erwärmen auf 100° von Piperidodibrompseudocumenol (Hptw. Bd. IV, S. 20) (AU., M., *B.* **28**, 2908). Bei wiederholtem Umkrystallisiren des 2¹-Amino-3,6-Dibrompseudocumenols (S. 454) aus Eisessig (AU., HOF, *B.* **29**, 1112) — Prismen und Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 234°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w., leicht in Alkalien, am leichtesten in siedendem Benzol oder Chloroform. Addirt 1 Mol. Brom.

Tetramethyltetrabromdioxystilbendiäthyläther $C_{22}H_{24}O_2Br_4 = C_{18}H_{14}Br_4O_2(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Tetramethyltetrabromdioxystilben mit 2 Mol.-Gew. NaOH, 2 Mol.-Gew. C_2H_5J und absolutem Alkohol (AU., M.). — Diamantglänzende Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 171—172,5°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol.

2) ***4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-Tetramethylstilben*** $HO.C_6H_2(CH_3)_2.CH:CH.C_6H_2(CH_3)_2.OH$. **2,6,2',6'-Tetrabromderivat** $C_{18}H_{16}O_2Br_4 = OH.C_6Br_2(CH_3)_2.CH:CH.C_6Br_2(CH_3)_2.OH$. *B.* Aus dem Dibrom-p-Oxymesitylacetat (Spl. zu Bd. II, S. 1111) mittels Natronlauge bei Zimmertemperatur (AUWERS, ALLENDORFF, *A.* **302**, 85). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 232° bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol und heissem Ligroïn.

Diacetylverbindung $C_{22}H_{20}O_4Br_4 = C_{18}H_{14}O_2Br_4(CO.CH_3)_2$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 244°. Mässig löslich in kaltem Chloroform, schwer in Benzol, Ligroïn, Eisessig und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether (A., A., *A.* **302**, 85).

H. *Phenole $C_nH_{2n-18}O_2$ (*S. 999—1001*).

I. *Phenole $C_{14}H_{10}O_2$ (*S. 999—1001*).

*S. 1000, Z. 9 v. o. statt: „B. **18**" lies: „B. **15**".*

5) ****Phenanthrendiol, 3,4-Dioxyphenanthren, Morphol*** (Phenanthrengerüst mit OH OH) (*S. 1000*). Zur Benennung und Constitution vgl.: VONGERICHTEN, *B.* **30**, 2439; **33**, 352; PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1810.

3,4-Dimethoxyphenanthren (Dimethylmorphol) $C_{16}H_{14}O_2 = (CH_3O)_2C_{14}H_8$. *B.* Durch Destilliren von 3,4-Dimethoxyphenanthren-9-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1896) unter 300 mm Druck (P., S., *B.* **33**, 1819). 2 g 3-Methoxy-4-Acetoxyphenanthren (s. u.) werden im Rohr mit Natriummethylat 2 Stunden auf 100° erhitzt, dann wird überschüssiges Methyljodid hinzugegeben und nochmals 2 Stunden auf 100° erhitzt (V., *B.* **33**, 1824). — Quadratische Blättchen aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 43—44°. Kp_{112}: 298° bis 303°. Kaum löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Durch Erhitzen mit HJ in Eisessig auf 130° entsteht 3-Oxyphenanthren (S. 541). — Pikrat $C_{16}H_{14}O_2.C_6H_3O_7N_3$. Rubinrothe Krystalle. Schmelzp.: 105—106°. Dissociirt leicht.

Methylätheracetate** $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3O.C_{14}H_8O.C_2H_3O$ (*S. 1000*). a) ****3-Methoxy-4-Acetoxyphenanthren (*S. 1000, Z. 22 v. o.*). Zur Constitution vgl.: PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1813). Wird von CrO_3 in Eisessig zu Acetylmethylmorpholchinon (Spl. zu Bd. III, S. 443) oxydirt (VONGERICHTEN, *B.* **31**, 52).

Die Verbindung ist auch im Hptw. Bd. III, S. 908, Z. 16—23 v. o. beschrieben.

b) ***4-Methoxy-3-Acetoxyphenanthren.*** *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 3-Oxy-4-Methoxyphenanthren-9-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1896) mit Eisessig auf 210—215° und Erwärmen des durch Wasser abgeschiedenen Oels mit Acetanhydrid (P., S., *B.* **33**, 1823). — Spiesse aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 93—94°.

3,4-Dimethoxydibromphenanthren $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3O)_2C_{14}H_6Br_2$. *B.* Aus 3,4-Dimethoxyphenanthren und Brom in Chloroform (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1820; vgl. auch: VONGERICHTEN, *B.* **33**, 1824). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether.

6) ***9,10-Dioxyanthracen, β-Oxyanthranol*** $C_6H_4<\overset{C(OH)}{\underset{C(OH)}{:}}>C_6H_4$ (*S. 1000*).

1,4-Bis-p-Toluidino-9,10-Dioxyanthracen, Leukochinizaringrün, Leukochinizarin-Di-p-toluidid $C_{28}H_{24}O_2N_2$ = (Anthracengerüst mit $NH.C_7H_7$, C(OH), C(OH), $NH.C_7H_7$). *B.* Durch Erhitzen von 10 Thln. Chinizarinhydrür (Hptw. Bd. II, S. 1119) mit 100 Thln. p-Toluidin und 5—10 Thln. Borsäure auf 90—100° im CO_2-Strom (BAYER & Co., D.R.P. 91152, 92591; *Frdl.* IV, 318, 319; vgl. auch: B. & Co., D.R.P. 94396; *Frdl.* **IV**, 322). — Krystalle (aus Aceton) mit grünem Oberflächenschimmer. Durch Oxydation entsteht „Chinizaringrün". Sulfurirung und Oxydation der Sulfonsäure: B. & Co., D.R.P. 92997, 93310; *Frdl.* **IV**, 327, 328.

7) ****Hydrophenanthrenchinon, 9,10-Dioxyphenanthren*** $\begin{matrix} C_6H_4.C.OH \\ \vdots \quad \ddot{} \\ C_6H_4.C.OH \end{matrix}$ (*S. 1000*).

Mol. Verbrennungswärme: 1604,3 Cal. bei const. Druck (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 563). Bei der Luftoxydation zu Phenanthrenchinon wird die Hälfte des verbrauchten Sauerstoffes zu H_2O_2 activirt (MANCHOT, *C.* **1900 I**, 132). Beim Einleiten von NH_3 in eine 120—130° warme Cumollösung von Hydrophenanthrenchinon bildet sich Phenanthroxazin (Spl. zu Bd. IV, S. 478) neben Phenanthrazin (Spl. zu Bd. III, S. 444) (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 538).

S. 1001, Z. 15 v. o. statt: „p-Aminohydrophenanthrenchinon" lies: „2-Aminohydrophenanthrenchinon".

S. 1001, Z. 17 u. 18 v. o. statt: „p_2-" lies: „2,7-".

8) ***2,3-Dioxyanthracen*** $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH:C(OH)\\ \vdots\\ CH:C(OH)\end{matrix}$. *B.* Der Dimethyläther entsteht bei der Reduction von Hystazarindimethyläther (Hptw. Bd. III, S. 429) mit Zinkstaub und verdünntem Ammoniak (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 1533). Man verjagt das NH_3, extrahirt den Dimethyläther mit Alkohol und verseift ihn durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°). — Kryställchen aus Ligroïn. Verkohlt beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Alkalien und NH_3, ziemlich leicht in Ligroïn. Wird durch $FeCl_3$ und wässerige Chromsäure nicht verändert.

Dimethyläther $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8O_2(CH_3)_2$. Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 203° bis 204°. Sublimirbar (L.). Ziemlich löslich in Alkohol u. s. w. Polymerisirt sich bei längerem Liegen.

Diacetylderivat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8O_2(C_2H_3O)_2$. Kryställchen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 155—160° (L.).

9) ***2,3-Dioxyphenanthren*** [Strukturformel: Phenanthrenring mit OH, OH]. 2,3-Dimethoxyphenanthren $C_{16}H_{14}O_2 = (CH_3O)_2C_{14}H_8$. *B.* Durch Destilliren der 2,3-Dimethoxyphenanthrencarbonsäure(9) (Spl. zu Bd. II, S. 1896) unter 150—200 mm Druck (PSCHORR, BUCKOW, *B.* **33**, 1831). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 131° (corr.). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Pikrat $C_{16}H_{14}O_2.C_6H_3O_7N_3$. Gelbrothe Spiesse aus Alkohol. Schmelzp.: 127—128°. Wird durch siedendes Wasser zerlegt.

2,3-Dimethoxydibromphenanthren $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3O)_2C_{14}H_6Br_2$. *B.* Aus 2,3-Dimethoxyphenanthren und Brom in Chloroform (P., B., *B.* **33**, 1831). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 160° (corr.).

I. *Phenole $C_nH_{2n-20}O_2$ (*S. 1002*).

Vor I. Phenol $C_{14}H_8O_2 = C_{14}H_7O.OH$. Morphenol und Derivate desselben *s. Hptw. Bd. III, S. 443 u. Spl. dazu.*

I. *Phenole $C_{16}H_{12}O_2$ (*S. 1002*).

1) ****Phenylnaphtohydrochinon*** (*S. 1002, Z. 3 v. o.*) *s. Hptw. Bd. III, S. 460, Z. 6 v. o.*

2) **α-Phenylen-α-Naphtylenoxyd*** von ARX $C_{16}H_{10}O = \begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_{10}H_6\end{matrix}>O$ (*S. 1002*) *war wahrscheinlich α-Dinaphtylenoxyd* (*Hptw. Bd. II, S. 1005*) (HÖNIGSCHMID, *M.* **22**, 1002).

4) ***1,3-Dioxy-2-Phenylnaphtalin*** $C_{10}H_5(C_6H_5)(OH)_2$ *B.* Aus αγ-Diphenylacetessigester (Spl. zu Bd. II, S. 1715) durch etwa 10-stdg. Stehenlassen mit 10 Thln. conc. Schwefelsäure (VOLHARD, *A.* **296**, 16). — Sechs- oder achtseitige Täfelchen aus siedendem Chloroform. Schmelzp.: 165—166°. Löslich in Alkali. Färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rosaroth. Durch Oxydation mittels des Luftsauerstoffes entsteht Phenyloxynaphtochinon (Spl. zu Bd. III, S. 461), durch Oxydation mit $FeCl_3$ eine rothbraune, bei 278—280° schmelzende Verbindung.

Diacetat $C_{20}H_{16}O_4 = C_{10}H_5(O.CO.CH_3)_2.C_6H_5$. Weisse Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 136—137,5° (V., *A.* **296**, 17).

K. *Phenole $C_nH_{2n-22}O_2$ (*S. 1002—1004*).

Ia. 2,5-Dioxy-1,3-Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduction von 1,3-Diphenylbenzochinon (Spl. zu Bd. III, S. 462) mit Zinkstaub und Eisessig (BORSCHE, *B.* **32**, 2939; *A.* **312**, 230). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 177—178° (B.); 179—180° (corr.) (HILL, SOCH, *B.* **33**, 1241). Im luftverdünnten Raum unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Chloroform, fast unlöslich in Wasser (H., *Am.* **24**, 9).

2. *Phenole $C_{19}H_{16}O_2$ (*S. 1003*).

2) ***4,4'-Dioxytriphenylmethan*** $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$ (*S. 1003*). Giebt durch Zinkstaubdestillation Triphenylmethan (S. 127) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **57**, 334).

3) ***2,2'-Dioxytriphenylmethan*** $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$. **4,4'-Bisdimethylaminoderivat, Tetramethyldiaminodioxytriphenylmethan** $C_{23}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5.CH[C_6H_3(OH)N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Eintragen von 5,7 g Benzaldehyd, gelöst in 120 ccm Alkohol, in ein erkaltetes Gemisch aus 15 g m-Dimethylaminophenol (S. 394), 20 g H_2SO_4 und 120 g Wasser (BIEHRINGER, *J. pr.* [2] **54**, 251). Man erwärmt $^1/_2$ Tag auf dem Wasserbade, verjagt dann den Benzaldehyd im Dampfstrom und fällt durch Natriumacetat. — Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 176°, unter Röthung. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol und heissem Benzol, löslich in Vitriolöl unter Bildung der Sulfonsäure $C_{23}H_{24}O_4N_2S$.

Ueber Tetraalkylderivate des Diaminodioxytriphenylmethans $C_6H_5.CH^1(C_6H_3(OH)^2.NH_2^4]_2$ vgl. auch BAYER & Co., D.R.P. 62574; *Frdl.* **II**, 66; **III**, 68.

2'',5''-Dichlor-4,4'-Bisdiäthylamino-2,2'-Dioxytriphenylmethan $C_{27}H_{32}O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2.CH[C_6H_3(OH).N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Zusatz von 2,5-Dichlorbenzaldehyd (2 g) (Hptw. Bd. III, S. 13) und m-Diäthylaminophenol (4 g) zu einer Lösung von $ZnCl_2$ (4 g) in Eisessig (20 g) und Erwärmen auf 130° (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 356). — Amorphes, schwach röthliches Pulver. Löslich in verdünnten Säuren und conc. Natronlauge. Durch Wasserabspaltung mit conc. Schwefelsäure und darauffolgende Oxydation entsteht „2,5-Dichlorrosamin", dessen Nitrat sich in Wasser mit blaurother Farbe und gelber Fluorescenz löst.

Sulfonsäure des Tetramethyldiaminotriphenylmethanoxyds $C_{23}H_{24}O_4N_2S =$

$SO_3H.C_6H_4.CH\langle{}^{C_6H_3.N(CH_3)_2}_{C_6H_3.N(CH_3)_2}\rangle O$ *s. Spl. zu Bd. III, S. 737.*

Tetraäthyl-m-Aminophenolsaccharin, Verbindung $C_{27}H_{31}O_3N_3S =$

$C_6H_4.C\langle{}^{C_6H_3.N(C_2H_5)_2}_{C_6H_3.N(C_2H_5)_2}\rangle O$, SO_2—NH (an C_6H_4 und C) *s. Spl. zu Bd. III, S. 737.*

M. *Phenole $C_nH_{2n-26}O_2$ (*S. 1004–1008*).

I. *Phenole $C_{20}H_{14}O_2$ (*S. 1004–1006*).

2) ***β-Binaphtol*** (*S. 1004–1005*). Constitution: $\left[\begin{matrix} C_6H_4 & C \\ CH:CH.C.OH \end{matrix}\right]_2$ (?) (FOSSE, *Bl.* [3] **21**, 650). — *Darst.* Durch Kochen von β-Naphtol mit Kupfer-Acetat, -Formiat oder -Chlorid (F., *Bl.* [3] **19**, 610; **21**, 650). — Sublimirt in Nadeln. Giebt mit HNO_3 eine dunkelgrüne Färbung.

Diisopropyläther $C_{26}H_{26}O_2 = C_3H_7.O.C_{10}H_6.C_{10}H_6.O.C_3H_7$. Krystalle aus Aether-Alkohol. Schmelzp.: 150° (F., *Bl.* [3] **21**, 657).

Methylenäther $C_{21}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_{10}H_6.O \\ C_{10}H_6.O \end{matrix}\rangle CH_2$. *B.* Bei Einwirkung von Methylenchlorid auf β-Dinaphtolkalium (F., *Bl.* [3] **19**, 612). — Glasige Masse.

Aethylenäther $C_{22}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_{10}H_6.O.CH_2 \\ C_{10}H_6.O.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei Einwirkung von Aethylenbromid auf β-Dinaphtolkalium (F., *Bl.* [3] **19**, 611). — Schmelzp.: 196–197°. Unlöslich in Alkalien.

Aethylidenäther $C_{22}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_{10}H_6.O \\ C_{10}H_6.O \end{matrix}\rangle CH.CH_3$. *B.* Aus β-Dinaphtolnatrium und Aethylidenchlorid in Alkohol bei 150° (F., *Bl.* [3] **21**, 654). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 112°.

Diacetat $C_{24}H_{18}O_4 = C_2H_3O.O.C_{10}H_6.C_{10}H_6.O.C_2H_3O$. Schmelzp.: 109°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Alkalien. Wird durch H_2SO_4 rosenroth gefärbt (FOSSE, *Bl.* [3] **19**, 612).

Dipropionat $C_{26}H_{22}O_4 = C_2H_5.CO.O.C_{10}H_6.C_{10}H_6.O.CO.C_2H_5$. Durchsichtige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 105° (F., *Bl.* [3] **21**, 655).

Dibutyrat $C_{28}H_{26}O_4 = C_3H_7.CO.O.C_{10}H_6.C_{10}H_6.O.CO.C_3H_7$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 207° (F., *Bl.* [3] **21**, 655).

Dibrom-β-Binaphtol $C_{20}H_{12}O_2Br_2$. *B.* Aus β-Dinaphtol und Brom in Eisessig (FOSSE, *Bl.* [3] **21**, 657). — Schmelzp.: 155°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — **Natriumsalz.** Krystallpulver. — **Kaliumsalz.** Gestreifte Prismen.

4) ***1,1'-Dioxy-2,2'-Binaphtyl*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH):C & C:C(OH) \\ CH = CH & CH=CH\end{matrix}>C_6H_4$. 4,4'-Diaminoderivat, 4,4'-Diamino-1,1'-Dioxy-ββ-Binaphtyl $C_{20}H_{16}O_2N_2 = \left[C_6H_4<\begin{matrix}C(OH):C- \\ C(NH_2):CH\end{matrix}\right]_2$. *B.* Bei der Reduction von Dioxybinaphtyldisazobenzol mit $SnCl_2$ + HCl (WITT, DEDICHEN, *B.* **30**, 2662). — Oxydirt sich sehr leicht. Wird durch Salpetersäure in Di-α-naphtochinon umgewandelt. — $C_{20}H_{16}O_2N_2.2HCl + 3H_2O$. — $2(C_{20}H_{16}O_2N_2.2HCl).SnCl_4 + 6H_2O$. Etwas röthliche Krystalle.

Oktohydro-α-Binaphtylenoxyd $C_{20}H_{20}O$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf die absolut-alkoholische Lösung von α-Binaphtylenoxyd (Hptw. Bd. II, S. 1005, Z. 19 v. o.) (HÖNIGSCHMID, *M.* **22**, 575). — Farblose, schwach bläulich fluorescirende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°.

Dichlor-β-Binaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}OCl_2$. *B.* Aus β-Binaphtol (S. 609) und Sulfurylchlorid in siedendem CS_2 (FOSSE, *Bl.* [3] **21**, 658). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 165°. Giebt mit Schwefelsäure eine violette Färbung.

S. 1005, Z. 11 v. u. und S. 1006, Z. 25 v. o. statt: „β-Naphtol" lies: „β-Binaphtol".

5) ***1,4-Dioxy-2-Naphtylnaphtalin*** $C_{10}H_7.C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Naphtylnaphtochinon(1,4) mit Zinkstaub und Eisessig (CHATTAWAY, *Soc.* **67**, 658). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: gegen 170°.

2. *Methylendi-β-Naphtol, β-Dinaphtylolmethan, 2,2'-Dioxy-1,1'-Dinaphtylmethan $C_{21}H_{16}O_2 = CH_2(C_{10}H_6.OH)_2$ (*S. 1006—1007*). *B.* Durch Verschmelzen von 2-Oxy-1-Naphtylmethansulfonsäure mit Alkalien bei 190° (BAYER & Co., D.R.P. 87335; *Frdl.* **IV**, 97). Durch 10-stdg. Erhitzen von β-Naphtolformal mit 10 Thln. Alkohol und einem Tropfen Salzsäure (DELÉPINE, *C. r.* **132**, 779). — *Darst.* Eine erkaltete Lösung von 200 g β-Naphtol in 5000 g 50%iger Essigsäure vermischt man unter Umrühren mit 150 g 37%iger Salzsäure und lässt unter beständigem Rühren eine Mischung von 53 g 40%iger Formaldehydlösung mit 100 g 50%iger Essigsäure in dünnem Strahl zerfliessen; nach 12-stdg. Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle mehrmals mit 50%iger Essigsäure gewaschen (MÖHLAU, STROHBACH, *B.* **33**, 805). — Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 2477,4 Cal. (D.). Bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid entsteht Benzolazo-β-Naphtol; salpetrige Säure führt in α-Nitroso-β-Naphtol über. Liefert beim Schmelzen mit p-Toluidin und dessen Chlorhydrat Methylnaphtakridin und β-Naphtol, neben geringen Mengen Methyldihydronaphtakridin (ULLMANN, NÄF, *B.* **33**, 907). Mit m-Toluylendiamin entstehen analog 2'-Methyl-3'-Amino-1,2-Naphtakridin und dessen Dihydroverbindung (U., N., *B.* **33**, 912).

*Methylendinitrosodi-β-Naphtol $C_{21}H_{14}O_4N_2 = CH_2[C_{10}H_5(OH)(NO)]_2$ (*S. 1007, Z. 4 v. o.) ist zu streichen, weil als 1-Nitrosonaphtol(2) (Spl. Bd. II, S. 523) erkannt* (MÖHLAU, STROHBACH, *B.* **33**, 804).

3a. Phenole $C_{23}H_{20}O_2$. Anhydrid $C_{23}H_{18}O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1008, Z. 26 v. o.* („*α-Oxydinaphtylendimethylmethan*").

N. *Phenole $C_nH_{2n-28}O_2$ (*S. 1008*).

Phenol $C_{23}H_{18}O_2$.

Dioxynaphtyldiphenylmethan, 1,4-Dioxy-2-Benzhydrylnaphtalin $(HO)_2^{1,4}C_{10}H_5[CH(C_6H_5)_2]^2$. Tetramethyldiaminoderivat, α-Hydronaphtochinon-2-pp'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{27}H_{28}O_2N_2 = (HO)_2C_{10}H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von 4-Amino-1-Naphtol-pp'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan (S. 544) mit Salzsäure (MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2865). Durch Eintragen von Zinkstaub in heisse, verdünnte, salzsaure Lösung des α-Naphtochinonphenylhydrazon-pp'-tetramethyldiaminodiphenylmethans (M., K.). — Weisse Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösungen färben sich durch Oxydation schnell roth. — $C_{27}H_{28}O_2N_2.2HCl$. Asbestglänzende Krystalle von Tetraëderform aus Salzsäure.

O. *Phenole $C_nH_{2n-30}O_2$ (*S. 1008*).

Vor 1. Dioxycracken $C_{24}H_{18}O_2 = C_{24}H_{16}(OH)_2$. *B.* Aus Dinitrocracken (S. 132) und Natronlauge (KLAUDY, FINK, *M.* **21**, 133). — Braune Masse. Löslich in Alkohol.

Q. *Phenole $C_nH_{2n-34}O_2$ (*S. 1009*).

***Benzaldi-β-Naphtol** $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH(C_{10}H_6.OH)_2$ (*S. 1009*). *B.* Durch 12-stdg. Stehenlassen einer mit 2 ccm rauchender Salzsäure versetzten Lösung von 14,4 g β-Naphtol und 5,3 g Benzaldehyd in 80 ccm Eisessig (HEWITT, TURNER, *B.* **34**, 202). — Candiszuckerähnliche Krystalle aus viel Eisessig. Schmelzp.: 198° (corr.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, sonst schwer löslich.

*Anhydrid $C_{27}H_{18}O = C_6H_5.CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$ (*S. 1009, Z. 5 v. o.*). *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen des Benzaldi-β-Naphtols (s. o.) mit Eisessig auf 200° (H., T., *B.* **34**, 204). — Schmelzp.: 191° (corr.).

Diacetat des Benzaldi-Naphtols $C_{31}H_{24}O_4 = C_6H_5.CH(C_{10}H_6.O.CO.CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 199° (corr.). Sehr wenig löslich (H., T., *B.* **34**, 203).

S. 1009, Z. 20 v. o. statt: „Nitrobenzol-β-Dinaphtol" lies: „Nitrobenzal-β-Dinaphtol".

R. Phenole $C_nH_{2n-38}O_2$.

1. Dianthrol $C_{28}H_{18}O_2$ *s. S. 541.*

2. Hydrochinon-2,5-Bis-Diphenylmethan, 1,4-Dioxy-2,5-Dibenzhydrylbenzol $C_{32}H_{26}O_2 = C_6H_2(OH)_2[CH(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Durch Reduction von Benzochinon-Bis-Diphenylmethan mit salzsaurem $SnCl_2$ in Alkohol (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2148). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 241°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

S. Phenole $C_nH_{2n-52}O_2$.

Diphenyl-Bianthranol $C_{40}H_{28}O_2 = C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{C(OH)}>C_6H_4 \text{---} C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{C(OH)}>C_6H_4$.

Oktomethyltetraaminoderivat $C_{48}H_{48}O_2N_4 =$
$(CH_3)_2N . C_6H_3<^{C[C_6H_4.N(CH_3)_2]}_{C(OH)}>C_6H_4 \text{---} C_6H_4<^{C[C_6H_4.N(CH_3)_2]}_{C(OH)}>C_6H_4 . N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von $POCl_3$ auf Tetramethyldiaminotriphenylmethan-o-Carbonsäure in Dimethylanilinlösung (HALLER, GUYOT, *C. r.* **125**, 286). — Gelbe Blättchen (aus Toluol mit 1 Mol. Krystalltoluol); Schmelzp.: ca. 275°; verlieren bei 130° 1 Mol. Krystalltoluol, werden beim Erhitzen in Folge der Oxydation zum entsprechenden Oxanthranol phosphorescirend.

VIII. *Phenole mit drei Atomen Sauerstoff (*S. 1010—1029*).

B. *Phenole $C_nH_{2n-6}O_3$ (*S. 1010—1026*).

Durch *Einwirkung von Chlor* bei Wasserausschluss entstehen aus Phloroglucin und seinen Homologen (1,3,5-Trioxybenzolen) Perchlorderivate des Cyclohexantrions(1,3,5) bezw. seiner Homologen $C_6O_3Cl_{6-x}(CH_3)_x$ (vgl. SCHNEIDER, *M.* **20**, 401).

1. *Phenole $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$ (*S. 1010—1023*).

1) ****Pyrogallol, Pyrogallussäure, 1,2,3-Trioxybenzol*** (*S. 1010—1016*). Magnetisches Drehungsvermögen: 13,03 bei 16° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1240). Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 622. Kaliumpyrogallat absorbirt Sauerstoff, ohne merkliche Mengen von CO zu bilden, wenn KOH in grossem Ueberschuss vorhanden ist; erreicht die Absorption von Sauerstoff ihre Grenze, so sind auf 1 Mol. Pyrogallol 3 Atome Sauerstoff aufgenommen (B., *C. r.* **126**, 1066). Unter den Producten der Einwirkung des Sauerstoffs in Gegenwart von überschüssigen Alkalien findet sich eine in Aether lösliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_{11}$, welche als Hydrat des Purpurogallins (vgl. Hptw. Bd. III, S. 345—346) aufgefasst werden kann, und ein in Wasser lösliches Superoxyd des Purpurogallins von der Formel $C_{20}H_{20}O_{16}$ (B., *C. r.* **126**, 1459). Pyrogallol bildet mit SO_2Cl_2 je

nach dessen Menge Mono-, Di- und Trichlor-Derivate (S. 613) (PERATONER, *G.* **28** I, 224). Acetylchlorid allein bildet bei 100° Monoacetat, bei Gegenwart von Pyridin entsteht in der Kälte das Triacetat (s. u.) (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 105). Liefert mit Benzoylchlorid und Pyridin Mono- und Tribenzoat; das Dibenzoat entsteht durch Benzoylchlorid allein bei Wasserbadtemperatur. Beim Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid und Chlorzink entstehen Pyrogallolsuccineïn, Digallacyl und andere Producte (v. GEORGIEVICS, *M.* **20**, 450). Mit Benzolsulfinsäure und $K_2Cr_2O_7$ entsteht Trioxydiphenylsulfon (S. 629). Vereinigt sich in Gegenwart von Salzsäure mit Formaldehyd zu Methylendipyrogallol (S. 636), mit Acetaldehyd zu einer Verbindung $C_{16}H_{16}O_6 + {}^1/_2H_2O$ (S. 613) und einem amorphen Product (KAHL, *B.* **31**, 144). Verhalten gegen Formaldehyd + Ammoniak: SPEIER, D.R.P. 99570; *C.* **1899** I, 462). Verwendung für Thioninfarbstoffe: NIETZKI, D.R.P. 79172; *Frdl.* **IV**, 456. Ueber Condensation von Pyrogallol mit Aminobenzophenon, dessen Alkylderivaten, Tetraalkyldiaminobenzophenonen und Sulfonsäuren derselben, ferner den entsprechenden Thioketonen und Ammoniakderivaten (Auraminen) vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 59868; *Frdl.* **III**, 147; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 58689, 61326, 64946; *Frdl.* **III**, 148, 150, 151. Verwendung für Rhodaminfarbstoffe: B. A.- u. S., D.R.P. 87174; *Frdl.* **IV**, 256. Verwendung für Azofarbstoffe: GEIGY & Co., D.R.P. 81109; *Frdl.* **IV**, 797; D.R.P. 81376; *Frdl.* **IV**, 798; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 66975; *Frdl.* **III**, 637.

*$C_6H_6O_3.NH_3$. *B.* In Benzollösung durch trockenes Ammoniak (HANTZSCH, *B.* **32**, 3076). Voluminöser Niederschlag. — *Hydroxyantimonylpyrogallol $C_6H_4O_3$:Sb.OH (*S. 1011, Z. 16 v. o., wohl identisch mit der S. 1012 als saurer Pyrogallolester der antimonigen Säure aufgeführten Substanz*). Farblose Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Halogenwasserstoffsäuren zu den betreffenden Salzen (s. u.) (CAUSSE, *A. ch.* [7] **14**, 550). — $C_6H_3O_3$:Sb *s. Hptw. Bd. II, S. 1012 „Neutraler Pyrogallolester der antimonigen Säure"*. — $C_6H_4O_3$:Sb.F. Krystalle. — $C_6H_4O_3$:SbCl. Stumpfeckige Krystalle. — $C_6H_4O_3$:SbBr. — $C_6H_4O_3$:SbJ. Farblose Krystalle. Färbt sich bei 60° lebhaft roth. Wenig Wasser führt es in Oxyjodüre verschiedener Zusammensetzung über, viel Wasser löst. — Oxalat ($C_6H_4O_3$:Sb—)C_2O_4H. Mikroskopische, farblose Nadeln. Unschmelzbar. Unlöslich in Wasser. — Wismuthoxyjodidpyrogallat vgl.: E. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 94287; *C.* **1898** I, 230; vgl. auch: D.R.P. 100419; *C.* **1899** I, 764.

Alloxan-Pyrogallol $C_{10}H_8O_7N_2.2H_2O$. *B.* Aus Pyrogallol und Alloxan in heissem Wasser (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 107720, 113722; *C.* **1900** I, 1113; **1900** II, 795). — Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich gegen 230°.

Pyrogallol-1-Monomethyläther $C_7H_8O_3 = C_6H_3(OH)_2.O.CH_3$. *B.* Aus Guajakolsulfonsäure (S. 563 sub a) durch Schmelzen mit Aetzkali (HOFFMANN-LA ROCHE, D.R.P. 109789; *C.* **1900** II, 459). — Schmelzp.: 66—67°. Löslich in wenig wässerigem Alkali mit grüner Farbe, welche allmählich in braun übergeht. Reducirt Silbernitrat, besonders beim Erwärmen.

***Dimethyläther** $C_8H_{10}O_3 = C_6H_3(O.CH_3)_2.OH$ (*S. 1011*). Isolirung aus dem käuflichen „Pyrogalloldimethyläther" mittels des Aethylkohlensäureesters: ROSAUER, *M.* **19**, 557. — Schmelzp.: 49°. Kp_{14}: 140—141°.

***Trimethyläther** $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(O.CH_3)_3$ (*S. 1011*). Kp: 241° (corr.). $D^{45}{}_{45}$: 1,1118. $D^{75}{}_{75}$: 1,0987. $D^{100}{}_{100}$: 1,0925. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,0 bei 48,7° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1241).

***Saurer Pyrogallolester der antimonigen Säure** $C_6H_3(OH)O_2$:Sb.OH *s. oben Hydroxyantimonylpyrogallol.*

Monoacetylpyrogallol $C_8H_8O_4 = C_6H_3(OH)_2.O.CO.CH_3$. *B.* Aus 10 Thln. Pyrogallol und 6,23 Thln. Acetylchlorid auf dem Wasserbade (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 107; vgl. auch KNOLL & Co., D.R.P. 104663; *C.* **1899** II, 1037). — Glänzende Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol. Färbt sich durch $FeCl_3$ schmutzigbraun.

Diacetat $C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_3(OH)(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Pyrogallol mit Essigsäureanhydrid (KNOLL & Co., D.R.P. 104663; *C.* **1899** II, 1037). — Schmelzp.: 110—111°. Löslich in Alkali.

***Triacetat** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(O.C_2H_3O)_3$ (*S. 1012*). *B.* Durch Erhitzen von Pyrogallol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (K. & Co., D.R.P. 105240; *C.* **1900** I, 270). — Schmelzp.: 165°.

S. 1012, Z. 26 v. o. statt: „Chromameisenester" lies: „Chlorameisensäureester".

Aethylkohlensäureester des Pyrogalloldimethyläthers $C_{11}H_{14}O_5 = C_6H_3(O.CH_3)_2(O.CO_2.C_2H_5)$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 63—65°. Kp_{15}: 182—185°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Mit Wasserdämpfen flüchtig (ROSAUER, *M.* **19**, 560).

Pyrogallol-Bis-Kohlensäureäthylester $C_{12}H_{14}O_7 = C_6H_3(OH)(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pyrogallol und weniger als 3 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester bei Gegenwart von Pyridin (neben etwas Trisverbindung, s. u.) (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 109). — Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 83°. Färbt sich mit $FeCl_3$ grün.

Pyrogallol-Tris-Kohlensäuremethylester $C_{12}H_{12}O_9 = C_6H_3(O.CO_2.CH_3)_3$. Oel (SYNIEWSKI, *B.* **28**, 1875).

Pyrogallol-Tris-Kohlensäureäthylester $C_{15}H_{18}O_9 = C_6H_3(O.CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Chlorameisensäureester in Pyridinlösung (E., H., *A.* **301**, 108). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 58—60°. Löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, $CO_3(C_2H_5)_2$ und die Verbindung $C_6H_3\langle O, O, O\rangle CO.C_2H_5$ (Hptw. Bd. II, S. 1012, S. 25 v. o.).

Monochlorpyrogallol $C_6H_5O_3Cl = C_6H_2Cl(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und SO_2Cl_2 (PERATONER, *G.* **28** I, 227). — Schmelzp.: 143°.

Dichlorpyrogallol $C_6H_4O_3Cl_2 = C_6HCl_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und SO_2Cl_2 (P., *G.* **28** I, 225). — Schmelzp.: 128°.

* **Trichlorpyrogallol** $C_6H_3O_3Cl_3 + 3H_2O = C_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$ (*S. 1013*). *B.* Aus Pyrogallol und SO_2Cl_2 (P., *G.* **28** I, 225). Entsteht in kleiner Menge beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Gallussäure und Chloroform (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **15**, 906). — Schmilzt wasserfrei bei 175° (P.).

Trimethyläther $C_9H_9O_3Cl_3 = C_6Cl_3(O.CH_3)_3$. *B.* Durch Einwirkung eines Chlorstromes auf eine kalte Lösung von Pyrogalloltrimethyläther (S. 612) (BARTOLOTTI, *G.* **27** I, 290). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 54°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in den gewöhnlichen Mitteln.

* **Triacetat** $C_{12}H_9O_6Cl_3 = C_6Cl_3(O.C_2H_3O)_3$ (*S. 1013*). Schmelzp.: 125° (BIÉTRIX).

* **Aminopyrogalloltrimethyläther** $C_9H_{13}O_3N = NH_2.C_6H_2(O.CH_3)_3$ (*S. 1016, Z. 1 v. o.*). Liefert bei der Diazotirung neben geringen Mengen einer krystallisirbaren, ätherlöslichen und alkalilöslichen Verbindung $C_{16}H_{18}O_8$ (Nadeln, Schmelzp.: 243—244°. Vielleicht ein Chinhydron?) eine schwarze, unlösliche, natriumhaltige Substanz (BIGINELLI, *G.* **27** II, 354).

Pyrogallolmonosulfonsäure $C_6H_6O_6S = C_6H_2(OH)_3.SO_3H$ (*identisch mit der im Hptw. Bd. II, S. 1016, Z. 17 v. o. angeführten Säure?*). *B.* 25 g Pyrogallol werden mit 15 ccm Schwefelsäure (D: 1,84) verrieben und auf dem Wasserbade erwärmt (DELAGE, *C. r.* **131**, 450). — Calciumsalze $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$ und $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Weisse Krystalle. Löslich in Wasser. Ein Calciumsalz der Formel $(OH)_2C_6H_2<^{O-Ca-O}_{SO_3.Ca.SO_3}>C_6H_2(OH)_2 + 2H_2O$ entsteht, wenn die Sulfonsäure in der Siedehitze mit $CaCO_3$ neutralisirt wird. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellgelbes Pulver. Löslich in Wasser.

Pyrogalloldisulfonsäure $C_6H_6O_9S_2 + 4H_2O = C_6H(OH)_3(SO_3H)_2 + 4H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure + krystallisirter Pyroschwefelsäure auf Pyrogallol (D., *C. r.* **132**, 421). — $Ca.C_6H_4O_9S_2 + 4H_2O$. Gelbliche Krystalle. Leichter löslich als das Baryumsalz. — $Ba.C_6H_4O_9S_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe Krystalle.

* **Pyrogallol und Aldehyde** (*S. 1016*). **Verbindung** $C_{16}H_{16}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Zufügen von Acetaldehyd (½ Mol.-Gew.) und conc. Salzsäure zur Lösung von Pyrogallol in Wasser (KAHL, *B.* **31**, 145). — Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Methylalkohol, Essigester und in kohlensauren Alkalien mit gelbbrauner Farbe, leichter in verdünntem Alkohol, unlöslich in conc. Schwefelsäure. Die Lösung in Aetzalkalien färbt sich an der Luft roth, dann gelbbraun.

Pyrogallol und Zuckerarten s. *Hptw. Bd. II, S. 1012.*

2) ****Oxyhydrochinon, 1,2,4-Trioxybenzol*** (*S. 1016—1018*). *Darst.* Aus seinem Triacetat (S. 614) durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure (THIELE, *B.* **31**, 1248; BAYER & Co., D.R.P. 101607; *C.* **1899** I, 1094).

1,2-Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = C_6H_3(O.C_2H_5)_2.OH$. *B.* Aus 4-Nitrobrenzkatechindiäthyläther durch folgeweises Reduciren, Diazotiren und Verkochen (WISINGER, *M.* **21**, 1016). — Schmelzp.: 65—67° (aus Alkohol). Liefert durch Aethylirung Oxyhydrochinontriäthyläther (Hptw. Bd. II, S. 1017).

Resorcinäther des Oxyhydrochinons, 2,5,3'-Trioxydiphenyläther $C_{12}H_{10}O_4 = OH.C_6H_4—^{1'}[O]^1—C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Chinon und Resorcin beim Erwärmen in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2568).

* **Oxyhydrochinon-Triacetat** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(O.C_2H_3O)_3$ (*S. 1017*). *Darst.* Aus Chinon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von conc. Schwefelsäure (Thiele, *B.* **31**, 1247; Bayer & Co., D.R.P. 101607; *C.* **1899** I, 1094) oder Phosphorsäure (B. & Co., D.R.P. 107508; *C.* **1900** I, 1087). — Schmelzp.: 96,5—97° aus Alkohol. Destillirt fast unzersetzt weit über 300°. Wird durch siedende, verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure leicht verseift.

Bromoxyhydrochinontriäthyläther $C_{12}H_{17}O_3Br = Br.C_6H_2(O.C_2H_5)_3$. Schmelzp.: 51° bis 52° (Wisinger, *M.* **21**, 1019).

S. 1017, Z. 2 v. u. statt: „Tribromoxyhydrochinon" lies: „Tribromoxychinon".

2,5-Dioxydiphenylsulfon, 2-Benzolsulfonhydrochinon $C_{12}H_{10}O_4S = (OH)_2C_6H_3.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Chinon in eine wässerige Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure (Hinsberg, *B.* **27**, 3259). Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$-Lösung in die wässerige Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrochinon und 2 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure (H., Himmelschein, *B.* **29**, 2025). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 196°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Mit CrO_3 entsteht ein Niederschlag (braun) $C_6H_3O_2.SO_2.C_6H_5$(?).

3,4-Dioxydiphenylsulfon, 4-Benzolsulfonbrenzkatechin $C_{12}H_{10}O_4S + xH_2O = C_6H_5.SO_2.C_6H_3(OH)_2 + xH_2O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von $K_2Cr_2O_7$-Lösung in die wässerige Lösung von 1 Mol.-Gew. Brenzkatechin und 2—3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure (H., H., *B.* **29**, 2025). Man erwärmt das Product mit verdünnter Essigsäure. — Krystallinisch. Schmelzp. (wasserfrei): 164°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Wird durch $FeCl_3$ blaugrün gefärbt. Durch Soda geht die Farbe in roth über.

Bis-Benzolsulfon-o-Aminophenol $C_{18}H_{15}O_5NS_2 = OH.C_6H_2(NH_2)(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. o-Aminophenol, 4 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure und $K_2Cr_2O_7$-Lösung (H., H., *B.* **29**, 2029). Man löst das abfiltrirte Product in sehr verdünnter Natronlauge und fällt durch Essigsäure. — Krystallinisch. Schmelzp.: 115° unter Dunkelfärbung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Natriumsalz. Löslich in Wasser mit gelber Farbe.

3) ***Maltol** (*S. 1018*). *Siehe auch Hptw. B. III, S. 726.* Monokline (Osann, *B.* **28**, 34) Prismen und Tafeln.

4) ***Phloroglucin, 1,3,5-Trioxybenzol** (*S. 1018—1022*). *V.* Kommt nicht in Pflanzen vor; die diesbezüglichen Angaben sind irrig (Möller, *C.* **1897** II, 1151). — *B.* Durch Spaltung der Filixsäure (Hptw. Bd. II, S. 1967 u. Spl. dazu) mit Natronlauge und Zinkstaub (neben Homologen) (Böhm, *A.* **302**, 175). Durch Spaltung von Apigenin (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit Alkali (Perkin, *Soc.* **71**, 809). Entsteht neben CO_2, Aethylalkohol und Malonsäure durch Verseifung des aus Acetondicarbonsäureesters enthaltenen Lactons $C_{12}H_{10}O_7$ (Aethylester des Lactons der Trioxybenzoylessig-m-Carbonsäure, vgl. Spl. zu Bd. II, S. 2070) mittels Barytwasser (Jerdan, *Soc.* **71**, 1107). Bei 8-stdg. Kochen im Wasserstoffstrom von 50 g 1,3,5-salzsaurem Triaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1124) mit 2,5 L. luftfreiem Wasser (Flesch, *M.* **18**, 758). Durch Erhitzen der mineralsauren Salze des 1,3,5-Triaminobenzols oder der 2,4,6-Triaminobenzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1277) mit Wasser auf ca. 100° (Cassella & Co., D.R.P. 102358; *C.* **1899** I, 1263). — *Darst.* 1,2 kg 1,3,5-Trinitrobenzol (S. 49) reducirt man mit 5,5 kg Zinn und ca. 12 L. Salzsäure, dampft die Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut ein und verdünnt den Rückstand auf 10 l. Man bestimmt titrimetrisch die gesammte Menge des Chlors und setzt danach so viel Aetznatron zu, dass in der Lösung die Verbindung $C_6H_3(NH_2.HCl)_3(SnCl_2)_3$ bleibt. Man verdünnt nun auf 28 L., kocht 20 Stunden, filtrirt, engt auf ca. 25 L. ein und lässt krystallisiren. Der Mutterlauge lässt sich durch Neutralisation, Eindampfen und Extraction mit Amylalkohol der Rest des Phloroglucins entziehen. Ausbeute: 90% der Theorie (Weidel, Pollak, *M.* **21**, 20). — Reinigung: Aus Resorcin dargestelltes Phloroglucin kann von dem ihm als Verunreinigung beigemengten Diresorcin (= Resorcinäther, Hptw. Bd. II, S. 917) (vgl. auch W., P., *M.* **18**, 358) durch Lösen in heisser Salzsäure (D: 1,06) und Auskrystallisirenlassen des Diresorcins gereinigt werden (Fraps, *Am.* **24**, 270). — Das Hydrat $C_6H_6O_3 + 2H_2O$ schmilzt in geschlossenen Röhrchen bei 113—116° (Kaufler, *M.* **21**, 994). Phloroglucin löst sich krystallwasserhaltig in 93 Thln. Wasser, krystallwasserfrei in 118 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (Böhm, *A.* **302**, 175). Giebt mit Quecksilberoxydnitrat in verdünnter Lösung einen weissen Niederschlag (Cremer, *Z. B.* **36**, 121). Wird durch Behandlung mit Methylalkohol und HCl-Gas in der Wärme zu einem geringen Theile auch in den Trimethyläther (S. 615) übergeführt (Herzig, Kaserer, *M.* **21**, 876). Die Reaction des Phloroglucins in alkalischer Lösung mit Alkylhalogeniden ist abhängig von deren räumlicher Configuration, indem mit wachsendem Molekül und steigender Verzweigung der Kette die Bildung von Pseudoäthern (C-Aethern)

zurücktritt; so entstehen mit Benzylchlorid nur die normalen O-Benzyäther. Gegen sauerstoffhaltige Radicale reagirt das Phloroglucin immer in der Phenolform (Kaufler, *M.* 21, 1003). Verbindet sich mit Zuckerarten in Gegenwart von HCl unter Wasseraustritt. Beim Erhitzen mit Anthranilsäure (Hptw. Bd. II, S. 1245) entsteht Oxychinakridon (Hptw. Bd. IV, S. 1087). Giebt mit p-Nitrosoverbindungen aromatischer Amine gefärbte Condensationsproducte (Sachs, D.R.P. 109486; *C.* **1900** II, 407).

S. 1018, Z. 1 v. u. statt: „alkalischen" lies: „neutralen".

Phloroglucintrialloxan $C_{18}H_{12}O_{15}N_6.H_2O$. *B.* Aus Phloroglucin und Alloxan (Spl. Bd. I, S. 786) (Böhringer & Söhne, D.R.P. 114904; *C.* **1900** II, 1091). — Nadeln. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen über 200°.

Phloroglucin-Monomethyläther $C_7H_8O_3 = C_6H_3(O.CH_3)(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem 3,5-Diaminophenol-Methyläther (S. 414) mit Wasser (Herzig, Aigner, *M.* **21**, 435). Aus gut getrocknetem Phloroglucin und mit Salzsäure gesättigtem Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur neben dem Dimethyläther (s. u.) (Weidel, Pollak, *M.* **21**, 22). — Krystallmasse. Schmelzp.: 75—78°. Kp_{16}: 213° (W., P.). Schmelzp.: 78—81°. Kp_{12}: 188—189° (H., A.). Löslich in siedendem Benzol, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Von süssem Geschmack. Giebt die Fichtenspahnreaction.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_3 = C_6H_3(O.CH_3)_2(OH)$. *B.* Beim Stehen von Phloroglucin in methylalkoholischer, mit HCl gesättigter Lösung. Daneben entsteht der Monomethyläther (s. o.) (P., *M.* **18**, 736; W., P., *M.* **21**, 22). — Kryställchen aus Benzol durch Ligroïn. Schmelzp.: 36—38°. Kp_{17}: 172—175°. Wird durch Methyljodid und KOH in den Trimethyläther (s. u.) verwandelt.

***Trimethyläther** $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(O.CH_3)_3$ (*S. 1019*). *B.* In geringen Mengen bei energischer Einwirkung von Methylalkohol und HCl-Gas auf Phloroglucin (Herzig, Kaserer, *M.* **21**, 876). Darstellung aus Leucotin (Cotorindenrückständen) siehe: Friedländer, Schnell, *B.* **30**, 2152). — Centimeterlange Säulen aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 52°.

Monoäthyläther $C_8H_{10}O_3 = C_6H_3(O.C_2H_5)(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem Diaminophenetol mit Wasser (Herzig, Aigner, *M.* **21**, 444). Bei der Darstellung des Diäthyläthers (s. u.) als Nebenproduct (Weidel, Pollak, *M.* **18**, 357). — Lichtgelbe Blätter aus Wasser mit $2H_2O$. Schmelzp.: 84—86°. Kp_{15}: 220° (H., A.). Schmelzp.: 72—73° (W., P.). Kp_{30}: 220—221° (P., *M.* **18**, 745). Wird durch Alkohol und HCl in den Diäthyläther verwandelt. Wird durch Aethyljodid und KOH in Pseudoäther verwandelt (P.).

***Diäthyläther** $C_{10}H_{14}O_3 = HO.C_6H_3(O.C_2H_5)_2$ (*S. 1019*). *B.* {Beim Behandeln .... mit Alkohol und Salzsäure} neben Phloroglucid (S. 616). Aus dem Monoäthyläther (s. o.) durch Alkohol und HCl (P., *M.* **18**, 745). — *Darst.* Phloroglucin wird in 10 Thln. Alkohol gelöst, mit HCl gesättigt, dann am Rückflusskühler gekocht, wieder mit HCl gesättigt und 12 Stunden stehen gelassen (W., P., *M.* **18**, 355). — Schmelzp.: 88—89°. Kp_{20}: 188° bis 189°. Krystallisirt tetragonal (v. Lang). Salpetrige Säure erzeugt zwei isomere Diäthoxychinonoxime $C_{10}H_{13}O_4N$ (s. S. 617).

Monoacetylphloroglucindiäthyläther $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_3(O.C_2H_5)_2(O.C_2H_3O)$. Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 54—55° (Herzig, *M.* **19**, 378).

Diacetylphloroglucinmethyläther $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_3(O.CH_3)(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Aus Phloroglucinmonomethyläther (s. o.) durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., Aigner, *M.* **21**, 443). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 74°.

Diacetylphloroglucinäthyläther $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_3(O.C_2H_5)(O.C_2H_3O)_2$. Krystallblättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 40—42°. Kp_{30}: 194—196° (Pollak, *M.* **18**, 747). Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein ähnliches Condensationsproduct wie beim Phloroglucintriacetat (s. u.) (Herzig, *M.* **19**, 378).

***Phloroglucintriacetat** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(O.C_2H_3O)_3$ (*S. 1019*). Durch Erhitzen mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O, 1 Stunde auf 130—140°), entsteht ein gelbes Condensationsproduct, das sich aus 2 Mol.-Gew. Phloroglucin und 1 Mol.-Gew. Essigsäure, wahrscheinlich unter Anhydridbildung, bildet (H., *M.* **19**, 377).

Phloroglucin-Tris-Kohlensäureäthylester $C_{15}H_{18}O_9 = C_6H_3(O.CO.O.C_2H_5)_3$. *B.* Aus Phloroglucin und Chlorkohlensäureester in kaltem Alkali (Kaufler, *M.* **21**, 994). — Kp_{19}: 245,5—247°.

Formaldehydphloroglucid $C_7H_6O_3$ (+ $^1/_7$ H_2O?) $= HO.C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. *B.* Aus Formaldehyd und Phloroglucin in salzsaurer Lösung bei 70—80° (Clowes, Tollens, *B.* **32**, 2842). — Hygroskopische Masse. Schwer löslich in Alkohol, leicht in conc. Kalilauge mit ziegelrother Farbe.

Verbindung des racemischen Glycerinaldehyds mit Phloroglucin $C_{15}H_{16}O_8$. *B.* Durch 9-10-stdg. Stehenlassen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Glycerinaldehyd und 2 Mol.-Gew. Phloroglucin in sehr verdünnter Schwefelsäure (WOHL, NEUBERG, *B.* **33**, 3104). — Blättchen. Färbt sich oberhalb 200⁰ orange. Schmilzt noch nicht bei 280⁰. Unlöslich in Ligroïn und Aether, schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aceton, Pyridin und Eisessig. Die Lösung in Natronlauge wirkt stark reducirend.

Arabinosephloroglucid $C_{11}H_{12}O_6$. *B.* Analog dem Glykosephloroglucid (s. u.) (COUNCLER, *B.* **28**, 27). — Bleiglättefarbiges Pulver.

d-Glykosephloroglucid $C_{12}H_{12}O_6$. *B.* Bei langsamem Einleiten (unter Kühlung) von HCl-Gas (aus 100 g NaCl) in ein Gemisch aus 6 g Traubenzucker, 5,4 g Phloroglucin und 30 ccm Wasser (COUNCLER, *B.* **28**, 25). Man lässt einige Zeit stehen, versetzt mit wenig Wasser, streicht auf Thon, löst die trockene Masse in Alkohol und fällt die filtrirte Lösung mit Aether. — Citronengelber bis olivenbrauner, amorpher Niederschlag. Zersetzt sich gegen 200⁰. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w., fast unlöslich in Aether und Benzol.

d-Fructosephloroglucid $C_{36}H_{34}O_{17}$. *B.* Analog dem Glykosephloroglucid (s. o.) (C., *B.* **28**, 26). — Blaugrünes, amorphes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 250⁰. Sehr leicht löslich in Alkohol.

d-Galactosephloroglucid $C_{36}H_{38}O_{19}$. Ziegelrothes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 210⁰ (C., *B.* **28**, 26).

d-Mannosephloroglucid $C_{36}H_{38}O_{19}$. Ledergelb, amorph. Färbt sich bei 249⁰ dunkelbraun (C., *B.* **28**, 26).

***Phloroglucid** $C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O$ (*S. 1020*). *B.* Entsteht auch bei der Darstellung des Phloroglucindiäthyläthers (S. 615) (HERZIG, POLLAK, *M.* **15**, 703). Beim Erhitzen von Phloroglucin mit conc. Salzsäure auf 100⁰ (H., P.).

Pentaacetylphloroglucid $C_{22}H_{20}O_{10} = C_{12}H_5(O.C_2H_3O)_5$. *B.* Man behandelt Phloroglucid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und fällt mit Wasser (H., *M.* **19**, 380). — Krystalle aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 105—107⁰.

***Trichlorphloroglucintrimethyläther** $C_9H_9O_3Cl_3 = C_6Cl_3(O.CH_3)_3$ (*S. 1020*). *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf eine heisse Lösung von Phloroglucintrimethyläther (S. 615) in Eisessig (BARTOLOTTI, *G.* **27** I, 289). — Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

Tribromphloroglucinmonomethyläther $C_7H_5O_3Br_3 = C_6Br_3(O.CH_3)(OH)_2$. *B.* Durch Bromiren des Monomethyläthers (S. 615) in Eisessiglösung (HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 437). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 123⁰. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Spaltet mit Alkalien theilweise das Brom ab.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}O_3Br_3 = C_6Br_3(O.C_2H_5)_2(OH)$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phloroglucindiäthyläther (S. 615), gelöst in Eisessig, und 8 At.-Gew. Brom (H., POLLAK, *M.* **15**, 701). — Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 62—64⁰. Wird beim Kochen mit conc. Natronlauge nicht verändert.

Triäthyläther $C_{12}H_{15}O_3Br_3 = C_6Br_3(O.C_2H_5)_3$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 102—104⁰. (H., P.). Ziemlich schwer löslich in Eisessig. Wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 140⁰ entsteht Tribromphloroglucindiäthyläther (s. o.).

Tribromphloroglucinmonomethylätherdiacetat $C_{11}H_9O_5Br_3 = C_6Br_3(O.CH_3)(O.CO.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Tribromphloroglucinmonomethyläther (s. o.) durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (H., A., *M.* **21**, 439). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 112—114⁰.

Mononitrosophloroglucin, 3,5-Dioxy-Orthochinonoxim(2) oder 3,5-Dioxy-Parachinonoxim(4) $C_6H_5O_4N = C_6H_2(NO)(OH)_3$ bezw.

```
        O
        ··
HO<        >:NOH   oder
        OH

     OH
O:<        >:NOH.
     OH
```

Dimethyläther $C_8H_9O_4N = C_6H_2(O.CH_3)_2(O)(:NOH)$. a) ***2-Nitrosophloroglucin-1,5-Dimethyläther, 3,5-Dimethoxy-Orthochinonmonoxim(2)*** $C_6H_2(O.CH_3)_2^{3,5}(:O)^1(:N.OH)^2$. *B.* Entsteht neben 3,5-Dimethoxy-Parachinonoxim(4) (s. u.) zu etwa 80% des Gesammtproductes aus Phloroglucindimethyläther (S. 615), Kalium-

nitrit und Eisessig (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 29). — Rothe Blättchen. Schmelzp.: 175° bis 176°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in siedendem Wasser.

b) ***2-Nitrosophloroglucin-1,3-Dimethyläther, 3,5-Dimethoxy-Parachinonmonoxim(4)*** $C_6H_2(O.CH_3)_2^{3,5}(:O)^1(:N.OH)^4$. *B.* Entsteht neben 3,5-Dimethoxy-Orthochinonoxim(2) (s. o.) zu etwa 15% des Gesammtproductes aus Phloroglucindimethyläther, Kaliumnitrit und Eisessig (W., P., *M.* **21**, 31). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 222°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, löslich in siedendem Wasser.

Nitrosophloroglucindiäthyläther $C_{10}H_{13}O_4N = C_6H_2(O.C_2H_5)_2(O)(NOH)$. a) ***α-Derivat, 2-Nitrosophloroglucin-1,5-Diäthyläther, 3,5-Diäthoxy-Orthochinonoxim(2)*** $C_6H_2(O.C_2H_5)_2^{3,5}(:O)^1(:NOH)^2$. *B.* Entsteht neben dem β-Derivat (s. u.) durch allmähliches Eintragen bei 0° von Eisessig in das Gemisch aus 2 Mol.-Gew. Phloroglucindiäthyläther (S. 615), gelöst in Kalilauge, und gesättigter KNO_2-Lösung (1 Mol.-Gew.) (MOLDAUER, *M.* **17**, 464; W., P., *M.* **18**, 347). Man extrahirt das nach 2—3-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugte, mit Eiswasser gewaschene und getrocknete (schliesslich bei 50—60°) Product mit absolutem Aether, wobei nur das α-Derivat gelöst wird. — Rothe Blättchen aus Aether. Schmelzp.: 117°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Löslich in verdünnten Alkalien und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit C_2H_5J entstehen α-Diäthoxychinonoximäthyläther (s. u.) und das Aethenylderivat des 2-Aminophloroglucin-1,5-Diäthyläthers (S. 618). Bei der Reduction mit $SnCl_2$ + HCl entsteht eine Verbindung $C_8H_{11}O_3N.HCl$ (?) (M., *M.* **17**, 477). Mit Phenylhydrazin entsteht ein Phenylhydrazon (Schmelzp.: gegen 152° unter Zersetzung). — $K.C_{10}H_{12}O_4N$ (bei 100°). Hellgrüne Nadeln aus Alkohol. Aeusserst leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_{10}H_{12}O_4N$. Niederschlag, aus rothbraunen, mikroskopischen Nadeln bestehend.

Oximäthyläther $C_{12}H_{17}O_4N = C_6H_2(O.C_2H_5)_2(:O)(:NO.C_2H_5)$. *B.* Entsteht neben dem Aethenylderivat des 2-Aminophloroglucin-1,5-Diäthyläthers (S. 618) bei 1-stdg. Kochen des trockenen Kaliumsalzes des α-Diäthoxychinonoxims mit überschüssigem C_2H_5J und absolutem Alkohol (M., *M.* **17**, 469; W., P., *M.* **18**, 368). — Trikline (v. LANG) Krystalle. Schmelzp.: 106° (M.); 92° (W., P.). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in verdünnter Kalilauge. Giebt bei der Reduction mit $SnCl_2$ + HCl 2-Aminophloroglucin-1,5-Diäthyläther (S. 618).

b) ***β-Derivat, 2-Nitrosophloroglucin-1,3-Diäthyläther, 3,5-Diäthoxy-Parachinonoxim(4)*** $C_6H_2(O.C_2H_5)_2^{3,5}(:O)^1(:NOH)^4$. *B.* Siehe oben das α-Derivat (M., *M.* **17**, 467; W., P., *M.* **18**, 347). Man krystallisirt das β-Derivat erst aus Alkohol, dann aus siedendem Ligroïn um. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 192—195° unter Zersetzung. Löslich in Alkalien mit gelblichbrauner Farbe, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird beim Kochen mit Eisessig nicht verändert. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit C_2H_5J entsteht β-Diäthoxychinonoximäthyläther (s. u.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Blauviolette Kryställchen aus verdünntem Alkohol. Aeusserst leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Grüner, krystallinischer Niederschlag.

Oximäthyläther $C_{12}H_{17}O_4N = C_6H_2(O.C_2H_5)_2(:O)(:NO.C_2H_5)$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von β-Diäthoxychinonoxim mit überschüssigem C_2H_5J und absolutem Alkohol (M., *M.* **17**, 475). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 117—118°. Sublimirt in grossen Spiessen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., sehr wenig in siedendem Wasser. Giebt bei der Reduction mit $SnCl_2$ und HCl 2-Aminophloroglucin-1,3-Diäthyläther (S. 618) (W., P., *M.* **18**, 370).

2,4-Dinitrosophloroglucin-1-Methyläther, 5-Methoxydichinoyldioxim(2,4) $C_7H_6O_5N_2 = C_6H(O.CH_3)^{(5)}(:O)_2^{1,3}(:N.OH)_2^{2,4}$. *B.* Aus Phloroglucinmonomethyläther (S. 615) mit Kaliumnitrit und Essigsäure bei —6° (W., P., *M.* **21**, 24). — Rothe Krusten. Zersetzt sich bei ca. 156°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Benzol. — Kaliumsalz $K.C_7H_5O_5N_2$. Fahlgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Dinitrophloroglucin $C_6H_4O_7N_2 = C_6H(NO_2)_2(OH)_3$. Diäthyläther $C_{10}H_{12}O_7N_2 = C_6H(OH)(NO_2)_2(O.C_2H_5)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben dem Triäthyläther (s. u.) durch Versetzen der noch warmen Lösung von 10 g 1,3,5-Trichlordinitrobenzol (S. 51) in 20 ccm Benzol mit der Lösung von 2,6 g Natrium in 45 ccm absolutem Alkohol (JACKSON, LAMAR, *Am.* **18**, 670). Man mässigt die Reaction durch Abkühlen und kocht schliesslich 10 Minuten auf dem Wasserbade. Man lässt die Lösung an der Luft verdunsten und behandelt den Rückstand mit Wasser, welches den Triäthyläther ungelöst lässt und das Natriumsalz des Diäthyläthers löst; die wässerige Lösung fällt man durch Salzsäure. — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. — $Na.C_{10}H_{11}O_7N_2$. Orangebraune Prismen aus Wasser.

Triäthyläther $C_{12}H_{16}O_7N_2 = C_6H(NO_2)_2(O.C_2H_5)_3$. *B.* Siehe oben den Diäthyläther (J., L., *Am.* **18**, 671). — Tafeln und Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 104—105°. Schwer löslich in CS_2 und kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

S. 1022, Z. 4 v. o. statt: „$C_{15}H_{21}N_2O_9$" lies: „$C_{15}H_{21}N_3O_9$".

2-Aminophloroglucin $C_6H_7O_3N = C_6H_2(NH_2)(OH)_3$. **1,3-Dimethyläther** $C_8H_{11}O_3N = C_6H_2(NH_2)(OH)(O.CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction des Dimethoxyparachinonmonoxims (S. 617) (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 32). — $C_8H_{11}O_3N.HCl + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 171—173°. Enthält 1 Mol. Krystallwasser.

1,5-Dimethyläther $C_8H_{11}O_3N = C_6H_2(NH_2)(OH)(O.CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction des Dimethoxy-Orthochinonmonoxims (S. 616) (W., P., *M.* **21**, 30). — $C_8H_{11}O_3N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 205—206°.

1,3-Diäthyläther $C_{10}H_{15}O_3N = C_6H_2(NH_2)(OH)(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduction des 3,5-Diäthoxy-Parachinonoxims(4) (S. 617) mittels Zinnchlorür (W., P., *M.* **18**, 362). — $C_{10}H_{15}O_3N.HCl + H_2O$. Zersetzt sich über 140°. Giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaction.

1,5-Diäthyläther $C_{10}H_{15}O_3N = C_6H_2(NH_2)(OH)(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3,5-Diäthoxy-Orthochinonoxim(2) (S. 617) durch Reduction mit Zinnchlorür (W., P., *M.* **18**, 360). — $C_{10}H_{15}O_3N.HCl$. Zersetzt sich über 130°, ohne zu schmelzen. Giebt in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ tiefkirschrothe Farbe.

N-Acetylderivat des 1,5-Diäthyläthers $C_{12}H_{17}O_4N = C_6H_2(NH.C_2H_3O)(OH)(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Aethenylderivat (s. u.) durch Einwirkung von Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung (W., P., *M.* **18**, 373). — Nadeln. Schmelzpunkt: 122,5° bis 123,5°.

N,N,O-Triacetylderivat des 1,3-Diäthyläthers $C_{16}H_{21}O_6N = C_6H_2(O.C_2H_5)_2(O.CO.CH_3).N(CO.CH_3)_2$. Schmelzp.: 81—83° (W., P., *M.* **18**, 363).

N,N,O-Triacetylderivat des 1,5-Diäthyläthers $C_{16}H_{21}O_6N = C_6H_2(O.C_2H_5)_2(O.CO.CH_3).N(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorhydrat mit Essigsäureanhydrid (W., P., *M.* **18**, 361). — Schmelzp.: 110—112°.

Aethenylderivat des 1,5-Diäthyläthers $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_2(O.C_2H_5)_2<^{O}_{N}>C.CH_3$. Zur Constitution siehe: WEIDEL, POLLAK, *M.* **18**, 353, 369. *B.* Entsteht neben dem Oximäthyläther des 3,5-Diäthoxy-Orthochinonoxims aus 3,5-Diäthoxyorthochinonoxim(2) (S. 617), C_2H_5J und absolutem Alkohol (MOLDAUER, *M.* **17**, 471). — Trikline (v. LANG, *M.* **17**, 471), glasglänzende Tafeln und Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 60° (M.); 58—59° (W., P.). Kp_{16}: 176,5°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Wird durch verdünnte Kalilauge nicht verändert. Giebt bei der Einwirkung von Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung Monoacetylaminophloroglucindiäthyläther (s. o.). — $C_{12}H_{15}O_3N.HCl$. Nadeln. Schmelzpunkt: 72—78°. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_{12}H_{15}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus HCl-haltigem Alkohol.

Verbindung $C_{12}H_{16}O_4NCl$. *B.* Aus dem Aethenylderivat des 2-Aminophloroglucin-1,5-Diäthyläthers (s. o.) durch Einwirkung von PCl_5 in $POCl_3$-Lösung (W., P., *M.* **18**, 378). — Schmelzp.: 82—85°. $Kp_{17,5}$: 201—202°. Enthält zwei Aethoxylgruppen.

Carbonylderivat des 2-Aminophloroglucin-1,5-Dimethyläthers $C_9H_9O_4N = (CH_3.O)_2C_6H_2<^{NH}_{O}>CO$. Nadeln. Schmelzp.: 210—211° (W., P., *M.*, **21**, 31).

Carbonylderivat des 2-Aminophloroglucin-1,5-Diäthyläthers $C_{11}H_{13}O_4N = (C_2H_5O)_2C_6H_2<^{NH}_{O}>CO$. *B.* Aus dem Chlorhydrat des 2-Aminophloroglucin-1,5-Diäthyläthers (s. o.) durch Erhitzen mit Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725) (W., P., *M.* **18**, 365). — Schmelzp.: 192—195°.

Harnstoffderivat des 2-Aminophloroglucin-1,3-Diäthyläthers, 2,6-Diäthoxy-4-Oxyphenylharnstoff $C_{11}H_{16}O_4N_2 = (C_2H_5O)_2C_6H_2(OH).NH.CO.NH_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen des Chlorhydrats des 2-Aminophloroglucin-1,3-Diäthyläthers (s. o.) mit Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725) (W., P., *M.* **18**, 366). — Schmelzp.: 199,5—201°.

2,4-Diaminophloroglucin-1-Methyläther $C_7H_{10}O_3N_2 = C_6H(O.CH_3)(OH)_2(NH_2)_2$. *B.* Aus Dinitrosophloroglucinmonomethyläther (S. 617) durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure (W., P., *M.* **21**, 26).

Hexaacetylverbindung $C_{19}H_{22}O_9N_2 = C_6H(O.CH_3)(O.CO.CH_3)_2[N(CO.CH_3)_2]_2$. Nadeln. Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in siedendem Methylalkohol, unlöslich in Benzol (W., P.).

*S. 1022, Z. 11 v. u. hinter „beseitigt" schalte ein: „Baeyer, B. **19**, 159".*

Derivate von Trioxybenzolen mit unbekannter Hydroxylstellung.

S. 1023, Z. 9 v. o statt: „61°" lies: „68°".

Trioxyaminobenzol $C_6H_7O_3N = C_6H_2(OH)_3.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 4—5-stdg. Kochen von 50 g salzsaurem 2,4,6-Triaminophenol (S. 415) mit 1000—1500 ccm Wasser im Wasserstoffstrom (OETTINGER, *M.* **16**, 249). Man verdampft im Vacuum, erwärmt den Rückstand mit Essigsäureanhydrid und zerlegt die gebildeten Acetylderivate

mit verdünnter Salzsäure im Rohr bei 105°. — Beim Erhitzen auf 155° mit Wasser entsteht 1,2,3,5-Tetraoxybenzol (S. 628). — $C_6H_7O_3N.HCl$. Kryställchen. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch $FeCl_3$ intensiv roth gefärbt.

Triacetylderivat $C_{12}H_{13}O_6N$. *B.* Entsteht neben dem Tetraacetylderivat bei gelindem Erwärmen von 1 Thl. rohem, salzsaurem Trioxyaminobenzol mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (Oe., *M.* **16**, 252). Man verdunstet die vom NH_4Cl abgesaugte Lösung im Vacuum und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um. Die erhaltenen Krystalle trennt man durch Benzol, in welchem das Triacetylderivat schwer löslich ist. — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 182—184°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in warmem Wasser, schwer in Benzol.

Tetraacetylderivat $C_{14}H_{15}O_7N$. *B.* Siehe das Triacetylderivat (Oe.). — Krystallkörner aus Benzol. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Selenylresorcin $C_{12}H_{10}O_5Se = [(HO)_2C_6H_3]_2SeO$. *B.* Aus Resorcin (S. 564) und $SeOCl_2$ in ätherischer Lösung (Michaelis, Kunckell, *B.* **30**, 2825). — Rothbraune, spröde Masse aus Alkohol. Schmelzp.: 170—173°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien, auch in NH_3.

Dichlortelluroresorcin $C_{12}H_{10}O_4Cl_2Te = [(HO)_2C_6H_3]_2TeCl_2$. *B.* Aus Resorcin (S. 564) und $TeCl_4$ in ätherischer Lösung (Rust, *B.* **30**, 2832). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Benzol und Aether. — Hydroxyd $C_{12}H_{10}O_4:Te(OH)_2$. Voluminöser, weisser Niederschlag.

2. *Phenole $C_7H_8O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)_3$ (*S. 1023*).

1 u. 2) ****Methylpyrogallol, 3,4,5-Trioxytoluol*** (*S. 1023*). Nadeln. Schmelzp.: 119°. Einwirkung von schmelzendem Aetzkali führt zu Gallussäure (Hptw. Bd. II, S. 1919) (Rosauer, *M.* **19**, 565).

***3,5-Dimethyläther** $C_9H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_2(O.CH_3)_2.OH$ (*S. 1023, Z. 24 v. o.*). Isolirung aus dem käuflichen „Pyrogalloldimethyläther" mittels des Aethylkohlensäureesters (s. u.) (Rosauer, *M.* **19**, 557). — Schmelzp.: 29—30°. Kp_{12}: 145—146°. Leicht löslich in Wasser und Aether. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung blauviolett. Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,93) liefert 3,4,5-Trioxytoluol (R., *M.* **19**, 562).

4,5-Dimethyläther und Trimethyläther *s. Hptw. Bd. II, S. 1023, sub* **2**, *2.*

Triacetylderivat $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3.C_6H_2(O.C_2H_3O)_3$. *B.* Beim 3—4-stdg. Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Methylpyrogallol (Rosauer, *M.*, **19**, 570). — Tafeln. Schmelzpunkt: 99°.

Aethylkohlensäureester des Methylpyrogallol-3,5-Dimethyläthers $C_{12}H_{16}O_5 = CH_3.C_6H_2(O.CH_3)_2(O.CO_2.C_2H_5)$. Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 111—113°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Aether, Benzol und siedendem Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig (R., *M.* **19**, 562).

4) ***2,4,5-Trioxytoluol.*** *B.* Durch Verseifen des Triacetates (s. u.) in methylalkoholischer Lösung durch HCl (Thiele, Winter, *A.* **311**, 350). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 131—132° (bei 125° Bräunung). Leicht löslich in Wasser. Oxydirt sich sehr leicht in wässeriger Lösung. Auf Zusatz von Soda entstehen die Salze des Oxytoluchinons (Spl. zu Bd. III, S. 360).

Triacetat $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3.C_6H_2(O.C_2H_3O)_3$. *B.* Aus Toluchinon (Hptw. Bd. III, S. 356) und Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas H_2SO_4 (bei 50—60°) (Th., W., *A.* **311**, 349; D.R.P. 101607; *C.* **1899** I, 1094). — Weisses Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 114—115° (Th., W.); 112—114° (B. & Co.). Die Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Wasser nicht roth [Unterschied vom Oxyhydrochinon (S. 613) und seinem Triacetat].

5) ***Methylphloroglucin, 2,4,6-Trioxytoluol.*** *B.* Durch Spaltung der Filixsäure (Hptw. Bd. II, S. 1967 u. Spl. dazu) mit Natronlauge und Zinkstaub (neben Phloroglucin selbst und anderen Homologen desselben) (Böhm, *A.* **302**, 177). Durch anhaltendes Kochen von 2,4,6-Triaminotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1129) mit Wasser (Weidel, *M.* **19**, 224; D.R.P. 103683; *C.* **1899** II, 504). — Nadeln aus Essigester und Xylol. Tafeln aus Wasser. Wird bei 170—180° braungelb. Schmilzt bei 214—216° (W.). Unzersetzt sublimirbar (B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigester und heissem Eisessig, unlöslich in Benzol. Schmeckt süsslich mit stark bitterem Nachgeschmack. Die mit NH_3 versetzte wässerige Lösung reducirt Silbersalze schon in der Kälte. $FeCl_3$ erzeugt eine blauviolette Färbung, die rasch in braunviolett übergeht und schliesslich verblasst. Alkalische Lösungen färben sich bald braun. Färbt einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn rothviolett. Beim Schmelzen mit KOH bildet sich viel Essigsäure. Bei der Einwirkung von Hydroxyl-

amin entstehen kleine, dunkle Krystalle, die beim Erhitzen verpuffen. Die Einwirkung von conc. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur führt zu Methylphloramin (S. 584). Mit Aethylaminlösung entsteht bei 130° Bisäthylaminokresol (S. 438); Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) dagegen erzeugt nur das Bisdiäthylammoniumsalz (s. u.) (FRIEDL, *M.* 21, 483). Liefert mit $CH_3J + NaOCH_3$ Hexamethylphlorogucin (S. 624) (Hauptproduct), Tetramethylphloroglucin (S. 624) und einen Körper vom Schmelzp. 116° (Pentamethylphloroglucin)(?) (REISCH, *M.* 20, 495). Durch Condensation mit Salicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 66) entsteht 8-Oxymethylfluoron (Spl. zu Bd. III, S. 737) (WEIDEL, WENZEL, *M.* 21, 69). Das Benzolazoderivat des Methylphloroglucins schmilzt bei 236—237° (BÖHM). — Bis-Diäthylammoniumsalz $C_7H_8O_3.2C_4H_{11}N$. Krystalle. Löslich in warmem Benzol, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther (FRIEDL).

Verbindung $C_5H_3O_2Cl_3$. *B.* Beim Chloriren von wasserhaltigem Methylphloroglucin in Tetrachlorkohlenstoff (SCHNEIDER, *M.* 20, 413). — Farblose Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 216°.

Methylphloroglucin-4-Methyläther $C_8H_{10}O_3 = (CH_3)^1C_6H_2(OH)_2^{2,6}(O.CH_3)^4$. Zur Constitution siehe: KONYA, *M.* 21, 424. *B.* Durch Einleiten von HCl in durch Eiswasser gekühlte, methylalkoholische Methylphloroglucinlösung (WEIDEL, *M.* 19, 230). — Monokline Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 124°. Kp_{20}: 195—198°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in siedendem Wasser und Ligroïn. Die wässerige Lösung giebt weder $FeCl_3$- noch Fichtenspahn-Reaction. Nimmt bei der Nitrosirung nur eine Nitrosogruppe auf (K.). Liefert bei Behandlung mit $NaO.CH_3 + CH_3J$ Tetramethylphloroglucinmonomethyläther (S. 624) und auch (?) Pentamethylphloroglucinmonomethyläther (S. 624) (REISCH, *M.* 20, 500).

Isomerer Methyläther (2-Methyläther?) des Methylphloroglucins $C_8H_{10}O_3 = C_7H_5(OH)_2(O.CH_3)$. *B.* Durch Spaltung des Aspidins (Spl. zu Bd. III, S. 619) mit Natronlauge (BÖHM, *A.* 302, 187). — Rechtwinklige Tafeln oder Prismen aus Wasser mit 1 Mol. H_2O, das im Exsiccator entweicht. Schmelzp.: 91° (wasserhaltig); 117—119° (wasserfrei). Chlorkalk erzeugt intensiv kirschrothe Färbung, die rasch in Gelb übergeht.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)(O.CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die siedende, methylalkoholische Lösung von Methylphloroglucin oder dessen 4-Monomethyläther (s. o.) (WEIDEL, *M.* 19, 232). — Mikroskopische Nadeln aus Xylol + Ligroïn. Schmelzp.: 60—61°. Kp_{20}: 178—180°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich in Ligroïn und Wasser. Wird von alkoholischem Alkali nicht verseift. Liefert bei der Methylirung in alkalischer Lösung den Trimethyläther (s. u.), mit Brom ein gegen Alkali beständiges Dibromid (HERZIG, THEUER, *M.* 21, 854).

Trimethyläther $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_2(O.CH_3)_3$. *B.* Durch Methylirung des Dimethyläthers (s. o.) in alkalischer Lösung (H., TH., *M.* 21, 855). — Schmelzp.: +10—13°. Kp_{18}: 140—142°.

Aethyldimethyläther $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3.C_6H_2(O.CH_3)_2(O.C_2H_5)$. *B.* Durch Aethylirung des Dimethyläthers (s. o.) in alkalischer Lösung (H., TH., *M.* 21, 855). — Krystalle. Schmelzp.: 38°. Kp_{16}: 149—151°.

Triacetylmethylphloroglucin $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3.C_6H_2(O.CO.CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Methylphloroglucin mit der 8—10-fachen Menge Essigsäureanhydrid (W., *M.* 19, 227). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Essigester und Benzol, schwer in siedendem Wasser.

Methylphloroglucin-Tris-Kohlensäureäthylester $C_{16}H_{20}O_9 = CH_3.C_6H_2(O.CO.O.C_2H_5)_3$. *B.* Durch Einwirkung von Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) auf Methylphloroglucin in wässeriger, alkalischer Lösung (W., *M.* 19, 229). — Oel. Kp_{17}: 245—248°.

3,5-Dichlormethylphloroglucin $C_7H_6O_3Cl_2 = (CH_3)^1C_6Cl_2^{3,5}(OH)_3^{2,4,6}$. *B.* 1-Methyl-1,3,3,5,5-Pentachlorcyclohexantrion(2,4,6) (Spl. Bd. I, S. 542) wird mit Essigsäure und Zinnchlorür 4 Stdn. stehen gelassen (SCHNEIDER, *M.* 20, 407). — Krystallnadeln aus Essigester mit 3 Mol. H_2O. Schmelzp.: 112—113°. Ist, bei 50° getrocknet, wasserfrei und schmilzt dann bei 133—134°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Benzol und Alkohol.

Triacetylderivat $C_{13}H_{12}O_6Cl_2 = C_7H_3Cl_2(O.CO.CH_3)_3$. Blättchen aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 166° (SCH., *M.* 20, 409). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Aether und Benzol.

3,5-Dibrommethylphloroglucin $C_7H_6O_3Br_2 = CH_3.C_6Br_2(OH)_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von Methylphloroglucin in Wasser oder Eisessig tropfenweise mit 2 Mol.-Gew. Brom (BÖHM, *A.* 302, 178; HERZIG, POLLAK, ROHM, *M.* 21, 500). — Krystallisirt aus Wasser in hellbraunen Nadeln, welche 3 Mol. H_2O enthalten und bei 110—112° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. Schmilzt wasserfrei bei 132—134° (H., P.,

R.); 137° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heissem Wasser. Spaltet mit verdünnten Alkalien Brom ab. Wird von essigsaurer Zinnchlorürlösung nicht verändert.

Dimethyläther $C_9H_{10}O_3Br_2 = CH_3.C_6Br_2(OH)(O.CH_3)_2$. *B.* Aus Methylphloroglucindimethyläther (S. 620) und Brom in Eisessiglösung (HERZIG, THEUER, *M.* **21**, 857). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 73—74°. Beständig gegen KOH.

Triacetylderivat $C_{13}H_{12}O_6Br_2 = CH_3.C_6Br_2(O.C_2H_3O)_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 166° (H., POLLAK, ROHM, *M.* **21**, 501).

3-Nitrosomethylphloroglucin-4-Methyläther, 6-Oxy-4-Methoxytoluchinonoxim(5) $C_8H_9O_4N = CH_3.C_6H(NO)(OH)_2(O.CH_3) = CH_3.C_6H(:O)(:NOH)(OH)(O.CH_3)$. *B.* Durch KNO_2 und Essigsäure aus Methylphloroglucinmonomethyläther (S. 620) (KONYA, *M.* **21**, 424). — Violette, blätterige Krystalle aus Alkohol, die sich bei 194° zersetzen.

3,5-Dinitrosomethylphloroglucin $C_7H_6O_5N_2 = CH_3.C_6(OH)_3(NO)_2$. *B.* Wird aus Methylphloroglucin, Kaliumnitrit und Eisessig als Kaliumsalz erhalten (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 55). — Nadeln mit 1 Mol.-Gew. H_2O. Zersetzt sich bei 154—155°. Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Wasser. Tauscht bei der Behandlung mit $NH_3O.HCl$ nur ein Sauerstoffatom aus. — Kaliumsalz $K.C_7H_5O_5N_2+H_2O$. Rothe Blättchen, bei 110° sich zersetzend. Leicht löslich in heissem Wasser.

3-Aminomethylphloroglucin-4-Methyläther $C_8H_{11}O_3N = CH_3.C_6H(OH)_2(O.CH_3)(NH_2)$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht bei der Reduction von Nitrosomethylphloroglucinmethyläther (s. o.) mittels Zinnchlorür (K., *M.* **21**, 426). — $C_8H_{11}O_3N.HCl$. Nadeln aus Salzsäure. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tetraacetylderivat $C_{16}H_{19}O_7N = CH_3.C_6H(O.CH_3)(O.CO.CH_3)_2N(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorhydrat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (K., *M.* **21**, 427). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

3,5-Diaminomethylphloroglucin $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3.C_6(NH_2)_2(OH)_3$. *B.* Durch Reduction des Dinitrosomethylphloroglucins (s. o.) mit Zinnchlorür und Salzsäure als Chlorhydrat (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 56).

Pentaacetylverbindung $C_{17}H_{20}O_8N_2 = CH_3.C_6(NH.CO.CH_3)_2(O.CO.CH_3)_3$. Nadeln. Schmelzp.: 217—218°. Unlöslich in Essigäther (W., P.).

Heptaacetylverbindung(?). Tafeln. Schmelzp.: 114°. Löslich in Essigäther (W., P.).

3. *Phenole $C_8H_{10}O_3$ (*S. 1023*).

2) ***Aethylphloroglucin*** $C_2H_5.C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus salzsaurem Diaminoäthylphenol (S. 439, Z. 14 v. u.) durch 15-stdg. Sieden mit Wasser (WEISWEILLER, *M.* **21**, 48). — Krystalle. Schmelzp.: 119—120°. Kp_{12}: 209—210°. Leicht löslich in Wasser und Aether, schwer in Benzol und Xylol. Giebt die Fichtenspahnreaction.

Triacetylverbindung $C_{14}H_{16}O_6 = C_8H_7(O.C_2H_3O)_3$. $Kp_{15,8}$: 208—209°.

3) ***Dimethylphloroglucin, 2,4,6-Trioxy-1,3-Dimethylbenzol*** $(CH_3)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Bei der Spaltung der Filixsäure (Hptw. Bd. II, S. 1967 u. Spl. dazu) mit Natronlauge und Zinkstaub (neben Phloroglucin selbst und anderen Homologen desselben) (BÖHM, *A.* **302**, 181). Durch 18—24-stdg. Kochen von 2,4,6-Triaminoxylol (Hptw. Bd. IV, S. 1131) mit Wasser, unter Einleiten von CO_2 (WEIDEL, WENZEL, *M.* **19**, 237; vgl. CASSELLA & Co., D.R.P. 103683; *C.* **1899** II, 504). — Gelblichweisse Nadeln aus Xylol. Krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig mit Krystall-Aether bezw. -Essigsäure. Lässt man die Eisessiglösung über Kalk verdunsten, so erhält man monokline (v. LANG) Krystalle, die keine Essigsäure enthalten. Krystallisirt aus Wasser mit 3 Mol. H_2O, die bei 100° entweichen. Schmelzp.: 163°. Löslich in kaltem Wasser, Essigester, Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aether, schwer in Benzol und Chloroform. Die Fichtenspahnreaction fällt je nach der Concentration der Lösung schwach rosenroth bis dunkelblauviolett aus. Die durch $FeCl_3$ hervorgerufene Violettfärbung verblasst bald und geht schliesslich in kirschroth über, wobei sich Ferrosalz bildet. Reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung. Verbraucht bei der Titration 1 Mol.-Gew. NaOH. Liefert beim Schmelzen mit KOH, unter Entwickelung von Wasserstoff, viel Essigsäure. Beim Kochen der methylalkoholischen Lösung mit (6 Mol.-Gew.) $NaOCH_3$ + (6 Mol.-Gew.) CH_3J entsteht neben Hexamethylphloroglucin (S. 624) Tetramethylphloroglucin (S. 624) (REISCH, *M.* **20**, 493). Liefert bei der Esterificirung mit absolutem Alkohol und HCl-Gas Mono- und Diäthyläther (S. 622) nebeneinander (HERZIG, HAUSER, *M.* **21**, 868).

4-Methyläther $C_9H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H(OH)_2.O.CH_3$. Zur Constitution: BOSSE, *M.* **21**, 1021. — *B.* Durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung des Dimethylphloroglucins (WEIDEL, WENZEL, *M.* **19**, 244). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 100° bis 101°. Kp_{21}: 188°. Leicht löslich in Alkohol. Liefert bei der Behandlung mit

(6 Mol.-Gew.) $NaOCH_3$ + (6 Mol.-Gew.) CH_3J Tetramethylphloroglucinmonomethyläther (S. 624) und vielleicht auch Pentamethylphloroglucinmonomethyläther (S. 624) (REISCH, *M.* **20**, 497).

Monoäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = C_6H(CH_3)_2(OH)_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylphloroglucin, absolutem Alkohol und HCl-Gas (HERZIG, HAUSER, *M.* **21**, 869). — Schmelzp.: 134° (aus Chloroform). Kp_{30}: 230°. Kp_{18}: 193°. Kp_{13}: 185°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H(CH_3)_2(OH)(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dimethylphloroglucin, absolutem Alkohol und HCl-Gas (H., H., *M.* **21**, 869). — Blätter aus Wasser. Nadeln aus Alkohol. Sechseckige Platten aus Aether. Schmelzp.: 100°. Flüchtig mit Wasserdampf. Liefert kein Oxim. Kann in alkalischer Lösung weiter alkylirt werden.

Triäthyläther $C_{14}H_{22}O_3 = C_6H(CH_3)_2(O.C_2H_5)_3$. *B.* Aus dem Diäthyläther durch Aethyljodid und KOH (H., H., *M.* **21**, 871). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 59°. Unlöslich in Alkali.

Triacetat des Dimethylphloroglucins $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3)_2C_6H(O.CO.CH_3)_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Dimethylphloroglucin mit der 10—15-fachen Menge Essigsäureanhydrid (WEIDEL, WENZEL, *M.* **19**, 242). — Nädelchen aus Essigester. Schmelzpunkt: 123°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Dimethylphloroglucin-Bis-Kohlensäureäthylester $C_{14}H_{18}O_7 = (CH_3)_2C_6H(OH)(O.CO.O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) auf Dimethylphloroglucin in wässerig-alkalischer Lösung (W., W., *M.* **19**, 243). — Fast farblose Masse von Terpentinconsistenz, die allmählich erstarrt, aber bei 35—40° wieder schmilzt. Kp_{16}: 242—243°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol, löslich in siedendem Ligroïn.

5-Chlordimethylphloroglucin $C_8H_9O_3Cl = (CH_3)_2^{1,3}C_6Cl^5(OH)_3^{2,4,6}$. *B.* 1,3-Dimethyl-1,3,5,5-Tetrachlorcyclohexantrion(2,4,6) (Spl. Bd. I, S. 544) wird mit Essigsäure und Zinnchlorür stehen gelassen (SCHNEIDER, *M.* **20**, 417). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 160—161°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser.

Triacetylderivat $C_{14}H_{15}O_6Cl = (CH_3)_2C_6Cl(O.C_2H_3O)_3$. Wasserhelle Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp.: 170° (S., *M.* **20**, 418).

5-Bromdimethylphloroglucin $C_8H_9O_3Br = (CH_3)_2C_6Br(OH)_3$. *B.* Aus 10 g Dimethylphloroglucin, gelöst in 35 ccm Eisessig, und 11 g Brom, gelöst in 20 ccm Eisessig (HERZIG, POLLAK, ROHM, *M.* **21**, 503). — Nadeln. Spaltet mit verdünnter, alkoholischer Kalilauge Brom ab.

Triacetylderivat $C_{14}H_{15}O_6Br = (CH_3)_2C_6Br(O.C_2H_3O)_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 168° (H., P., R., *M.* **21**, 503).

5-Nitrosodimethylphloroglucin, Dioxyxylochinonoxim $C_8H_9O_4N = (CH_3)_2^{1,3}C_6(NO)^5(OH)_3^{2,4,6} = (CH_3)_2C_6(OH)_2(:O)(:N.OH)$. *B.* Aus Dimethylphloroglucin und concentrirter, mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure in Aether bei —5° (BRAUNMAYR, *M.* **21**, 3). — Orangerothe Blättchen. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, ziemlich in siedendem Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. Giebt mit conc. Salzsäure eine intensiv violette Lösung. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaction nicht.

5-Nitrosodimethylphloroglucin-4-Methyläther, Methoxy-Oxyxylochinonoxim $C_9H_{11}O_4N = (CH_3)_2C_6(:O)(:NOH)(OH)(O.CH_3)$. *B.* Aus dem 4-Methyläther des Dimethylphloroglucins (S. 621) durch Amylnitrit und KOH (BOSSE, *M.* **21**, 1024). — Schmelzp.: 166,5°.

Oximmethyläther des Methoxy-Oxyxylochinonoxims $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3)_2^{1,3}C_6(OH)^6(O.CH_3)^4(:O)^2(:N.O.CH_3)^5$. *B.* Durch Methyljodid aus dem Silbersalz des Methoxy-Oxyxylochinonoxims. Aus dem Natriumsalz entsteht er neben einer Methenylverbindung (s. u.) (B., *M.* **21**, 1031). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 140°. Bei der Reduction entsteht Aminodimethylphloroglucinmonomethyläther (s. u.).

5-Aminodimethylphloroglucin $C_8H_{11}O_3N = C_6(CH_3)_2(OH)_3.NH_2$. *B.* Durch Reduction des Nitrosodimethylphloroglucins (s. o.) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BRAUNMAYR, *M.* **21**, 6). — $C_8H_{11}O_3N.HCl + H_2O$. — Nadeln.

4-Methyläther $C_9H_{13}O_3N = (CH_3)_2C_6(NH_2)(OH)_2(O.CH_3)$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht aus der entsprechenden Nitrosoverbindung (s. o.) durch Zinnchlorür und HCl (B., *M.* **21**, 1026). — Durch Oxydation entsteht 4-Methoxy-6-Oxy-1,3-Xylochinon(2,5) (Spl. zu Bd. III, S. 363).

Methenylderivat des 5-Aminodimethylphloroglucin(4)-Methyläthers $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)_2C_6(OH)(O.CH_3)<_{N}^{O}>CH$ (?). *B.* Aus dem Natriumsalz des Methoxy-Oxyxylochinonoxims (s. o.) durch Methyljodid neben dem Oximäther (s. o.) (B., *M.* **21**, 1033). — — Täfelchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 189,5°.

Tetraacetylderivat des 5-Aminodimethylphloroglucin-4-Methyläthers $C_{17}H_{21}O_7N = C_6(CH_3)_2(O.CH_3)(O.CO.CH_3)_2.N(CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des Chlor-

hydrats mit Essigsäureanhydrid (B., *M.* 21, 1027). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 137°.

Pentaacetylderivat des 5-Aminodimethylphloroglucins $C_{18}H_{21}O_8N = C_6(CH_3)_2(O.C_2H_3O)_3.N(C_2H_3O)_2$. Würfel. Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in heissem Aether (BRAUNMAYR, *M.* 21, 7).

Carbonylderivat des 5-Aminodimethylphloroglucin-4-Methyläthers $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3)_2C_6(OH)(O.CH_3)<\substack{O\\NH}>CO$. *B.* Aus dem Aminodimethylphloroglucinmonomethyläther durch Schmelzen mit Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725) (B., *M.* 21, 1030). — Schuppen aus Alkohol durch Wasser. Schmelzp.: 253—254° (uncorr.).

4. *Phenole $C_9H_{12}O_3$ (*S. 1023—1024*).

S. 1024, Z. 21 v. o. statt: „M. 5" lies: „M. 4".

3) ****Trimethylphloroglucin, 2,4,6-Trioxy-1,3,5-Trimethylbenzol*** $(CH_3)_3C_6(OH)_3$ (*S. 1024*). *B.* Bei der Spaltung der Filixsäure (Hptw. Bd. II, S. 1967 u. Spl. dazu) mit Natronlauge und Zinkstaub (neben niederen Homologen) (BÖHM, *A.* 302, 183). Durch 14-stdg. Kochen von Triaminomesitylen (Hptw. Bd. IV, S. 1131) mit Wasser unter Durchleiten von CO_2 (WEIDEL, WENZEL, *M.* 19, 257; D.R.P. 103683; *C.* 1899 II, 504). Durch Reduction von 1,3,5-Trimethyltribromcyclohexantrion mit $SnCl_2$ in Eisessig (HERZIG, POLLAK, ROHM, *M.* 21, 507). Die Triacetylverbindung entsteht aus dem Trimethyltribromcyclohexantrion durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (H., P., R.). — Nadeln aus Eisessig oder Xylol. Krystallisirt aus Wasser in prismatischen Nadeln mit 3 Mol. H_2O. Leicht löslich in Aethyl-, Methyl-Alkohol und Essigester, sehr wenig in Benzol. Schmeckt schwach bitter. Die wässerige Lösung giebt mit wenig $FeCl_3$ eine rothviolette, bald verblassende Färbung. Auf Zusatz von mehr $FeCl_3$ wird die Flüssigkeit braunviolett und scheidet schliesslich einen grauvioletten Niederschlag (Cedron, s. u.) ab, der allmählich graubraun wird. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte zu Metall reducirt. Giebt keine Fichtenspahnreaction. Verbraucht bei der Titration 1 Mol.-Gew. NaOH. Zerfällt beim Schmelzen mit KOH fast völlig in CO_2 und Essigsäure. Bei der Einwirkung von Brom auf die alkoholische Lösung entstehen verschiedene Körper, von denen einer bei 98°, der vorwiegend entstehende erst oberhalb 250° schmilzt. Durch Einwirkung von Brom in Eisessig entsteht Trimethyltribromcyclohexantrion (H., P., R., *M.* 21, 504). Beim Kochen der methylalkoholischen Lösung mit $NaOCH_3$ (12 Mol.-Gew.) + CH_3J (12 Mol.-Gew.) bis zur neutralen Lösung bildet sich fast ausschliesslich Hexamethylphloroglucin (S. 624) (REISCH, *M.* 20, 491). Liefert mit absolutem Alkohol und HCl-Gas nur einen Monoäthyläther (S. 624) (H., HAUSER, *M.* 21, 872).

Cedron $C_{16}H_{18}O_6$ (?). *B.* Man lässt in die Lösung von je 10 g Trimethylphloroglucin in 200 ccm 95%igem Alkohol unter fortwährendem Umrühren eine wässerige Lösung von sublimirtem Eisenchlorid langsam in der Kälte zufliessen (ČEČELSKY, *M.* 20, 781). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 305° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in anderen Solventien, leicht in verdünnten Alkalien und Soda. Zeigt saure Reaction, färbt sich nicht mit $FeCl_3$. Phenylhydrazin reagirt nicht mit Cedron, durch schmelzendes Alkali wird es unter Bildung geringer Mengen von Fettsäuren total verbrannt, ebenso durch $KMnO_4$ und Chromsäure. Mit HJ liefert es ein Reductionsproduct (s. u.) mit einem an Cedernholz erinnernden Geruch. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht ein Oel $C_6H_{10}O$ vom Kp: 132°. — Kaliumverbindung $K_3.C_{16}H_{15}O_6 + 6H_2O$. Aus Wasser farblose Krystalle.

Methyläther des Cedrons $C_{16}H_{17}(CH_3)O_6$. Aus $CH_3.OH$ fast weisse Krystalle. Schmelzp.: 298°. Löslich in warmer Esssigsäure, Benzol und verdünnten Laugen (Č.).

Acetylverbindung des Cedrons $C_{16}H_{17}(C_2H_3O)O_6$. *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von 5 g Cedron mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat auf 150° (Č., *M.* 20, 786). — Prismen aus Essigäther. Schmelzp.: 260°. Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_8H_{12}O$ bezw. $(C_8H_{12}O)_2$. *B.* Beim 4—5-stdg. Erhitzen von 1 g Cedron mit der zehnfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° (Č., *M.* 20, 789). — Farblose, syrupöse Masse. Kp_{16}: 201—203°. Im Vacuum krystallinisch erstarrend. Sehr wenig löslich in heissem Wasser und in verdünnter Kalilauge. Der Geruch erinnert an Cedernholz.

Trimethylphloroglucinmonomethyläther $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_3C_6(OH)_2.O.CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung des Trimethylphloroglucins (WEIDEL, WENZEL, *M.* 19, 264). — Nadeln aus Benzol oder Wasser. Schmelzp.: 120° bis 121°. Kp_{20}: 196—198°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung graugrün und fällt schliesslich einen grauweissen Niederschlag. Bei Einwirkung von Brom in Eisessig entsteht Trimethyltribromcyclohexantrion (HERZIG,

POLLAK, ROHM, *M.* 21, 510). Liefert in CH_3.OH-Lösung mit (2 Mol.-Gew.) $NaOCH_3$ + (2Mol.-Gew.) CH_3J den Pentamethylphloroglucinmonomethyläther (s. u.) (REISCH, *M.* 20, 496).

Monoäthyläther $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6(OH)_2(O.C_2H_5)$. *B.* Aus Trimethylphloroglucin, absolutem Alkohol und HCl-Gas (H., HAUSER, *M.* 21, 872). — Schmelzp.: 130° (aus Chloroform). Spaltet mit Brom Aethoxyl ab und geht in 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Tribromcyclohexantrion(2,4,6) über.

Triacetat des Trimethylphloroglucins $C_{15}H_{18}O_6 = (CH_3)_3C_6(O.CO.CH_3)_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Trimethylphloroglucin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid (WEIDEL, WENZEL, *M.* 19, 261). — Grosse, monokline (v. LANG) Krystalle bezw. kurze Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Trimethylphloroglucin-Bis-Kohlensäureäthylester $C_{15}H_{20}O_7 = (CH_3)_3C_6(OH)(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Trimethylphloroglucin und Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) in wässerig-alkalischer Lösung (W., W., *M.* 19, 262). — Zähe Masse, die in der Kältemischung erhärtet. Kp_{14}: 230—232°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Monobromtrimethylphloroglucin $C_9H_{11}O_3Br = (CH_3)_3C_6H_2BrO_3$? *B.* Durch Einwirkung von Brom auf die Producte, welche bei der Methylirung des Methylphloroglucinmonomethyläthers (S. 620) entstehen (HERZIG, THEUER, *M.* 21, 863). — Monokline (v. LANG) Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 129—131°.

4) ***2,4,5-Trioxy-1-Propylbenzol*** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_2(OH)_3$. Trimethyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(O.CH_3)_3$. *B.* Durch Reduction von Asaron (S. 625) mit Natrium + Alkohol (KLAGES, *B.* 32, 1440). — Krystallmasse, die unterhalb 0° schmilzt, bezw. geruchloses, dünnflüssiges Oel. Kp_{88}: 159—160°. Kp_{760}: 258—260°. D_4^{16}: 1,038.

5. *Phenole $C_{10}H_{14}O_3$ (*S. 1024—1025*).

1) ***Tetramethylphloroglucin*** $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \quad\; CH}{CO.C(CH_3)_2}>C.OH$ (?) (*S. 1024—1025*). *B.* Beim Kochen von Dimethylphloroglucin (S. 621) mit $NaOCH_3$ + CH_3J in Methylalkohol (neben Hexamethylphloroglucin, s. u.) (REISCH, *M.* 20, 493). Aus dem Tetramethylphloroglucinmonomethyläther (s. u.) mittels HJ (R., *M.* 20, 499). — Krystallnadeln aus Benzol. Schmelzp.: 187—188°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, sehr leicht in absolutem Methylalkohol. Seine Lösung in verdünntem Ammoniak wird durch $AgNO_3$ selbst beim Erwärmen nicht reducirt, seine wässerige Lösung durch $FeCl_3$ schwach rothviolett gefärbt, ohne dass beim weiteren Zusatz des Chlorids eine Fällung eintritt.

Monomethyläther $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \quad\; CH}{CO.C(CH_3)_2}>C.O.CH_3$. *B.* Aus dem Mono- und auch Dimethylphloroglucin-Monomethyläther (S. 620, 621) mittels $NaO.CH_3$ + CH_3J in Methylalkohol (R., *M.* 20, 498). — Trikline (v. LANG) Tafeln. Schmelzp.: 63°. Kp_{14}: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigäther, fast unlöslich in Wasser. HJ führt in Tetramethylphloroglucin über. Verliert beim Bromiren das Methyl der Methoxylgruppe und bildet das Dibromtetramethylphloroglucin (s. u.) (HERZIG, THEUER, *M.* 21, 859).

Acetylderivat des Bromtetramethylphloroglucins $C_{12}H_{15}O_4Br = (CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \quad\; CBr}{CO.C(CH_3)_2}>C.O.CO.CH_3$. *B.* Aus Dibromtetramethylphloroglucin (s. u.) durch Essigsäureanhydrid (HERZIG, THEUER, *M.* 21, 862). — Nadeln. Schmelzp.: 135°.

Dibromtetramethylphloroglucin $C_{10}H_{12}O_3Br_2 = C_6O_3(CH_3)_4Br_2$. *B.* Durch Einwirkung von Brom in Eisessiglösung auf Tetramethylphloroglucin oder dessen Methyläther (H., T., *M.* 21, 859). — Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 95°. Tauscht beim Acetyliren Brom gegen Acetyl aus.

2) ***Trioxy-p-Cymol*** $C_6H_3(OH)_3(CH_3).C_3H_7$. Hydrothymochinon-Benzolsulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H(OH)_2(CH_3).C_3H_7$ *s. S. 586.*

6. *Pentamethylphloroglucin $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C(CH_3)}{CO.C(CH_3)_2}>C.OH$ (*S. 1025*). *B.*

Aus dem Pentamethylphloroglucinmonomethyläther (s. u.) mittels HJ (REISCH, *M.* 20, 497).

Monomethyläther $C_{12}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C(CH_3)}{CO.C(CH_3)_2}>C.O.CH_3$. *B.* Aus dem Trimethylphloroglucinmonomethyläther (S. 623) durch Kochen mit (2 Mol.-Gew.) $NaOCH_3$ + (2 Mol.-Gew.) CH_3J in Methylalkohol (R., *M.* 20, 496). — Flüssigkeit von einem an Petersilie erinnernden Geruch. Kp_{19}: 139°. HJ führt in Pentamethylphloroglucin über.

7. *Hexamethylphloroglucin $C_{12}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C(CH_3)_2}{CO.C(CH_3)_2}>CO$ (*S. 1025*). *Darst.*

Aus Trimethylphloroglucin (S. 623) durch Erhitzen mit (12 Mol.-Gew.) $NaOCH_3$ +

(12 Mol.-Gew.) CH_3J in Methylalkohol (REISCH, *M.* 20, 492). — Monokline (v. LANG) Nadeln.

Triäthylphloroglucin *s. Hptw. Bd. III, S. 315.*

8. *Phenole $C_{14}H_{22}O_3$ (*S. 1025—1026*).

2) ***Ditertiärbutylpyrogallol*** $(C_4H_9)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol (S. 611) und tert.-Butylchlorid (Spl. Bd. I, S. 35) mittels $FeCl_3$ (RÓZYCKI, *B.* 32, 2428). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 119°. Sehr wenig löslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Triacetylderivat $C_{20}H_{28}O_6 = (C_4H_9)_2C_6H(O.CO.CH_3)_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 163° (R., *B.* 32, 2429).

C. *Phenole $C_nH_{2n-8}O_3$ (*S. 1026*).

***1[1]-Propenylphentriol(2,4,5)** $C_9H_{10}O_3$ (*S. 1026*). ***Trimethyläther, Asaron** $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3O)_3{}^{2,4,5}C_6H_2(CH:CH.CH_3)^1$ (*S. 1026*). Zur Constitution s. GATTERMANN, EGGERS, *B.* 32, 290. — *V.* Im Matico-Oele (SCHIMMEL & Co., *C.* 1898 II, 985). — *B.* Durch 7-stdg. Erhitzen von Asarylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 108) mit Propionsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) + Natriumpropionat (Spl. Bd. I, S. 150) auf 150°, neben 2,4,5-Trimethoxy-β-Methylzimmtsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1954) (G., E., *B.* 32, 290). — Geht bei der Reduction mit Natrium + Alkohol in den Trimethyläther des 2,4,5-Trioxy-Propylbenzols (S. 624) über (KLAGES, *B.* 32, 1440).

Myristicin (Methyl-Methylenäther eines Butenyl-Trioxybenzols) *s. Hptw. Bd. III, S. 638 u. Spl. dazu.*

D. *Phenole $C_nH_{2n-12}O_3$ (*S. 1027*).

I. *Trioxynaphtaline, Naphtentriole $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$ (*S. 1027*).

1) ***1,2,4-Trioxynaphtalin*** (*S. 1027*). *B.* Durch Verseifen des 1,2,4-Trioxynaphtalintriacetats (S. 626) in alkoholischer Lösung mittels HCl im CO_2-Strome (THIELE, WINTER, *A.* 311, 346; vgl. D.R.P. 101607; *C.* 1899 I, 1094). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Aether und Alkohol, sehr wenig in Benzol.

4-Resorcinäther $C_{16}H_{12}O_4 = (OH)C_6H_4.O.C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Aus β-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 389) und Resorcin (S. 564) beim Erwärmen in Eisessig (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* 30, 2567). — Schmelzp.: 236—240°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Lösung in Natronlauge ist zunächst rosa, später blaugrün gefärbt. — Das Acetylproduct schmilzt bei 169—170°.

2-Pyrogalloläther $C_{16}H_{12}O_5 = (OH)_2C_6H_3.O.C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Beim gelinden Erwärmen molekularer Mengen von α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 370) und Pyrogallol (S. 611) in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (B., F., *B.* 30, 1464, 2565). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 240—246° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und $CHCl_3$. Giebt bei der Destillation über Zinkstaub (in sehr geringer Menge) β-Phenylnaphtalin(?). Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft gelblichgrün und später schmutzigbraun.

4-Pyrogalloläther $C_{16}H_{12}O_5 = (OH)_2C_6H_3.O.C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Aus β-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 389) und Pyrogallol (S. 611) beim Erwärmen mit Eisessig und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (B., F., *B.* 30, 2567). — Schmelzp.: 242—245°. Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft bläulich rosaroth, dann braun.

2-α-Naphtoläther $C_{20}H_{14}O_3 = C_{10}H_7.O.C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Aus α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 370) und α-Naphtol (S. 502) beim Erwärmen in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (B., F., *B.* 30, 2566). — Nädelchen. Schmelzp.: 240—245°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$, löslich in Natronlauge mit schwach grüner Farbe. Bräunt sich sehr leicht an der Luft.

4-α-Naphtoläther $C_{20}H_{14}O_3 = C_{10}H_7.O.C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Aus β-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 389) und α-Naphtol (S. 502) beim Erwärmen in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (B., F., *B.* 30, 2567). — Schwärzt sich gegen 140° und zersetzt sich bei 220°. Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft grün.

Tetracetylderivat des 1,2,4-Trioxynaphtalin-2-Pyrogalloläthers $C_{24}H_{20}O_9 = (CH_3.CO.O)_2C_6H_3.O.C_{10}H_5(O.CO.CH_3)_2$. Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 165—170°.

Sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester (Blumenfeld, Friedländer, *B.* **30**, 2565).

Tetracetylderivat des **1,2,4-Trioxynaphtalin-4-Pyrogalloläthers** $C_{24}H_{20}O_9$ = $(CH_3.CO.O)_2C_6H_3.O.C_{10}H_5(O.CO.CH_3)_2$. Schmelzp.: 184—188°. Leicht löslich in Eisessig und Essigester, sehr wenig in Alkohol (B., F., *B.* **30**, 2567).

Diacetylderivat des **1,2,4-Trioxynaphtalin-2-α-Naphtoläthers** $C_{24}H_{18}O_5$ = $C_{10}H_7.O.C_{10}H_5(O.CO.CH_3)_2$. Krystalle aus Eisessig. Erweicht gegen 240°, schmilzt aber noch nicht bei 300°. Sehr wenig löslich (B., F., *B.* **30**, 2566).

1,2,4-Trioxynaphtalintriacetat $C_{16}H_{14}O_6$ = $C_{10}H_5(O.CO.CH_3)_3$. *B.* Aus β-Naphtochinon (53 g) (Hptw. Bd. III, S. 389) und Acetanhydrid (35 g) in Gegenwart von H_2SO_4 (5—10 ccm) bei 30—40° (Thiele, Winter, *A.* **311**, 345; vgl. D.R.P. 101607; *C.* **1899** I, 1094). Beim Eintragen von β-Naphtochinon (1 Mol.-Gew.) in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 1 Mol.-Gew. $ZnCl_2$ in Acetanhydrid (T., W.). Aus 1 Thl. α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 370) und einer Lösung von $ZnCl_2$ in 5—6 Thln. Acetanhydrid bei 50° (T., W.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135°.

Diacetylderivat des **3-Jod-1,2,4-Trioxynaphtalin-2-Methyläthers, 1,4-Bis-acetoxy-2-Methoxy-3-Jodnaphtalin** $C_{15}H_{13}O_5J$ = $CH_3.O.C_{10}H_4J(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Aus 3-Jod-1,2,4-Trioxynaphtalin-2-Methyläther [erhalten aus 3-Jod-2-Oxynaphtochinon(1,4)-Methyläther (Hptw. Bd. III, S. 384) mit $SnCl_2$ + HCl] durch Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (Kehrmann, Mascioni, *B.* **28**, 347). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 162—163°.

1,2-Dioxynaphtyl(4)-Phenylsulfon $C_{16}H_{12}O_4S$ = $(OH)_2C_{10}H_5.SO_2.C_6H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von β-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 389) mit wässeriger Benzolsulfinsäurelösung (S. 66) (Hinsberg, *B.* **28**, 1316). — Prismen aus Essigsäure. Schmelzp.: 185° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol.

1,2-Dioxynaphtalin-4-Thiosulfonsäure $C_{10}H_8O_5S_2$ = $(HO)_2C_{10}H_5.S.SO_3H$. *B.* Durch Einwirkung von thioschwefelsauren Salzen auf β-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 389) (Bayer & Co., D.R.P. 71314; *Frdl.* **III**, 504). — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Kaliumsalz $K.C_{10}H_7O_5S_2$. Nadeln oder Prismen aus Wasser.

2) ***1,4,5-Trioxynaphtalin*** *s. Hptw. Bd. II, S. 1027: Hydrojuglone.*

3) ***1,3,x-Trioxynaphtalin*** *s. Hptw. Bd. II, S. 1027, Z. 4 v. u.*

4) ***1,2,3-Trioxynaphtalin, Naphtopyrogallol.*** *B.* 5 g α-Dichlortriketohydronaphtalin (Spl. zu Bd. III, S. 314) werden in wenig warmem Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit einigen Cubikcentimeter Salzsäure und überschüssiger conc. $SnCl_2$-Lösung versetzt; die sich ausscheidenden Krystalle werden mit einem Gemisch von HCl und Eisessig gewaschen und enthalten 1 Mol. Eisessig. Sie werden in absolutem Alkohol gelöst und mit Salzsäure versetzt, worauf das Naphtopyrogallol sich in Krystallen ausscheidet (Zincke, Noack, *A.* **295**, 17). Man kocht Isonaphtazarin (Hptw. Bd. III, S. 385) 3 Stunden mit 3 Thln. Zink und 20 Thln. verdünnter Schwefelsäure und dampft ein (Z., Ossenbeck, *A.* **307**, 18). — Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Eisessig, löslich in Wasser. Die Verbindung zersetzt sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung sowie beim Erhitzen für sich über 250°. Die anfangs farblose, alkalische Lösung wird nach einiger Zeit dunkel-kirschroth und giebt dann mit Salzsäure einen bräunlichgelben, krystallinischen Niederschlag (vgl. dazu: Z., O., *A.* **307**, 3; Z., N., *A.* **295**, 17).

Triacetat $C_{16}H_{14}O_6$ = $C_{10}H_5(O.CO.CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Naphtopyrogallol mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium (Z., N., *A.* **295**, 19). — Prismen oder Tafeln (aus heissem Eisessig). Schmelzp.: 250—255°. Löslich in Eisessig und Aceton, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

5) ***1,3,6-Trioxynaphtalin.*** *B.* Aus der 1,6-Dioxynaphtalinsulfonsäure(3), welche aus 5-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(7) (S. 533) durch Erhitzen mit Wasser auf 200° gewonnen wird, durch Alkalien unterhalb 270° (Kalle & Co., D.R.P. 112176; *C.* **1900** II, 700). — Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in kaltem Wasser. Beim anhaltenden Verschmelzen mit Alkalien entsteht m-Kresol (S. 428). — Beim Umkrystallisiren entsteht ein isomerer Körper (Diketo-Form?), der bei 250° noch nicht schmilzt, in Wasser sehr wenig löslich ist und mit Diazoverbindungen schwieriger reagirt.

6) ***1,6,7-Trioxynaphtalin.*** *B.* Aus 1,6,7-Trioxynaphtalinsulfonsäure(3) (s. u.) durch Erhitzen mit Wasser oder Mineralsäuren (Cassella & Co., D.R.P. 110618, 112098; *Frdl.* **V**, 520, 935). — Schmelzp.: 177° (Friedländer, *Frdl.* **V**, 935). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, kaum in Benzol und Chloroform. $FeCl_3$ giebt intensiv blaue Färbung. Verwendung für Azofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 110904; *C.* **1900** II, 547. — Die Triacetylverbindung schmilzt bei 144° (F.).

1,6,7-Trioxynaphtalinsulfonsäure(3) $C_{10}H_8O_6S = C_{10}H_4(OH)_3.SO_3H$. *B.* Aus Naphtol(2)-Trisulfonsäure(3,6,8) durch Verschmelzen mit Alkalien (C. & Co.). — Giebt beim Erhitzen mit Wasser oder Mineralsäuren 1,6,7-Trioxynaphtalin.

8) ***1,3,8-Trioxynaphtalin.*** **1,3,8-Trioxynaphtalinsulfonsäure(6)** $C_{10}H_8O_6S = (HO)_3C_{10}H_4.SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Naphtol(1)-trisulfonsäure(3,6,8) (S. 513) oder 1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäure(3,6) (S. 597) mit Aetzalkalien auf Temperaturen über 275° (Bayer & Co., D.R.P. 78604; *Frdl.* **IV**, 604). — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Die neutralen Lösungen fluoresciren grünblau. Liefert in essigsaurer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Diazobenzol einen orangefarbenen, mit 2 Mol.-Gew. Diazobenzol einen braunen Farbstoff.

Trioxynaphtalinsulfonsäure (unbekannter Constitution) $C_{10}H_8O_6S = C_{10}H_4(OH)_3.SO_3H$. *B.* Aus Naphtalintetrasulfonsäure(1,3,5,7) durch Schmelzen mit Kali bei 280° (Bayer & Co., D.R.P. 80464; *Frdl.* **IV**, 605). — Die neutralen Salze lösen sich in Wasser mit rother Farbe und schwach blauer Fluorescenz. Verwendung für Polyazofarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 87583; *Frdl.* **IV**, 782.

2. Phenol $C_{16}H_{20}O_3 = C_{16}H_{17}(OH)_3$. *V.* Im Sellerieöl in geringer Menge (Ciamician, Silber, *B.* **30**, 495). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 66—67°. Kp_{13}: 209°. Löslich in Kalilauge mit schwach gelber Farbe.

S. 1028, Z. 2 v. o. statt: „Batenylnaphtentriol" lies: „Pentenylnaphtentriol".

Eα. Phenole $C_nH_{2n-18}O_3$.

Phenole $C_{14}H_{10}O_3$.

1) ***3,4,x-Trioxyphenanthren*** $\begin{matrix} CH.C_6H_3(OH) \\ \vdots \\ CH.C_6H_2(OH)_2 \end{matrix}$. **Dimethyläther, Thebaol** $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_7(OH)(O.CH_3)_2$. Zur Constitution vgl.: Freund, Göbel, *B.* **30**, 1371, 1388; Pschorr, *B.* **33**, 178; P., Sumuleanu, *B.* **33**, 1815. *B.* Aus Acetylthebaol (s. u.) durch Verseifung mit alkoholischem Natron (F., G.). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Giebt bei der Zinkstaub-Destillation Phenanthren.

Acetylthebaol $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_7(O.CH_3)_2(O.CO.CH_3)$. *B.* Neben Methyloxäthylamin bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Thebain (Hptw. Bd. III, S. 909) oder neben Dimethyloxäthylamin bei derselben Reaction mit Thebainmethyljodid (F., G., *B.* **30**, 1357, 1386). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 118—122°. Unlöslich in Kalilauge und Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroïn. Wird durch Chromsäure in Eisessiglösung zu Acetylthebaolchinon oxydirt.

Dibrom-Acetylthebaol $C_{18}H_{14}O_4Br_2$. *B.* Aus Acetylthebaol durch Bromiren in Chloroformlösung (F., G., *B.* **30**, 1389). — Weisse Blätter. Schmelzp.: 179°.

2) ***1,5,6-Trioxyphenanthren.*** **1,5-Dimethyläther, α-Pseudothebaol** $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_7(OH)(O.CH_3)_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen seiner 10-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1977) mit der 15-fachen Menge Eisessig auf 215—225° (Pschorr, *B.* **33**, 181). — Schwach gefärbte Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 164—165° (corr.). Schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge fällt conc. Lauge das Natriumsalz in Blättchen. Erwärmt man die Eisessiglösung des α-Pseudothebaols oder seiner Acetylverbindung mit conc. Schwefelsäure, so fällt ein dunkelbrauner Körper aus, der nach dem Waschen mit Eisessig und Aether ein blauschwarzes, schwer lösliches Pulver bildet, das in viel Nitrobenzol mit blauer, in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe löslich ist.

Trimethyläther $C_{17}H_{16}O_3 = C_{14}H_7(O.CH_3)_3$. *B.* Durch Methylirung von α-Pseudothebaol (P., *B.* **33**, 182). — Blättchen aus (20 Thln.) Alkohol. Schmelzp.: 135° (corr.). Leicht löslich, ausser in Ligroïn, unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{16}O_3.C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 126° (corr.). Wird durch längeres Kochen mit verdünntem Alkohol zerlegt.

Acetyl-α-Pseudothebaol $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_7(O.CH_3)_2^{1,5}(O.CO.CH_3)^6$. Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 96—97° (P., *B.* **33**, 182).

Dibrom-1,5,6-Trimethoxyphenanthren $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_{14}H_5Br_2(O.CH_3)_3$. *B.* Aus dem Trimethyläther und Brom in Chloroform (P., *B.* **33**, 183). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 139—141° (corr.). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

3) ***1,2,9- oder 1,2,10-Trioxyanthracen**, s. Desoxyalizarin, Hptw. Bd. II, S. 1114 u. Spl. dazu.*

G. *Phenole $C_nH_{2n-40}O_3$ (*S. 1029*).

Tris-β-Oxynaphtylmethan $C_{31}H_{22}O_3 = (HO.C_{10}H_6)_3CH$.

Anhydrid $C_{31}H_{20}O_2 = OH.C_{10}H_6.CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$. *B.* Entsteht bei der Einwirkung von $CHCl_3$ auf β-Naphtol in Gegenwart von Alkali (Fosse, *C. r.* **132**, 696; vgl. Rousseau, *A. ch.* [5] **28**, 188). Durch Einwirkung von β-Oxynaphtoëaldehyd auf β-Naphtol in Eisessig bei Gegenwart von H_2SO_4 (F., *C. r.* **132**, 787). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 273° (F.). Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in wässerigen Alkalien, löslich in alkoholischen Alkalien. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht ein in goldglänzenden Nadeln krystallisirendes Nitrat. Durch Acetylchlorid + Essigsäure entsteht eine aus Benzol krystallisirende Acetylverbindung, welche sich gegen 280° zersetzt.

Methyläther des Anhydrids $C_{32}H_{22}O_2 = CH_3.O.C_{10}H_6.CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$. Schmelzp.: 255° (F., *C. r.* **132**, 788).

Aethyläther $C_{33}H_{24}O_2 = C_{31}H_{19}O(O.C_2H_5)$. Schmelzp.: 304° (F., *C. r.* **132**, 788).

Acetat $C_{33}H_{22}O_3 = C_{31}H_{19}O(O.CO.CH_3)$. Schmelzp.: 285° (F., *C. r.* **132**, 788).

IX. *Phenole mit vier Atomen Sauerstoff (*S. 1029—1040*).

A. *Phenole $C_nH_{2n-6}O_4$ (*S. 1029—1034*).

I. *Tetraoxybenzol $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$ (*S. 1029—1033*).

1) ****1,2,3,4-Phentetrol, 1,2,3,4-Tetraoxybenzol, Apionol*** (*S. 1029—1030*).

S. 1029, Z. 1 v. u. statt: „$C_{10}H_{10}O_3$" lies: „$C_{10}H_{10}O_6$".

Dimethyläther, Dillöldimethylapionol $C_8H_{10}O_4 = (OH)_2C_6H_2O_2(O.CH_3)_2$. *B.* Bei der trockenen Destillation der durch Schmelzen von 1 Thl. Dillölapiolsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1991) mit 5 Thln. KOH dargestellten Dillöldimethylapionolcarbonsäure (Ciamician, Silber, *B.* **29**, 1807). — Flüssig. Kp: 283°. Beim Methyliren entsteht dasselbe Tetramethylapionol (s. u.), wie aus Petersilien-Dimethylapionol (Hptw. Bd. II, S. 1029, Z. 2 v. u.).

*Tetramethyläther, Tetramethylapionol $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_2(O.CH_3)_4$ (*S. 1030*). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1,5 g Dillöldimethylapionol mit 2 g KOH, 6 ccm Holzgeist und 5 g CH_3J auf 100° (C., S., *B.* **29**, 1808). — Rhombische (Boëris, *B.* **29**, 1808) Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 89°.

Dillöldimethyldiacetylapionol $C_{12}H_{14}O_6 = (C_2H_3O.O)_2.C_6H_2(O.CH_3)_2$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 85° (C., S.).

Dillöldibromapion $C_9H_8O_4Br_2 = CH_2{:}O_2{:}C_6Br_2(O.CH_3)_2$. *B.* Aus 2 g Dillölapiolsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1991), gelöst in 20 ccm Eisessig, und 1 ccm Brom (C., S., *B.* **29**, 1808). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 92°.

2) ****1,2,3,5-Tetraoxybenzol*** (*S. 1030—1032*). *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen auf 155°, bei Luftabschluss, von 10 g salzsaurem Trioxyaminobenzol (S. 618—619) mit 150 ccm Wasser (Oettinger, *M.* **16**, 256). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 165°. Aeusserst zersetzlich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Chloroform. — Das Acetylderivat schmilzt bei 238° (Oe.).

*2-Methyläther, Iretol $C_7H_8O_4 = CH_3.O.C_6H_2(OH)_3$ (*S. 1030*). *B.* Entsteht beim Kochen des Chlorhydrates des Diaminodioxybenzolmethyläthers (S. 575) mit Wasser (24 Stunden), dem etwas $SnCl_2$ zugesetzt ist, während ein CO_2-Strom die Flüssigkeit passirt (Kohner, *M.* **20**, 933).

*Dimethyläther $C_8H_{10}O_4 = (CH_3.O)_2C_6H_2(OH)_2$ (*S. 1030—1031*). a) ****1,3-Dimethyläther*** (*S. 1030—1031*). {*B.* Bei der Reduction des} 2,6-Dioxychinondimethyläthers (Hptw. Bd. III, S. 349 u. Spl. dazu) {(Hofmann, *B.* **8**, 67; *B.* **11**, 332; Will, *B.* **21**, 609}, 2026). *Das Citat „Nietzki, Rechberg, B. **23**, 1217" ist hier zu streichen. — Schmelzpunkt: 158°.*

*1,2,3-Trimethyläther, Antiarol $C_9H_{12}O_4 = (CH_3.O)_3C_6H_2.OH$ (*S. 1031, Z. 7 v. o.*). *V.* Im eingedickten Milchsaft (Pfeilgift) von Antiaris toxicaria (Indien) (Kiliani, *C.* **1896 II**, 591). — Nadeln oder Blätter aus Wasser. Leicht löslich in Alkohol, schwer in reinem Aether.

2-Aethyläther $C_8H_{10}O_4 = (C_2H_5.O)C_6H_2(OH)_3$. *B.* Bei längerem Kochen des Dichlorhydrates des Diaminodioxybenzoläthyläthers (S. 575) mit Wasser (KOHNER, *M.* **20**, 938). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220° (uncorr.).

Der im Hptw. S. 1031, Z. 14—16 v. o. aufgeführte **Diäthyläther**, *sowie der* **Tetraäthyläther** (*Z. 20—23 v. o.*) *und das* **Diäthylätheracetat** (*Z. 27—28 v. o.*) *sind Derivate des 1,2,4,5-Tetraoxybenzols und daher sub Nr. 3 (s. u.) zu registriren.*

Triacetylverbindung des 2-Methyläthers $C_{13}H_{14}O_7 = C_6H_2(O.CH_3)(O.C_2H_3O)_3$. Schmelzp.: 49°. Kp_{25}: 230° (KOHNER, *M.* **20**, 935).

Triacetylverbindung des 2-Aethyläthers $C_{14}H_{16}O_7 = C_6H_2(O.C_2H_5)(O.C_2H_3O)_3$. Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 74°. Kp_{17}: 232° (K., *M.* **20**, 938).

S. 1031, Z. 6 v. u. statt: „B. ***36***" *lies: „B.* ***26***".

3) ****1,2,4,5-Phentetrol*** (*S. 1032—1033*).

S. 1032, Z. 4 v. o. statt: „Dioxychinon" lies: „2,5-Dioxychinon".

1,4-Dimethyläther $C_8H_{10}O_4 = (CH_3.O)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduction von 2,5-Dioxychinondimethyläther (Spl. zu Bd. III, S. 349) (NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1217). — Blättchen. Schmelzp.: 166°.

2,5-Diäthyläther *s. Hptw. Bd. II, S. 1031, Z. 14 v. o.*

Tetraäthyläther *s. Hptw. Bd II, S. 1031, Z. 20 v. o.*

Diäthylätheracetat *s. Hptw. Bd. II, S. 1031, Z. 27 v. o.*

***Dichlortetraoxybenzol, 3,6-Dichlordioxyhydrochinon** $C_6H_4O_4Cl_2 = C_6Cl_2(OH)_4$ (*S. 1032*). **1,4-Diisoamyläther** $C_{16}H_{24}O_4Cl_2 = (OH)_2C_6Cl_2(O.C_5H_{11})_2$. *B.* Beim Behandeln von 2,5-Dichlor-3,6-Dioxychinondiisoamyläther (Hptw. Bd. III, S. 351) mit Zinkstaub und Eisessig (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* **18**, 10). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in Ligroïn.

1,4-Diphenyläther $C_{18}H_{12}O_4Cl_2 = (OH)_2C_6Cl_2(O.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chloranilsäurediphenyläther (Hptw. Bd. III, S. 352) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) auf dem Wasserbade (J., GRINDLEY, *Am.* **17**, 596). — Prismen aus Alkohol von 50%. Schmelzpunkt: 197—198°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, schwer löslich in Chloroform.

S. 1033, Z. 33 v. o. statt: „B. ***18***" *lies: „B.* ***21***".

Derivat unbekannter Stellung.

Trioxydiphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_5S = (OH)_3C_6H_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$-Lösung in die Lösung von 5 g Pyrogallol (S. 611) und 15 g Benzolsulfinsäure (S. 66) in 200 ccm Wasser (HINSBERG, HIMMELSCHEIN, *B.* **29**, 2026). — Tafeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv blau gefärbt.

2. *Phenole $C_7H_8O_4$ (*S. 1033—1034*).

2) ***2,3,4,6-Tetraoxytoluol*** $CH_3.C_6H(OH)_4$ (*s. auch Nr. 3*). **4-Methyläther** $C_8H_{10}O_4 = (CH_3)^1C_6H(O.CH_3)^4(OH)_3^{2,3,6}$. *B.* Aus dem entsprechenden Chinon (Spl. zu Bd. III, S. 361) durch Zinnchlorür (KONYA, *M.* **21**, 430). — Weisse Krystalle, die sich bei 134° rasch oxydiren.

4-Methoxy-2,3,6-Trisacetoxytoluol $C_{14}H_{16}O_7 = (CH_3)^1C_6H(O.CH_3)^4(O.C_2H_3O)_3^{2,3,6}$. Weisse Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 174° (K., *M.* **21**, 431).

3) ***2,3,4,5- oder 2,3,4,6-Tetraoxytoluol*** $CH_3.C_6H(OH)_4$ (*s. auch Nr. 2*). *B.* Durch Verseifen des Tetraacetates (s. u.) mittels Methylalkohols und etwas H_2SO_4 (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 352). — Weisses Krystallpulver (aus Toluol). Schmelzp.: 170—171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Xylol. Färbt sich durch Oxydation bald braun. Die wässerige Lösung wird durch Natronlauge intensiv grün, beim Schütteln mit Luft alsdann dunkelblau.

Tetracetylderivat $C_{15}H_{16}O_8 = CH_3.C_6H(O.C_2H_3O)_4$. *B.* Aus Oxytoluchinon (Spl. zu Bd. III, S. 360) und Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas H_2SO_4 (T., W., *A.* **311**, 351). — Weisses Krystallpulver (aus Holzgeist). Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2a. 2,4,5,6-Tetraoxy-1,3-Dimethylbenzol $C_8H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6(OH)_4$.

B. Durch Reduction des Dioxy-m-Xylochinons (Spl. zu Bd. III, S. 363) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BRAUNMAYR, *M.* **21**, 10). — Nadeln. Schmelzp.: 189° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Wird durch conc. Kalilauge schmutziggrün, auf Zusatz von Wasser blauviolett gefärbt.

4-Methyläther $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_6(O.CH_3)(OH)_3$. *B.* Aus dem 4-Methoxy-6-Oxy-1,3-Xylochinon(2,5) (Spl. zu Bd. III, S. 363) durch Zinnchlorür und Salzsäure (BOSSE, *M.* **21**, 1028). — Monokline (v. LANG) Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 125°.

2,5,6-Trisacetoxy-4-Methoxy-1,3-Dimethylbenzol $C_{15}H_{18}O_7 = (CH_3)_2C_6(O.CH_3)(O.C_2H_3O)_3$. Schmelzp.: 76° (B., *M.* 21, 1029).

2,4,5,6-Tetrakisacetoxy-1,3-Dimethylbenzol $C_{16}H_{18}O_8 = (CH_3)_2C_6(O.CO.CH_3)_4$. Nadeln. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Aether, sehr wenig in Wasser und Alkohol (B.).

3. *Propylphentetrol(2,3,4,5), 2,3,4,5-Tetraoxy-Propylbenzol $C_9H_{12}O_4 = C_3H_7.C_6H(OH)_4$ (*S. 1034*).

*Isoapioldibromid $C_{12}H_{14}O_4Br_2 = CH_2:O_2:C_6H(O.CH_3)_2.CHBr.CHBr.CH_3$ (*S. 1034*). Schmelzp.: 70—72°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol. Giebt mit Natriummethylat das Keton: $CH_2:O_2:C_6H(O.CH_3)_2.CO.CH_2.CH_3$ (Spl. zu Bd. III, S. 143) (Pond, Maxwell, Norman, *Am. Soc.* 21, 957).

Bromdillölapioldibromid $C_{12}H_{13}O_4Br_3 = CH_2:O_2:C_6Br(O.CH_3)_2(C_3H_5Br_2)$. *B.* Aus Dillölapiol (s. u.), gelöst in Eisessig, und überschüssigem Brom (Ciamician, Silber, *B.* 29, 1800). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110°.

Bromdillölisapioldibromid $C_{12}H_{13}O_4Br_3 = CH_2:O_2:C_6Br(O.CH_3)_2(C_3H_5Br_2)$. *B.* Aus Dillölisapiol (s. u.), gelöst in Eisessig, und Brom (C., S., *B.* 29, 1804). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 115°.

B. *Phenole $C_nH_{2n-8}O_4$ (*S. 1034—1036*).

I. *2,3,4,5-Tetraoxy-I-Propenylbenzol, Propenylapionol $C_9H_{10}O_4 = C_3H_5.C_6H(OH)_4$ (*S. 1034—1036*).

1) ****2,3,4,5-Tetraoxy-1-Propen(1²)-ylbenzol*** $CH_2:CH.CH_2.C_6H(OH)_4$ (*S. 1034*). *Dimethyläther $C_{11}H_{14}O_4 = (HO)_2C_9H_6(O.CH_3)_2$ (*S. 1034*). Die Zusammensetzung und Constitution dieses Productes ist noch fraglich (Ciamician, Silber, *B.* 29, 1803). Kp_{15}: 189—190°. Mit CH_3J + KOH entsteht ein Methyläther (Kp_{13}: 178—181°), der bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine Säure $(CH_3O)_3C_6H(OH)(CO_2H)$ liefert.

* Methylendimethyläther, Apiol $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2:CH.CH_2.C_6H(O.CH_3)_2:O:CH_2$ (*S. 1034*). *V.* Hauptbestandtheil des venezuelanischen Campherholzöls (Schimmel & Co., Bericht vom April 1897, S. 52). — Krystallisationsgeschwindigkeit, Schmelzwärme, specifische Wärme: Tammann, *Ph. Ch.* 29, 51.

Methylendimethyläther, Dillölapiol $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2:O_2:C_6H(C_3H_5)(O.CH_3)_2$. *V.* Im Dillöl (Ciamician, Silber, *B.* 29, 1800). — Kp: 285° unter geringer Zersetzung. Kp_{11}: 162°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Geht beim Kochen mit Natriumäthylat theilweise in Dillölisoapiol (s. u.) über; nebenbei entsteht eine Verbindung vom Kp_{16}: 189—191°.

2) ****2,3,4,5-Tetraoxy-1-Propen(1¹)-ylbenzol*** $CH_3.CH:CH.C_6H(OH)_4$ (*S. 1034 bis 1036*). Methylendimethyläther, Dillölisoapiol $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2:O_2:C_9H_6(O.CH_3)_2$. *B.* Bei 6—10-stdg. Erhitzen auf 160° von 10 g Dillölapiol (s. o.) mit 1 g gepulvertem, trockenem Natriumäthylat (C., S., *B.* 29, 1801). — Monokline (Boeris) Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 44°. Kp: 296° unter Zersetzung. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Dillölapiolaldehyd, Dillölapiolsäure und Dillölapiolketonsäure.

S. 1035, Z. 23 v. u. statt: „707“ lies: „507“.

Bα. Phenol $C_nH_{2n-10}O_4$.

Tetraoxynaphtalinbihydrür $C_{10}H_{10}O_4 = C_{10}H_6(OH)_4$. *B.* Bei der Reduction von Naphtazarin (Hptw. Bd. III, S. 386) mit Zinn, wenig Eisessig und Salzsäure (Liebermann, *B.* 28, 1458). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 200°. Oxydirt sich in alkalischer Lösung an der Luft zu Naphtazarin.

Isomere Verbindung *s. Hptw. Bd. II, S. 185 = Naphtenalkohol.*

Bβ. Phenole $C_nH_{2n-12}O_4$.

Tetraoxynaphtaline $C_{10}H_8O_4 = C_{10}H_4(OH)_4$.

1) ***1,2,3,4-Tetraoxynaphtalin, Leukoisonaphtazarin.*** *B.* Isonaphtazarin (Hptw. Bd. III, S. 385) wird mit 3 Thln. Zink und 20 Thln. verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung erhitzt, worauf man in Eis abkühlt (Zincke, Ossenbeck, *A.* 307, 16). — Weisse Plättchen. Leicht zersetzlich. Leicht löslich, ausser in Benzol und Ligroïn. Oxy-

dirt sich, besonders in alkalischer Lösung leicht zu Isonaphtazarin. Durch Reduction entsteht 1,2,3-Trioxynaphtalin (S. 626)

Tetraacetylderivat $C_{18}H_{16}O_8 = C_{10}H_4(O.C_2H_3O)_4$. *B.* Man erhitzt Tetraoxynaphtalin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., O., *A.* **307**, 17). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 220°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol.

2) ***1,2,5,8-Tetraoxynaphtalin, Leukonaphtazarin.*** *B.* Beim Kochen von Naphtazarin (Hptw. Bd. III, S. 386) mit Alkohol und salzsaurem $SnCl_2$ (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 37). Siehe auch unten das Tetraacetylderivat (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **27**, 3464). — Nadeln oder Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 154° unter Rothfärbung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn. Die verdünnten Lösungen fluoresciren grünlich. Beim Kochen der alkoholischen Lösung entsteht Naphtazarin. Condensirt sich mit aromatischen Aminen und deren Substitutionsproducten zu Leukoverbindungen, die durch Oxydation und Sulfirung in blaue bis graublaue Wollfarbstoffe übergehen (BAYER & Co., D.R.P. 94395; *C.* **1898** I, 357).

Tetraacetylderivat $C_{18}H_{16}O_8 = C_{10}H_4(O.C_2H_3O)_4$. *B.* Beim Kochen von Naphtazarin mit Essigsäureanhydrid + geschmolzenem Natriumacetat und Zinkstaub (SCH., M., *B.* **27**, 3463; Z., SCHM., *A.* **286**, 38; LIEBERMANN, *B.* **28**, 1457). — Mikroskopische Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 277—279° unter Zersetzung, rasch erhitzt. Leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in Alkohol u. s. w.

Tetrachlor-1,2,5,8-Tetraoxynaphtalin $C_{10}H_4O_4Cl_4 = C_{10}Cl_4(OH)_4$. *B.* Beim Behandeln des Tetrachlornaphtazarins oder Hexachlortetraketohexahydronaphtalins in Eisessiglösung mit $SnCl_2$ (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 49).

Tetraacetylderivat $C_{18}H_{12}O_8Cl_4 = C_{10}Cl_4(O.C_2H_3O)_4$. Feine Nadeln aus Eisessig. Schmilzt nicht bei 250° (Z., S.). Schwer löslich.

Tetraoxy-Methylnaphtalin *s. Hptw. Bd. II, S. 1036, Z. 20 v. o.*

C. *Phenole $C_nH_{2n-14}O_4$ (*S. 1036—1038*).

I. *Phenole $C_{12}H_{10}O_4$ (*S. 1036—1038*).

1) ****Bibrenzkatechin*** $(HO)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 1036*). **Verbindung** $C_{13}H_7O_4Cl_5 = (CH_3.O)(OH)Cl_3C_6.C_6HCl_2(OH)_2$ oder $(CH_3.O)(OH)HCl_2C_6.C_6Cl_3(OH)_2$ (Methyläther eines Pentachlor-Bibrenzkatechins). *B.* Aus der Verbindung $C_{13}H_5O_4Cl_5$ (s. u.) in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von SO_2 (COUSIN, *C. r.* **131**, 54). — Farblose Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 166—167°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol. $FeCl_3$ ruft in der alkoholischen Lösung eine grüne, durch Alkali in violett übergehende Färbung hervor. HNO_3 regenerirt die Verbindung $C_{13}H_5O_4Cl_5$.

Verbindung $C_{13}H_5O_4Cl_5 = O(CH_3O.)Cl_3C_6.C_6HCl_2(OH).O$ oder $O(CH_3.O)HCl_2C_6.C_6Cl_3(OH).O$. *B.* Auf allmählichen Zusatz von 10 ccm HNO_3 zu einer Lösung von 10 g Trichlorguajakol (S. 556) in 50 ccm Essigsäure (C., *C. r.* **131**, 53). — Orangerothe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 158—162°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Krystallisirt mit Benzol in grossen, orangerothen Prismen von der Zusammensetzung $2C_{13}H_5O_4Cl_5 + C_6H_6$. Geht in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von SO_2 leicht in die Verbindung $C_{13}H_7O_4Cl_5$ (s. o.) über, enthält der Methoxylbestimmung zufolge 1 $O.CH_3$. Liefert bei der Zinkstaubdestillation Diphenyl (S. 108).

Tetrabrom-Bibrenzkatechin $C_{12}H_6O_4Br_4 = (OH)_2C_6HBr_2.C_6HBr_2(OH)_2$. *B.* Die Verbindung $C_{12}H_4O_4Br_4$ (s. u.) wird mit Essigsäure und Natriumbisulfit reducirt (C., *C. r.* **131**, 901). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 170—172°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Aether. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt.

Verbindung $C_{12}H_4O_4Br_4 = (OH)O.Br_2HC_6.C_6HBr_2.O(OH)$. *B.* Durch Einwirkung von HNO_3 auf Tribromguajakol (S. 557) (C., *C. r.* **131**, 901). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 186—188°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Giebt bei der Reduction Tetrabrombibrenzkatechin (s. o.).

6) ***2,4,2',4'-Tetraoxybiphenyl, Biresorcin*** $(OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Verschmelzen der entsprechenden p-Biphenoldisulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 989, Z. 7 v. u.) mit

Alkalien (Bayer & Co., D.R.P. 90341; *Frdl.* **IV**, 230). — Schmelzp.: 222°. Durch Condensation mit Phtalsäureanhydrid entsteht ein Farbstoff, dessen Natriumsalz Wolle blauroth färbt.

3. *Phenole $C_{13}H_{12}O_4$ (*S. 1038*).

2) ****Methylendiresorcin*** $CH_2[C_6H_3(OH)_2]_2$ (*S. 1038*). *Darst.* Man giebt 3,5 g 40%ige Schwefelsäure zu einem erkalteten Gemisch von 65 g Wasser, 10 g Resorcin (S. 564) und 35 g conc. Schwefelsäure (Möhlau, Koch, *B.* **27**, 2887).

4. *Phenole $C_{14}H_{14}O$ (*S. 1038*).

3) ***3,4,3′,4′-Tetraoxy-7-Methyl-Diphenylmethan.*** Trichloroderivat des Tetramethyläthers $C_{18}H_{19}O_4Cl_3 = CCl_3.CH[C_6H_3(O.CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Zufügen von 60 ccm conc. Schwefelsäure zu einer Mischung von 13,5 g Veratrol (S. 547), 8,5 g Chloralhydrat (Spl. Bd. I, S. 474) und 10 g Eisessig (Feuerstein, *B.* **34**, 415). — Kreideähnliches Pulver. Geht durch Kochen mit Zinkstaub in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung in 3,4,3′,4′-Tetramethoxystilben (s. u.) über.

4) ***Tetraoxybibenzyl*** $[(OH)_2C_6H_3.CH_2—]_2$. *B.* Bei 12-stdg. Digeriren von Resorcindithiocarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1737), gelöst in sehr verdünnter Natronlauge, mit Natriumamalgam (Schall, *J. pr.* [2] **54**, 417). Bei 4—5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von 10 g Resorcindithiocarbonsäure mit Zinkstaub und 30—40 ccm starker Natronlauge (Sch.).

Tetraacetylderivat $C_{22}H_{22}O_8 = [(C_2H_3O_2)_2C_6H_3.CH_2—]_2$. Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 105—112° (Sch.).

Tetraacetylderivat des Tetraoxydibrombibenzyls $C_{22}H_{20}O_8Br_2 = [(C_2H_3O.O)_2C_6H_2Br.CH_2—]_2$. Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 215—220° (Sch., *J. pr.* [2] **54**, 417).

5. Methylendiorcin $C_{15}H_{16}O_4 = CH_2[C_6H_2(CH_3)(OH)_2]_2$. *B.* Beim Eintragen von 4 g Formaldehydlösung von 40% in die Lösung von 10 g Orcin (S. 581) in einem gekühlten Gemisch aus 5 g Vitriolöl und 1,5 g Wasser (Möhlau, Koch, *B.* **27**, 2890). — Kryställchen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge, unlöslich in Wasser. Geht leicht in eine polymere, gelbe Verbindung über. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ und $AlCl_3$ auf 100° entsteht Formaldehydoxytolufluoron $C_{15}H_{12}O_3$ (Spl. zu Bd. III, S. 737).

C*a*. Phenol $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. 3,4,3′,4′-Tetraoxystilben $C_{14}H_{12}O_4 = (OH)_2C_6H_3.CH:CH.C_6H_3(OH)_2$. Tetramethyläther $C_{18}H_{20}O_4 = C_{14}H_8(O.CH_3)_4$. *B.* Durch Eintragen von Zinkstaub in eine siedende, alkoholisch-ammoniakalische Lösung von 3,4,3′,4′-Tetramethoxy-7-Trichloromethyl-Diphenylmethan (s. o.) (Feuerstein, *B.* **34**, 416). — Blätter und Eisessig und Alkohol. Schmelzp.: 155—156°. Fluorescirt stark violett.

2. Phenol $C_{18}H_{20}O_4 = CH_3.CH:C(CH_3).CH<^{C_6H_3(OH)_2}_{C_6H_2(CH_3)(OH)_2}$. Dimethyläther $C_{20}H_{24}O_4 = CH_3.CH:C(CH_3).CH<^{C_6H_3(OH)(O.CH_3)}_{C_6H_2(CH_3)(CH)(O.OH_3)}$. *B.* Man erhitzt 20 Minuten auf dem Wasserbade 5 Thle. 2-Methylbuten(2)-al (Spl. Bd. I, S. 482) mit 9 Thln. Guajakol (S. 456), 9 Thln. Kreosol (S. 579), 20 Thln. Essigsäure und 2 Thln. conc. Salzsäure, erhitzt darauf 1/4 Stunde mit 1/4 L. conc. Salzsäure und giesst in Wasser (Döbner, *C.* **1897** I, 168). — Hellbraunes Pulver.

S. 1038, Z. 1 v. u. statt: „101°“ lies: „171°“.

E. *Phenole $C_nH_{2n-26}O_4$ (*S. 1039*).

2. *Phenole $C_{21}H_{16}O_4$ (*S. 1039*).

2) ***Tetraoxydinaphtylmethan, Methylendinaphtoresсin*** $CH_2[C_{10}H_5(OH)_2]_2$. *B.* Aus 1,3-Dioxynaphtalin (S. 594) und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (Kahl, *B.* **31**, 146). — Blättchen oder Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 164,5° unter Rothfärbung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und mit gelber Farbe in kohlensauren und ätzenden Alkalien; letztere Lösung färbt sich an der Luft erst braun-

gelb, dann braunroth. Geht in concentrirt-schwefelsaurer Lösung in Formaldehydoxynaphtofluoron (Spl. zu Bd. III, S. 737) über.

Tetraacetylderivat $C_{29}H_{24}O_8 = CH_2[C_{10}H_5(O.CO.CH_3)_2]_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 205—206° (R. Meyer, Conzetti, *B.* 32, 2107).

Eα. Phenol $C_nH_{2n-28}O_4$.

1,4,5,6-Tetraoxy-2 oder 3-Benzhydrylnaphtalin $C_{23}H_{18}O_4 = (HO)_4C_{10}H_3.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Reduction von 5,6-Dioxy-α-naphtochinondiphenylmethan (Spl. zu Bd. III, S. 463) mit salzsaurem Zinnchlorür in Eisessig (Möhlau, Klopfer, *B.* 32, 2152). — Hellgelbe, prismatische Nadeln aus 95%igem Alkohol. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Eisessig. Oxydirt sich leicht.

p,p′-Tetramethyldiaminoderivat $C_{27}H_{28}O_4N_2 = (HO)_4C_{10}H_3.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Reduction von 5,6-Dioxy-α-naphtochinon-p,p′-tetramethyldiaminodiphenylmethan (Spl. zu Bd. III, S. 463) mit Schwefelammonium in Alkohol (M., K., *B.* 32, 2153). — Röthliche Krystalle aus Alkohol. Sehr leicht oxydirbar.

F. *Phenole $C_nH_{2n-30}O_4$ (*S. 1039*).

***Phenole** $C_{26}H_{22}O_4$ (*S. 1039*).

S. 1039, Z. 20 v. u. statt: „$C_{20}H_{18}(OH)_4$" lies: „$C_{26}H_{18}(OH)_4$".

2) ***Tetraphenyloläthan, Tetrakis-p-oxyphenyläthan*** $(HO.C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_4.OH)_2$ (*S. 1039*).

S. 1039, Z. 10 v. u. statt: „B. 202" lies: „A. 202".

Tetraäthyläther $C_{34}H_{38}O_4 = (C_2H_5.O.C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in die siedende alkoholische Lösung vom Tetraäthyläther des Tetraoxytetraphenyläthylen (s. u.) (Gattermann, *B.* 28, 2875). — Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 163—164°.

G. *Phenole $C_nH_{2n-32}O_4$ (*S. 1039–1040*).

1. *Tetraoxytetraphenyläthylen, Tetrakisoxyphenyläthen $C_{26}H_{20}O_4 = (OH.C_6H_4)_2C:C(C_6H_4.OH)_2$ (*S. 1039–1040*). Die nachstehend aufgeführten Aether sind Derivate des Tetrakis-p-oxyphenyläthens. Ihre Zugehörigkeit zu dem im Hptw. behandelten Tetraoxytetraphenyläthylen von Behr ist unentschieden.

Tetramethyläther $C_{30}H_{28}O_4 = (CH_3O.C_6H_4)_2C:C(C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Bei ¼—½-stdg. Erhitzen (unter Einleiten von CO_2) eines innigen Gemenges aus 1 Thl. des Thioketons $CS(C_6H_4.O.CH_3)_2$ (Hptw. Bd. III, S. 211, Z. 4 v. o.) und 4 Thln. Kupferpulver auf 210° (Gattermann, *B.* 28, 2874). Man kocht das Product mit Chloroform aus. — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 181—182°. Wird durch Brom (+ Chloroform), PbO_2 u. s. w. intensiv blau gefärbt. Bei der Oxydation mit PbO_2 entsteht Tetramethoxytetraphenyläthylenoxyd (s. u.).

Tetraäthyläther $C_{34}H_{36}O_4 = (C_2H_5.O.C_6H_4)_2C:C(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Grün fluorescirende Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 120—121°. Wird durch Oxydationsmittel intensiv blau gefärbt. Liefert bei der Reduction mit Natrium + Alkohol den Tetraäthyläther des Tetrakisoxyphenyläthans (s. o.) (G.).

Tetrapropyläther $C_{38}H_{44}O_4 = (C_3H_7.O.C_6H_4)_2C:C(C_6H_4.O.C_3H_7)_2$. Grünfluorescirende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 139—140° (G.). Wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt.

Tetramethoxytetraphenyläthylenoxyd $C_{30}H_{28}O_5 = (CH_3O.C_6H_4)_2C\overset{O}{—}C(C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Tetramethoxytetraphenyläthylen (s. o.) und 1 Mol.-Gew. PbO_2 (G., *B.* 28, 2874). — Säulen aus Eisessig. Schmelzp.: 188—189°.

Tetraoxytetrachlortetraphenyläthen $C_{26}H_{16}O_4Cl_4 = (HO.C_6H_3Cl)_2C:C(C_6H_3Cl.OH)_2$ (OH:Cl = 1:2). Tetramethyläther $C_{30}H_{24}O_4Cl_4 = (CH_3.O.C_6H_3Cl)_2C:C(C_6H_3Cl.O.CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS(C_6H_3Cl.O.CH_3)_2$ (Hptw. Bd. III, S. 211, Z. 16 v. o.) mit Kupferpulver auf 210° (Gattermann, *B.* 28, 2875). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 257°. Wird durch PbO_2 nicht gefärbt.

Tetraäthyläther $C_{34}H_{32}O_4Cl_4 = (C_2H_5.O.C_6H_3Cl)_2C:C(C_6H_3Cl.O.C_2H_5)_2$. Federartige Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 258—259° (G.).

2. Tetraoxytetratolyläthen $C_{30}H_{28}O_4 = [HO.C_6H_3(CH_3)]_2C:C[C_6H_3(CH_3).OH]_2$.

Tetramethyläther $C_{34}H_{36}O_4 = [CH_3.O.C_6H_3(CH_3)]_2C:C[C_6H_3(CH_3).O.CH_3]_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS[C_6H_3(CH_3).O.CH_3]_2$ mit Kupferpulver auf 210° (GATTERMANN, *B.* **28**, 2875). — Fluorescirende Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 195°. Wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt.

Tetraäthyläther $C_{38}H_{44}O_4 = [C_2H_5.O.C_6H_3(CH_3)]_2C:C[C_6H_3(CH_3).O.C_2H_5]_2$. Grünfluorescirende Blätter aus Pyridin + Alkohol. Schmelzp.: 214° (G.). Wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt.

X. *Phenole mit fünf Atomen Sauerstoff (*S. 1040*).

1,2,4,7,8- oder 1,2,4,5,6-Pentaoxynaphtalin $C_{10}H_8O_5 = C_{10}H_3(OH)_5$.

Pentaacetat $C_{20}H_{18}O_{10} = C_{10}H_3(O.C_2H_3O)_5$. *B.* Man trägt Naphtazarindiacetat (Hptw. Bd. III, S. 386) in ein Gemisch von Acetanhydrid und etwas H_2SO_4 ein und lässt dann längere Zeit stehen (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 348). — Weisses Krystallpulver. Schmelzp.: 179°.

XI. *Phenole mit sechs Atomen Sauerstoff (*S. 1040–1046*).

A. *Phenol $C_nH_{2n-6}O_6$ (*S. 1040–1041*).

***Hexaoxybenzol** $C_6H_6O_6 = C_6(OH)_6$ (*S. 1040*).

1,2,4,5-Tetraphenyläther, Tetraphenoxyhydrochinon $C_{30}H_{22}O_6 = (OH)_2C_6(O.C_6H_5)_4$. *B.* Beim Erwärmen von Tetraphenoxychinon $C_6O_2(O.C_6H_5)_4$ mit Zinkstaub und Eisessig (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 648). — Tafeln aus Alkohol. Schmilzt bei 219° bis 220° zu einer rothen Flüssigkeit. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn, sehr wenig löslich in Aether und Benzol.

Phendiol(1,4)-Tetrathiol(2,3,5,6) $C_6H_6O_2S_4 = C_6(SH)_4(OH)_2$. **2,3,5,6-Tetraäthyläther, Tetrakisäthylthio-Hydrochinon** $C_{14}H_{22}O_2S_4 = C_6(S.C_2H_5)_4(OH)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chinon durch Reduction mit Zink und Eisessig (GRINDLEY, SAMMIS, *Am.* **19**, 293). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 58—59°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

B. *Phenole $C_nH_{2n-14}O_6$ (*S. 1041–1043*).

I. *Phenole $C_{12}H_{10}O_6$ (*S. 1041–1043*).

1) **α-Hexaoxybiphenyl* $(HO)_3C_6H_2.C_6H_2(OH)_3$ (*S. 1041–1042*). ***Tetramethyläther, Hydrocörulignon** $C_{16}H_{18}O_6 = (CH_3.O)_2(HO)C_6H_2.C_6H_2(OH)(O.CH_3)_2$ (*S. 1041*). *Darst.* Durch Kochen von Cörulignon (S. 635) mit $NaHSO_3$-Lösung (LIEBERMANN, CYBULSKI, *B.* **31**, 616 Anm.).

Tetramethyläther des Monochlorhexaoxybiphenyls, Monochlorhydrocörulignon $C_{16}H_{17}O_6Cl = (CH_3.O)_2(HO)C_6H_2.C_6HCl(OH)(O.CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von Cörulignon (S. 635) mit methylalkoholischer Salzsäure (LIEBERMANN, CYBULSKI, *B.* **31**, 617). — Nadeln aus Methylalkohol + Wasser. Schmelzp.: 141°. Das Chloratom ist ausserordentlich fest gebunden. Durch Oxydationsmittel tritt keine Umwandlung in Chlorcörulignon ein.

Tetraäthyläther des Monochlorhexaoxybiphenyls, Monochlorhydroäthylcedriret $C_{20}H_{25}O_6Cl = (C_2H_5.O)_2(HO)C_6H_2.C_6HCl(OH)(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von Cörulignon (S. 635) mit äthylalkoholischer Salzsäure (L., C., *B.* **31**, 616). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 129—130°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Wird von conc. alkoholischer $FeCl_3$-Lösung in die chinonartige Verbindung $C_{18}H_{19}O_6Cl$ (s. u.) umgewandelt.

Diacetylverbindung $C_{24}H_{29}O_8Cl = C_{20}H_{23}ClO_4(O.CO.CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 94—96° (L., C., *B.* **31**, 617).

Verbindung $C_{18}H_{19}O_6Cl = (C_2H_5O)_2(HO)C_6HCl.C_6H_2(O.C_2H_5)<^{O}_{O}$? *B.* Durch Einwirkung von conc., alkoholischer $FeCl_3$-Lösung auf Monochlorhydroäthylcedriret (s. o.) (L., C., *B.* **31**, 618). — Rothe Kryställchen aus Benzol. Schmelzp.: 159°.

***Tetramethyläther des Tetraoxydiphenochinons, Cedriret, Cörulignon** $C_{16}H_{16}O_6$ = $\begin{matrix}(CH_3.O)_2C_6H_2.O\\ \vdots \\ (CH_3.O)_2C_6H_2.O\end{matrix}$ (*S. 1042*). Zur Constitution der Cedrirete vgl.: NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1334). — Ganz reines Cörulignon erhält man aus dem Rohproduct durch Auskochen mit Wasser (welches Salze und Dimethoxychinon entfernt) und darauf mit Eisessig, Reduction mit Zinkstaub und 2—3%iger Salzsäure zu Hydrocörulignon und Rückoxydation des letzteren in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ (LIEBERMANN, FLATAU, *B.* **30**, 238). — Cörulignon liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure Monochlorhydrocörulignon, bei Anwendung äthylalkoholischer Salzsäure Monochlorhydroäthylcedriret (S. 634). Beim Kochen mit wässeriger Bromwasserstoffsäure entsteht ein Gemisch gebromter Hydrocörulignone mit Cörulignon, bei Anwendung von methylalkoholischer Bromwasserstoffsäure bilden sich Hydrocörulignon, Mono- und Dibrom-Hydrocörulignon. Beim andauernden Kochen mit viel Eisessig bildet sich ein die Lösung tief braun färbendes Oxydationsproduct und Hydrocörulignon (L., CYBULSKI, *B.* **31**, 616). Durch Erhitzen mit primären, aromatischen Aminen entstehen im Sinne der Gleichung $C_{16}H_{16}O_6 + 2NH_2.X = 2CH_3.OH + C_{14}H_{12}O_4(NX)_2$ schön blaue Farbstoffe, deren einfachster, aus Anilin entstehender „Lignonblau" (s. u.) genannt ist. Secundäre und tertiäre Amine wirken unter denselben Bedingungen nicht ein (L., FLATAU, *B.* **30**, 235; vgl. auch Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 94503; *C.* **1898** I, 543).

Lignonblau $C_{26}H_{22}O_4N_2 = C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_5)_2$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Anilin mit Cörulignon in Eisessiglösung (L., F., *B.* **30**, 239). — Cantharidenglänzende, krystallchloroformhaltige Nadeln aus $CHCl_3$. Geben das Chloroform bei 110° ab.

Verhalten der Lignonfarbstoffe gegen Säuren, Reductionsmittel u. s. w., sowie gegen die Faser vgl.: L., C., *B.* **31**, 615.

m-Dichlorlignonblau $C_{26}H_{20}O_4N_2Cl_2 = C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4Cl)_2$. *B.* Aus m-Chloranilin (S. 140) und Cörulignon + Eisessig (L., F., *B.* **30**, 240).

p-Dibromlignonblau $C_{26}H_{20}O_4N_2Br_2 = C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus Cörulignon, p-Bromanilin (S. 141) und Eisessig (L., F.). — Schwer löslich.

o-Dimethoxylignonblau $C_{28}H_{26}O_6N_2 = C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. o-Anisidin (S. 385), 1 Mol.-Gew. Cörulignon und Eisessig (L., F., *B.* **30**, 240). — Löslich in Chloroform, fast unlöslich in Aether.

Lignonblau-p-disulfonsaures Natrium $C_{26}H_{20}O_{10}N_2S_2Na_2 = C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4.SO_3Na)_2$. *B.* Man versetzt 15 Thle. Cörulignon, gelöst in 16—20 Thln. siedendem Eisessig, mit 23 Thln. sulfanilsaurem Natrium (S. 322), gelöst in 15 Thln. kochendem Eisessig, und erhitzt einige Minuten auf 100° (L., F., *B.* **30**, 241). Man kocht das Salz mit Alkohol aus und löst es in siedendem Wasser und fällt mit Alkohol. — Unlöslich in Alkohol.

p-Dimethyllignonblau $C_{28}H_{26}O_4N_2 = C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus Cörulignon, p-Toluidin (S. 262) und Eisessig (L., F., *B.* **30**, 239). — Metallglänzende Nadeln aus Chloroform.

Leukomonochlordimethyllignonblau $C_{28}H_{27}O_4N_2Cl = C_{14}H_{13}ClO_4(N.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Aufkochen von Dimethyllignonblau (s. o.) mit gesättigter, methylalkoholischer Salzsäure (L., CYBULSKI, *B.* **31**, 620). — Krystallinische Flocken aus Benzol + Ligroïn, die sich an der Luft schwach blau färben und leicht löslich sind.

Dinitrodimethyllignonblau $C_{28}H_{24}O_8N_4 = C_{14}H_{12}O_4[N.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *B.* Aus Cörulignon, 2-Nitro-4-toluidin (Hptw. Bd. II, S. 482) und Eisessig (L., C., *B.* **31**, 621). — Sehr wenig löslich.

Hexamethyllignonblau $C_{32}H_{34}O_4N_2 = C_{14}H_{12}O_4[N.C_6H_2(CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Cörulignon, Pseudocumidin (S. 317) und Eisessig (L., F., *B.* **30**, 240). — Rothmetallglänzende Nadeln.

Leukohexamethyllignonblau $C_{32}H_{36}O_4N_2 = C_{14}H_{14}O_4[N.C_6H_2(CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Hexamethyllignonblau beim Kochen mit alkoholischer, schwefliger Säure (L., C., *B.* **31**, 620). — Farblose Nadeln, die sich allmählich an der Luft blau färben.

Methylenlignonblau $C_{27}H_{22}O_4N_2 = C_{14}H_{12}O_4<\begin{matrix}N.C_6H_4\\N.C_6H_4\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus Cörulignon, 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Hptw. Bd. IV, S. 973) und Eisessig (L., C., *B.* **31**, 621). — Sehr hygroskopisch.

Lignonblau-o-Dicarbonsäure $C_{28}H_{22}O_8N_2 = C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Aus Cörulignon und Anthranilsäure (Hptw. Bd. II, S. 1245) (L., F., *B.* **30**, 241). Man wäscht den Niederschlag mit Eisessig und danach mit Sodalösung, wobei das Natriumsalz ungelöst bleibt. — Violette Flocken.

Lignonblau-m-Dicarbonsäure $C_{28}H_{22}O_8N_2 = C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Aus Cörulignon, m-Aminobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1256) und Eisessig (L., F., *B.* **30**, 241).

2. *Hexaoxydiphenylmethan, Methylendipyrogallol $C_{13}H_{12}O_6 = (HO)_3^{3,4,5}C_6H_2.CH_2.C_6H_2(OH)_3^{3',4',5'}$ (*S. 1043*). *Darst.* vgl.: KAHL, *B.* **31**, 144. — Geht beim Lösen in conc. Schwefelsäure in Formopyrogallaurin $C_{13}H_{10}O_6$ über (Spl. zu Bd. II, S. 1124).

XIII. *Alkohole mit einem Atom Sauerstoff (*S. 1046–1096*).

A. *Alkohole $C_nH_{2n-6}O$ (*S. 1046–1069*).

Ueber die Geschwindigkeit der Aetherificirung vgl.: MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1428.

1. *Benzylalkohol $C_7H_8O = C_6H_5.CH_2.OH$ (*S. 1047–1063*). *V.* Im ätherischen Jasminblüthenöl im freien Zustande (6%) und als Acetat (65%) (HESSE, MÜLLER, *B.* **32**, 771). — *B.* S. auch Essigsäurebenzylester, S. 638. — Kp: 205,3° (i. D.). D^4_4: 1,0579. D^{15}_{15}: 1,0500. D^{25}_{25}: 1,0441. D^{50}_{50}: 1,0338. D^{100}_{100}: 1,0225 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1198). Kp: 205,35°. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *A. ch.* [7] **13**, 289. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 537; AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 48, 60. Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 583. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; LÖWE, *W.* **66**, 398. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,41 bei 18° (P., *Soc.* **69**, 1242). Mit P_2O_5 in Benzol entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ (SCHICKLER, *J. pr.* [2] **53**, 792). Giebt mit Stickstofftrioxyd in Chloroform vermischt zunächst Wasser ab und geht allmählich in Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) über. Bei Behandlung mit Stickstofftetroxyd in Chloroformlösung findet ebenfalls zunächst Abspaltung von Wasser statt und darauf Bildung von Benzaldehyd; giesst man das frisch hergestellte Gemisch auf Eiswasser und neutralisirt die Salpetersäure, so bleibt in der Chloroformschicht ein leicht zersetzliches Oel der wahrscheinlichen Formel $C_7H_7O_3N$ (Phenylnitrocarbinol?) (COHEN, CALVERT, *Soc.* **71**, 1050). Dasselbe reagirt mit Dimethylanilin (S. 148) unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Benzaldehyd, Benzylalkohol und Methylphenylnitrosamin (S. 146) (C., C., *Soc.* **73**, 163).

*Methylbenzyläther $C_8H_{10}O = C_6H_5.CH_2.O.CH_3$ (*S. 1048*). Kp: 170,5° (i. D.). D_4^4: 0,9805. D_{15}^{15}: 0,9711. D_{25}^{25}: 0,9643. Magnetisches Drehungsvermögen: 13,42 bei 15° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1241).

*Aethylbenzyläther $C_9H_{12}O = C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5$ (*S. 1048*). *B.* Aus Benzylchlorid (S. 26) und alkoholischer Kalilauge (CANNIZZARO). Durch Kochen von Benzylnitrosacetamid (S. 295) mit Alkohol (bei Gegenwart von K_2CO_3), neben anderen Producten (PAAL, APITZSCH, *B.* **32**, 79). Beim Erwärmen von benzylsulfnitrosaminsaurem Kalium (S. 326) mit Alkohol (P., LOWITSCH, *B.* **30**, 879). Durch Erwärmen von Nitrosobenzoylbenzylamin (Spl. zu Bd. II, S. 1165) mit Alkohol, neben anderen Producten (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2645). — Oel von aromatischem Geruch. Kp: 184—186°. Flüchtig mit Wasserdampf. Mit P_2O_5 + Benzol entsteht Aethylen und ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ (SCHICKLER, *J. pr.* [2] **53**, 792).

Normalpropylbenzyläther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5.CH_2.O.C_3H_7$. *B.* Durch Kochen von Benzylnitrosacetamid (S. 295) mit Propylalkohol (Spl. Bd. I, S. 73) in Gegenwart von K_2CO_3, neben anderen Producten (PAAL, APITZSCH, *B.* **32**, 80). — Flüssig. Kp: 196°. Unlöslich in Wasser. Riecht angenehm. Ziemlich flüchtig.

Benzyläther des optisch activen ($[\alpha]_D$: —4,5°, vgl. Spl. Bd. I, S. 76) Amylalkohols $C_{12}H_{18}O = C_6H_5.CH_2.O.CH_2.CH(CH_3)(C_2H_5)$. $Kp_{722,4}$: 231—232°. D^{22}_4: 0,911. n_D: 1,4854 bei 21,2°. $[\alpha]_D$: 1,82 bei 22° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 305).

β-Benzyloxypropylen $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.CH_2.O.C(CH_3):CH_2$. *B.* Bei der Destillation von β-Benzylätheroxycrotonsäure (S. 639) (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1647). — Oel. Kp: 191—192°.

*Methylendibenzyläther, Dibenzylformal $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(O.C_7H_7)_2$ (*S. 1048*). *B.* Beim Erhitzen von Methylensulfat (Spl. Bd. I, S. 469) mit Benzylalkohol (DELÉPINE, *C. r.* **129**, 832; *Bl.* [3] **21**, 1060).

Glycerindibenzyläther $C_{17}H_{20}O_3 = C_3H_5(OH)(O.C_7H_7)_2$. *B.* Man erhitzt langsam Epichlorhydrin (Spl. Bd. I, S. 114) mit KOH und fügt dazu tropfenweise Benzylalkohol hinzu (ZUNINO, *R. A. L.* [5] **9** I, 311). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. D^{15}: 0,918. Kp: 157—158°.

Benzylformhydroxamsäure und andere Derivate des α-Benzylhydroxylamins $C_6H_5.CH_2.O.NH_2$ *s. S. 302 ff.*

α-Mesityloximbenzyläther (vgl. Spl. Bd. I, S. 551) $C_{13}H_{17}ON$ = $(CH_3)_2C:CH.\overset{\displaystyle N.O.CH_2.C_6H_5}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.CH_3$. Oel. Kp_{10-11}: 131—132°. D^{16}: 0,9844 (HARRIES, GLEY, *B.* **32**, 1335). — Platinsalz. Nadeln.

β-Mesityloximbenzyläther $C_{13}H_{17}ON$ = $\frac{(CH_3)_2C:CH.C.CH_3}{C_6H_5.CH_2.O.N}$. Oel. Kp_{8-9}: 129°. D^{16}: 0,9877 (H., G., B. **32**, 1335). — Platinsalz. Goldgelbe Prismen.

S. 1048, Z. 8 v. u. statt: „Methylbenzylglyoxim" lies: „Propanon(2)-Oxim(1)-Benzyläther".

*Phenylbenzyläther $C_{13}H_{12}O$ = $C_7H_7.O.C_6H_5$ (*S. 1049*). Einwirkung von SO_2Cl_2: PERATONER, *G.* **28** I, 238.

*Pikrinsäurebenzyläther $C_{13}H_9O_7N_3$ = $C_7H_7.O.C_6H_2(NO_2)_3$ (*S. 1049*). Fast farblose Platten aus Alkohol (LORING, JACKSON, BOOS, *Am.* **20**, 453). Schmelzp.: 145° (J., GAZZOLO, *Am.* **23**, 394).

Verbindung mit Natriumbenzylat $C_6H_2(NO_2)_3.O.C_7H_7 + Na.O.C_7H_7$. *B.* Aus Pikrylchlorid (S. 51) und Natriumbenzylat (L., J., B., *Am.* **20**, 452). — Rothe, fluorescirende Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt unter Bildung von Pikrinsäurebenzyläther. Bei 1/2-stdg. Erhitzen mit Methylalkohol entsteht die Verbindung $C_6H_2(NO_2)_3O.CH_3 + Na.O.CH_3$ (S. 381) (J., G., *Am.* **23**, 394).

p-Aminophenyläther des Benzylalkohols $C_{13}H_{13}ON$ = $C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluolazo-p-Phenolbenzyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1413) mit salzsaurer $SnCl_2$-Lösung (JACOBSON, *A.* **287**, 182). — Blättchen. Schmelzp.: 56°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

N-Acetylderivat $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Tafeln. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Alkohol (J.).

S. 1049, Z. 4 v. u. statt: „Benzyl-5-Dinitro...." lies: „Phenyl-3,5-Dinitro...."

*Hydrochinondibenzyläther $C_{20}H_{18}O_2$ = $C_6H_4(O.CH_2.C_6H_5)$ (*S. 1050*). Schmelzpunkt: 128° (COLSON, *Bl.* [3] **1**, 347). Löslich in 40 Thln. kochendem Alkohol, kaum löslich in kaltem Aether und Essigsäure.

S. 1050, Z. 29 v. o. statt: „Colsgn" lies: „Colson".

Isoeugenolbenzylätherdibromid $C_{17}H_{18}O_2Br_2$ = $C_6H_3(CHBr.CHBr.CH_3)^1(O.CH_3)^3(O.C_7H_7)^4$. Nadeln. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether (POND, BEERS, *C.* **1897** II, 1183).

Eugenolbenzyläther $C_{17}H_{18}O_2$ = $C_6H_3(CH_2.CH:CH_2)^1(O.CH_3)^3(O.CH_2.C_6H_5)^4$. *B.* Aus Eugenolkalium (S. 587) und Benzylchlorid (S. 26) (P., B., *C.* **1897** II, 1183). — Prismen vom Schmelzp.: 29—30° (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 65937; *Frdl.* **III**, 897). Kp: 235° (unter Zersetzung (P., B.). Auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar.

Isoeugenolbenzyläther $C_{17}H_{18}O_2$ = $C_6H_3(CH:CH.CH_3)^1(O.CH_3)^3(O.CH_2.C_6H_5)^4$. *B.* Durch Kochen von Eugenolbenzyläther (s. o.) mit Alkali (P., B., *C.* **1897** II, 1183; B. & Söhne, D.R.P. 65937; *Frdl.* **III**, 897). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 58—59° (B. & Söhne); 48° (P., B.).

Phloroglucindibenzyläther $C_{20}H_{18}O_3$ = $C_6H_3(OH)(O.C_7H_7)_2$. *B.* Aus Phloroglucin (S. 614) Benzylchlorid und KOH (KAUFLER, *M.* **21**, 998). — Schmelzp.: 62—64°. Löslich in KOH.

Phloroglucintribenzyläther $C_{27}H_{24}O_3$ = $C_6H_3(O.C_7H_7)_3$. *B.* Aus Phloroglucin, Benzylchlorid und KOH (K., *M.* **21**, 998). — Schmelzp.: 39—41°. Unlöslich in Kalilauge.

Dimethylphloroglucindibenzyläther $C_{22}H_{22}O_3$ = $C_6H(CH_3)_2(OH)(O.C_7H_7)_2$. *B.* Aus Dimethylphloroglucin (S. 621), Benzylchlorid und KOH (K., *M.* **21**, 999). — Schmelzpunkt: 60°.

Dimethylphloroglucintribenzyläther $C_{29}H_{28}O_3$ = $C_6H(CH_3)_2(O.C_7H_7)_3$. Oelig (K., *M.* **21**, 1000).

1,4-Dibenzyläther des 3,6-Dichlor-1,2,4,5-Tetraoxybenzols $C_{20}H_{16}O_4Cl_2$ = $(OH)_2C_6Cl_2(O.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3,6-Dichlor-2,5-dioxychinondibenzyläther mit Zinkstaub und Essigsäure (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* **18**, 13). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 122—123°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

*Verbindungen des Benzylalkohols mit Säuren (*S. 1050—1052*). Benzylhyponitrit $C_{14}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5.CH_2.O.N:N.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von trockenem, überschüssigem Silberhyponitrit in die ätherische Lösung von reinem $C_6H_5.CH_2J$ (HANTZSCH, KAUFMANN, *A.* **292**, 330). — Blättchen aus Ligroïn. Schmilzt bei 43—45°, dabei in Benzylalkohol, Benzaldehyd und Stickstoff zerfallend.

Verpufft, rasch erhitzt, bei 60°, wie auch beim Reiben. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Flüchtig.

Benzylisonitraminessigsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = CO_2H.CH_2.N_2O_2.C_7H_7$. *B.* Aus isonitraminessigsaurem Natrium mit Benzylchlorid (SIELAFF, *A.* **300**, 132). — Krystalle. Schmelzp.: 135°.

Benzylnitrit $C_7H_7O_2N = C_7H_7.O.NO$. *B.* Man vermischt 10 g Benzylalkohol mit 60 ccm Wasser und 25 g 30%iger Schwefelsäure und fügt unter Kühlung die berechnete Menge $NaNO_2$, in 100 ccm Wasser gelöst, hinzu (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 755). Bei der Einwirkung von Benzyljodid auf Silbernitrit, die zur Bildung von Benzylnitrit führen könnte, entstehen Bittermandelöl, Benzoësäure und Stickoxyd (BRUNNER, RENESSE, *B.* **9**, 1454; vgl. auch: HOLLEMAN, *R.* **13**, 410; B., V.). — Oel. Kp_{35}: 80—83°. Wenig haltbar.

*Benzylnitrat $C_7H_7O_3N = C_6H_5.CH_2.O.NO_2$ (*S. 1050*). *B.* 50 g Benzylchlorid im gleichen Volumen absolutem Aether werden mit 75 g gepulvertem Silbernitrat in der Kälte stehen gelassen und nach 20 Stunden noch 5 Stunden auf 70° erhitzt (NEF, *A.* **309**, 171). — Oel. Kp_{20}: 106°. Zersetzt sich bei 180—200° explosionsartig. Reagirt gegen Natracetessigester, Natriummalonsäureester, Dimethylanilin analog wie Benzylchlorid. Liefert indess mit alkoholischem Kali nicht Benzyläthyläther, sondern Benzaldehyd und Nitrit.

Benzylschwefelsäure $C_7H_8O_4S = C_7H_7.O.SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Methylensulfat (Spl. Bd. I, S. 469) mit Benzylalkohol (DELÉPINE, *C. r.* **129**, 832; *Bl.* [3] **21**, 1059). — $C_6H_5.CH_2.O.SO_3K$. Nadeln, bei 100° beständig (D.). Tafeln. Schmelzp.: 233° (VERLEY, *Bl.* [3] **25**, 49). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln aus wässeriger Lösung. Beim Ausscheiden aus Alkohol krystallisirt es ohne Krystallwasser (D.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (D.).

Arsenigsäuretribenzylester $C_{21}H_{21}O_3As = As(O.CH_2.C_6H_5)_3$. *B.* Analog dem Arsenigsäuretriphenylester (S. 360) (FROMM, *B.* **28**, 622). — Gelbes Oel. Kp_{20}: 200°, nicht ohne Zersetzung.

Ameisensäurebenzylester $C_8H_8O_2 = C_6H_5.CH_2.O.COH$. *B.* Aus 1,1 Mol.-Gew. gemischtem Ameisensäure-Essigsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. Benzylalkohol bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 421; D.R.P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). — Riecht angenehm fruchtartig. Kp_{747}: 202—203°. D^{23}: 1,081.

Chlorameisensäurebenzylester $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5.CH_2.O.CO.Cl$. *B.* Durch Einwirkung von Benzylalkohol auf Chlorkohlenoxyd bei —8° (THIELE, DENT, *A.* **302**, 257). — Stechend riechendes Oel. Kp_{20}: 103°. Geht beim Erhitzen auf 100—155° unter Abspaltung von CO_2 in Benzylchlorid über.

*Essigsäurebenzylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3.CO_2.C_7H_7$ (*S. 1051*). *V.* Im Jasminblüthenextract (HESSE, *B.* **33**, 1588). Als Hauptbestandtheil im ätherischen Jasminblüthenöl (s. d.) (H., MÜLLER, *B.* **32**, 565). — *B.* Durch gemässigte Oxydation von Toluol mittels CrO_3 oder $KMnO_4$ in Eisessig (BOEDTKER, *Bl.* [3] **25**, 851). — *Darst.* {Durch 20—30-stdg. Sieden . . . . . Benzylchlorid . . . . Kaliumacetat . . . . Eisessig (SEELIG}; vgl. D.R.P. 41507; *Frdl.* I, 577). Aus Benzylchlorid und Bleiacetat in Eisessiglösung (BODROUX, *Bl.* [3] **31**, 289). — Kp: 215,5—216°. D^{15}: 1,062 (H., M.). — Quantitative Bestimmung im Jasminblüthenöle: H., M., *B.* **32**, 773.

*Isobuttersäurebenzylester $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH.CO_2.C_7H_7$ (*S. 1051*). *Darst.* Durch Einwirkung von Pb-Isobutyrat auf Benzylchlorid (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 289). — Kp: 229—231°.

d-Valeriansäurebenzylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_5H_7O_2.C_7H_7$. Kp_{730}: 246—250°. D^{22}_4: 0,982. n_D: 1,4922 bei 20,4°. $[\alpha]_D$: 5,31 bei 22° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 297).

Phenylbenzylcarbonat $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5.O.CO.O.CH_2.C_6H_5$. Kp_{30}: 180—190°. D^0: 1,1366. $n_D^{15,7}$: 1,49141 (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 820).

Pentachlorphenylbenzylcarbonat $C_{14}H_7O_3Cl_5 = C_6Cl_5O.CO.O.C_7H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 116° (BARRAL, *C. r.* **131**, 681).

Guajakolbenzylcarbonat $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.O.CO.O.CH_2.C_6H_5$. $n_D^{15,7}$: 1,49265 (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 823).

*Carbamidsäurebenzylester $C_8H_9O_2N = NH_2.CO_2.CH_2.C_6H_5$ (*S. 1051*). *B.* Durch Einwirkung von NH_3 auf Chlorameisensäurebenzylester (s. o.) (THIELE, DENT, *A.* **302**, 258). — Unzersetzt destillirbar.

S. 1051, Z. 8 v. u. hinter „Gattermann, Cantzler" schalte ein: „B. **25**, *1087".*

Carboxäthylthiocarbamidsäurebenzylester $C_{11}H_{13}O_3NS = C_2H_5.O.CO.NH.CS.O.C_7H_7$. *B.* Aus Senfölameisensäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 689) und Benzylalkohol (DORAN, *Soc.* **69**, 334). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 66—67°. Fast unlöslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht löslich in Chloroform.

α-Methylphenyl-β-thioallophansäurebenzylester $C_{16}H_{16}O_2N_2S = (CH_3)(C_6H_5)N.CO.NH.CS.O.CH_2.C_6H_5$ (zur Bezifferung und Nomenclatur vgl.: DIXON, *Soc.* **75**, 392). *B.*

Aus Methylphenylcarbamidsäurerhodanid — bereitet aus Methylphenylcarbamidsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 373, Z. 4 v. u.) und Bleirhodanid — und Benzylalkohol (D., *Soc.* **75**, 404). — Prismen. Schmelzp.: 90—91° (corr.).

α-Aethylphenyl-β-thioallophansäurebenzylester $C_{17}H_{18}O_2N_2S = (C_2H_5)(C_6H_5)N.CO.NH.CS.O.CH_2.C_6H_5$. Prismen. Schmelzp.: 119,5—120,5° (corr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol (D., *Soc.* **75**, 406).

α-Diphenyl-β-thioallophansäurebenzylester $C_{21}H_{18}O_2N_2S = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.O.CH_2.C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 400). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroleumäther, leicht in Benzol und Alkohol.

α-Benzylphenyl-β-thioallophansäurebenzylester $C_{22}H_{20}O_2N_2S = (C_6H_5)(C_7H_7)N.CO.NH.CS.O.CH_2.C_6H_5$. Prismen. Schmelzp.: 133—134° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 409).

Benzylätherglykolsäure, Benzyloxyessigsäure $C_9H_{10}O_3 = C_7H_7.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei vorsichtigem Erhitzen von 5 g Diazoessigester (Spl. Bd. I, S. 844) mit 4,75 g Benzylalkohol (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 357).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. Flüssig. Kp_{12}: 153—154° (C., S.).

Benzylglykolsäurehydrazid $C_9H_{12}O_2N_2 = C_7H_7.O.CH_2.CO.NH.NH_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen auf 120° von 10,5 g Benzylätherglykolsäureester mit 5,4 g Hydrazinhydrat (C., S., *J. pr.* [2] **51**, 364). — Oel. Siedet auch im Vacuum nicht unzersetzt.

Brenztraubensäurebenzylester $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3.CO.CO.O.C_7H_7$. *B.* Man erhitzt äquivalente Mengen Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) und Benzylalkohol und fractionirt das Product im Vacuum (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 483; *A. ch.* [7] **9**, 502). — Flüssig. Kp_{36}: 103—104°. Kp: 207—208°. D^{14}: 1,090. Liefert mit Anilin die Verbindung $C_{25}H_{22}O_3N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).CO.CH_2.C(N.C_6H_5).CO_2.C_7H_7$ vom Schmelzp.: 173—174°.

β-Benzylätheroxycrotonsäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3.C(O.C_7H_7):CH.CO_2H$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen auf 100° eines Gemisches aus dem trockenen Natriumsalze der β-Chlorisocrotonsäure (aus 12 g Säure) oder der β-Chlorcrotonsäure (Spl. Bd. I, S. 191 bezw. 189), gelöst in heissem Benzylalkohol, und 2,3 g Natrium, gelöst in Benzylalkohol (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1646). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 121,5—122°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren in CO_2, Aceton und Benzylalkohol. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und β-Benzyloxypropylen (S. 636).

Benzylisonitraminessigsäure *s. S. 638.*

β-Benzyloxy-α-Cyancrotonsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3.C(O.C_7H_7):C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des α-Cyanacetessigesters (Spl. Bd. I, S. 683) und Benzylchlorid (HALLER, *C. r.* **130**, 1225). — Schmelzp.: 113°.

Benzylmercaptan-Derivate (*S. 1052—1056*).

***Aethylbenzylsulfid** $C_9H_{12}S = C_2H_5.S.C_7H_7$ (*S. 1052, Z. 20 v. u.*). Kp: 218—224° (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 834).

Aminoäthylbenzylsulfid $NH_2.CH_2.CH_2.S.C_7H_7$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1054, Z. 10 v. u.*

Dimethylbenzylsulfinjodid $C_6H_5.CH_2.S(CH_3)_2J$ und **Diäthylbenzylsulfinjodid** $C_6H_5.CH_2.S(C_2H_5)_2J$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1054.*

Methyläthylbenzylsulfinchlorid $(CH_3)(C_2H_5)(C_7H_7)SCl$. Chloroplatinat $(C_{10}H_{15}ClS)_2PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 142—144°. Die wässerige Lösung enthält bei 13° in 100 Thln. 0,14 Thle. Salz (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 834).

Methylisopropylbenzylsulfinchlorid $(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)SCl$. Chloroplatinat $(C_{11}H_{17}ClS)_2PtCl_4$. Blätter. Schmelzp.: etwa 160° (S., *B.* **33**, 835).

Benzyl-o-Tolylsulfon $C_{14}H_{14}O_2S = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.C_6H_5$. Dunkelgelbes Oel (TRÖGER, VOIGTLÄNDER, *J. pr.* [2] **54**, 526).

Benzyl-p-Tolylsulfon $CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1055.*

Diäthylendisulfidbenzylbromid $S(CH_2.CH_2)_2S.C_7H_7Br$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1054.*

Trimethylenmercaptandibenzyläther $C_{17}H_{20}S_2 = CH_2(CH_2.S.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Trimethylenmercaptan (Spl. Bd. I, S. 129) und Benzylchlorid (S. 26) in Gegenwart von Natriumäthylat (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1373). — Oel von aromatischem Geruch. Kp_{8-9}: 218—221°.

Trimethylendibenzylsulfon $C_{17}H_{20}O_4S_2 = CH_2(CH_2.SO_2.CH_2.C_6H_5)_2$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 189°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol (A., W., *B.* **32**, 1374). — Wird beim Erhitzen mit Alkali nicht verseift.

Arabinosebenzylmercaptal $C_{19}H_{24}O_4S_2 = C_5H_{10}O_4(S.C_7H_7)_2$. *B.* Analog dem Galactosebenzylmercaptal (S. 640) (LAWRENCE, *B.* **29**, 552). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 144°. Löslich in 8 Thln. Alkohol.

Rhamnosebenzylmercaptal $C_{20}H_{26}O_4S_2 = C_6H_{12}O_4(S.C_7H_7)_2$. *B.* Analog dem Galactosebenzylmercaptal (s. u.) (L., *B.* **29**, 552). — Tafeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 125°. Löslich in 10 Thln. absolutem Alkohol.

Galactosebenzylmercaptal $C_{20}H_{26}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5(S.C_7H_7)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Schütteln von Galactose, gelöst in Salzsäure, mit Benzylmercaptan (L., *B.* **29**, 551). — Schmelzp.: 130°. Löslich in 6 Thln. heissem Alkohol.

Glykosebenzylmercaptal $C_{20}H_{26}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5(S.C_7H_7)_2$. *B.* Bei 1—1½-stdg. Schütteln von 3 g Traubenzucker, gelöst in 3 g Salzsäure (D: 1,19) mit 3 g Benzylmercaptan (L., *B.* **29**, 551). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 133°. Löslich in ca. 8 Thln. kochendem Alkohol und in ca. 50 Thln. kochendem Wasser. Fast unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Phenyldithiocarbamidsäurebenzylester $C_{14}H_{13}S_2N = C_6H_5.NH.CS.S.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch 7-stdg. Erhitzen von Phenylsenföl mit Benzylmercaptan auf 140° (Fromm, Bloch, *B.* **32**, 2213). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 84—85°. Geht bei der Einwirkung von Benzylchlorid und alkoholischer Natronlauge in Phenyliminodithiokohlensäuredibenzylester (s. u.) über.

Phenyliminodithiocarbonsäuredibenzylester $C_{21}H_{19}NS_2 = C_6H_5.N:C(S.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Benzylchlorid und alkoholischer Natronlauge auf Phenyldithiocarbamidsäurebenzylester (s. o.) (F., B., *B.* **32**, 2213). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp,: 64—65°. Wird von siedender conc. Salzsäure in Benzylmercaptan, Anilin, CO_2 und andere Körper gespalten.

Allophansäurethiobenzylester $C_9H_{10}O_2N_2S = NH_2.CO.NH.CO.S.C_7H_7$. *B.* Entsteht neben Anilin bei kurzem Kochen von a-Phenyl-S-Benzyl-b-Cyanisothioharnstoff (s. u.) mit conc. Salzsäure (F., *B.* **28**, 1305). — Schmelzp.: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol und alkoholischer Kalilauge.

Trithioallophansäurebenzylester $C_9H_{10}N_2S_3 = NH_2.CS.NH.CS_2.C_7H_7$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in das auf 100° erhitzte Gemisch aus 1 Thl. Phenylmethyldithiobiuret und 1 Thl. Benzylmercaptan (F., *B.* **28**, 1939). — Schwefelgelbe Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 142—143°. Zerfällt mit Ammoniak in Benzyldisulfid (S. 642) und Rhodanammonium.

Dibenzylester der Iminotrithiodicarbonsäure $C_{16}H_{15}ONS_3 = C_7H_7.S.CS.NH.CO.S.C_7H_7$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von 30 g des Benzyläthers vom α-Methylphenyldithiodi-C-methylketuret (s. u.) mit 70 ccm conc. Salzsäure (F., Junius, *B.* **28**, 1112). Entsteht neben anderen Verbindungen bei längerem Kochen von α-Methylphenyldithiobenzyl-C-Phenylalduret (Hptw. Bd. III, S. 35, Z. 1 v. o.) mit 3 Mol.-Gew. Benzylmercaptan und conc. Salzsäure (F., J.). — Säulenförmige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144—145°. Leicht löslich in Chloroform, Aether, Aceton und alkoholischer Kalilauge, sehr wenig in Ligroïn, unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak bei 100° in Thiobiuret und Benzylmercaptan. Mit Benzylchlorid und Kalilauge entsteht der Tribenzylester der Isoform (s. u.). Mit Anilin entstehen H_2S, NH_3, Benzylmercaptan, Benzyldisulfid und a,b-Diphenylharnstoff.

Tribenzylester der Isoform der Iminotrithiodicarbonsäure $C_{23}H_{21}ONS_3 = C_7H_7.S.CO.N:C(S.C_7H_7)_2$. *B.* Aus dem Dibenzylester (s. o.), gelöst in Alkohol (+ einige Tropfen conc. Kalilauge) und 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid (F., *B.* **28**, 1938). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 92°. Beim Kochen mit conc. Kalilauge entweicht nur Ammoniak.

a-Phenyl-S-Benzyl-b-Cyanisothioharnstoff $C_{15}H_{13}N_3S = C_6H_5.N:C(S.C_7H_7).NH.CN$. *B.* Entsteht neben Benzylsulfid aus 1 Mol.-Gew. Phenyldithiobiuret, gelöst in Alkohol, 3 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 4 Mol.-Gew. Natronlauge (F., *B.* **28**, 1304). Man fällt die filtrirte Lösung durch Salzsäure. — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in alkoholischer, unlöslich in wässeriger Kalilauge. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Anilin und Allophansäurethiobenzylester (s. o.).

Benzyläther des α-Methylphenyldithiodi-C-methylketuret $C_{19}H_{21}N_3S_2 =$ $C_6H_5.N(CH_3).CS.N.C(S.C_7H_7):N$. *B.* Beim Eintragen von 25 g Benzylchlorid in die Lösung
$\llcorner$ $C(CH_3)_2$ $\lrcorner$
von 50 g α-Phenylmethyldithiodi-C-methylketuret (S. 199) in 58 g NaOH und 110 ccm Alkohol (F., Junius, *B.* **28**, 1108). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Zerfällt bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure in Iminotrithiodicarbonsäuredibenzylester (s. o.), Methylanilin, NH_3, Aceton, CO_2, H_2S und Benzylmercaptan.

Tribenzylderivat (Dibenzyläther des Benzylesters) der α-Phenyldithiodi-C-methylketuretcarbonsäure $C_{33}H_{31}O_2N_3S_2 = C_6H_5.N:C(S.C_7H_7).N.C(S.C_7H_7):N$. *B.*
$C_7H_7O.CO.CH_2.C.CH_3$
1 Mol.-Gew. der Säure (S. 200) wird mit 3 Mol.-Gew. Benzylchlorid und Natronlauge mit

Alkohol klar gelöst und einige Tage stehen gelassen (F., PHILIPPE, *B.* **32**, 845). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°.

***Benzylthioglykolsäure, Benzylsulfhydrylessigsäure** $C_9H_{10}O_2S = CO_2H.CH_2.S.C_7H_7$ (*S. 1054*). *B.* Aus Thioglykolsäure und Benzylchlorid in alkalischer Lösung (ANDREASCH, *M.* **18**, 88). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 60°.

Aethylbenzylthetin $C_{11}H_{14}O_2S = (C_2H_5)(C_7H_7)\overline{S.CH_2.CO.O}$. Chloroplatinat $(C_{11}H_{15}O_2ClS)_2PtCl_4$. Sehr wenig löslich in Wasser (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 839).

α-Benzylthiomilchsäure, α-Benzylsulfhydrylpropionsäure $C_{10}H_{12}O_2S = CH_3.CH(S.C_7H_7).CO_2H$. Prismen. Schmelzp.: 73—74° (SUTER, *H.* **20**, 578). Unlöslich in Wasser und Aether.

Benzylcysteïn $C_{10}H_{13}O_2NS = C_6H_5.CH_2.S.C(CH_3)(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus Cysteïn, Natronlauge und Benzylchlorid (S., *H.* **20**, 562). — Blätter. Schmelzp.: 215° unter Bräunung. Unlöslich in Alkohol und Aether.

β-Benzylsulfhydrylcrotonsäure $C_{11}H_{12}O_2S = \begin{matrix} C_7H_7.S.C.CH_3 \\ \ddot{} \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Stehen unter Umschütteln der conc. alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. β-chlorcrotonsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Natrium-Benzylmercaptid (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1650). Kocht man dagegen β-chlorcrotonsaures Natrium mit Natrium-Benzylmercaptid + Alkohol, so entsteht β-Benzylsulfhydrylisocrotonsäure (s. u.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 192—194° unter Zersetzung. Löslich in 131 Thln. Alkohol bei 15°, unlöslich in Wasser. Bei längerem Erhitzen im Rohre auf 130—160° entsteht gegen 225° siedendes β-Thiobenzylpropylen $CH_3.C(:CH_2).S.CH_2.C_6H_5$ und wenig β-Benzylsulfhydrylisocrotonsäure.

β-Benzylsulfhydrylisocrotonsäure $C_{11}H_{12}O_2S = \begin{matrix} CH_3.C.S.C_7H_7 \\ \ddot{} \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Benzyldisulfid (S. 642) bei 1/2-stdg. Kochen von β-chlorisocrotonsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Natrium-Benzylmercaptid und Alkohol (A., *B.* **29**, 1647). Bei 1/4-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. β-Bisbenzylsulfhydryl-Buttersäureester, dargestellt durch 1/4-stdg. Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus 25 g Benzylmercaptan und 13 g Acetessigester, mit 2 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge (A.). Entsteht in geringer Menge neben viel β-Thiobenzylpropylen bei längerem Erhitzen von β-Benzylsulfhydrylcrotonsäure (s. o.) im Rohre auf 130—160° (A., *B.* **29**, 1652). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 130—131°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und gegen 225° siedendes β-Thiobenzylpropylen (vgl. oben). Löslich in 30 Thln. Alkohol bei 15°. Ziemlich leicht löslich in Aether und Chloroform. Beim Kochen mit Alkalien oder conc. Salzsäure wird Benzylmercaptan abgespalten.

Benzylsulfhydrylbernsteinsäure, Benzylthioäpfelsäure $C_{11}H_{12}O_4S = CO_2H.CH_2.CH(S.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Aus Thioäpfelsäure und Benzylchlorid in alkalischer Lösung (ANDREASCH, *M.* **18**, 87). — Nadeln aus Alkohol durch Wasser. Schmelzp.: 181°.

Benzylsulfhydrylbrenzweinsäure $C_{12}H_{14}O_4S = CO_2H.CH(CH_3).CH(S.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Aus Sulfhydrylbrenzweinsäure, Benzylchlorid und NaOH (A., *M.* **18**, 62). — Nadeln. Schmelzp.: 145°.

Benzylsulfhydrylmaleïnsäure $C_{11}H_{10}O_4S = CO_2H.CH:C(S.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Aus Sulfhydrylmaleïnsäure durch Schütteln der alkoholischen Lösung mit Benzylchlorid (A., *M.* **18**, 84). — Nadeln. Schmelzp.: 175°.

***Benzylsulfid** $C_{14}H_{14}S = (C_6H_5.CH_2)_2S$ (*S. 1054*). $D^{50}{}_{50}$: 1,0712. $D^{100}{}_{100}$: 1,0634. Magnetisches Drehungsvermögen: 28,86 bei 50,8° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). — $(C_7H_7)_2S.HgJ_2$. Hellgelbe Platten aus Aceton. Schmelzp.: 37—38° (SMILES, *Soc.* **77**, 164).

***o-Nitrobenzyl-Sulfid, 2,2'-Dinitrodibenzylsulfid** $C_{14}H_{12}O_4N_2S = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2S$ (*S. 1055*). *B.* Entsteht neben o-Nitrobenzylmercaptan (S. 642) beim Kochen von Thiolcarbamidsäure-o-Nitrobenzylester (S. 643) mit Salzsäure von 20% (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 162).

***o-Aminobenzyl-Sulfid, 2,2'-Diaminodibenzylsulfid** $C_{14}H_{16}N_2S = (NH_2.C_6H_4.CH_2)_2S$ (*S. 1055*). *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von 3 g Methylphenpenthiazol mit 12 ccm Salzsäure (D: 1,19) auf 180° (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 3520). Bildet sich durch Eintragen von o-Nitrobenzylchlorid bei 40—50° in überschüssige, salzsaure Zinnchlorürlösung oder in eine Lösung von $SnCl_2$ in Aether-Chlorwasserstoff und Entzinnen der Lösung mit H_2S (THIELE, DIMROTH, *B.* **28**, 915; *A.* **305**, 122). — Blättchen. Schmelzp.: 81—82° (G., P.); 80—81° (T., D.). — *$C_{14}H_{16}N_2S.2HCl + 2H_2O$. Haarfeine Nädelchen (T., D.). — Pikrat. Schmelzp.: 203—204° unter Zersetzung.

Diformyl- und Diacetyl-Derivat *s. S. 645.*

Weitere Substitutionsproducte des Benzylsulfids s. Hptw. Bd. II, S. 1057, 1058 und Spl. Bd. II, S. 643, 644, 646.

Der Artikel **1[1]-Dibrombenzylsulfon** (*S. 1055, Z. 30—32 v. o.*) *ist hier zu streichen; desgleichen der Artikel* **„Benzylolsulfon"** (*S. 1055, Z. 37—40 v. o.*).

S. 1055, Z. 19 v. u. statt: „p-Chlorbenzyl-p-Tolylsulfon" lies: „1[1]-Chlorbenzyl-p-Tolylsulfon".

*Benzyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2$ = $(C_6H_5.CH_2)_2S_2$ (*S. 1055*). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oberhalb 250° entsteht wenig Stilben (Busch, Stern, *B.* **29**, 2150).

Der Artikel **„o-Nitrobenzyldisulfid"** (*S. 1056, Z. 3—7 v. o*) *ist hier zu streichen. Die Verbindung ist o-Nitrobenzylmercaptan* (*vgl. Gabriel, Stelzner, B.* **29**, *161*); *vgl. unten.*

*Substitutionsproducte des Benzylalkohols, Benzylmercaptans u. s. w. (*S. 1056—1063*).

S. 1057, Z. 13 v. o. statt: „A. **166**" *lies: „A.* **165**".

Phenylchlorbenzylsulfon $C_6H_5.CHCl.SO_2.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1052.*

p-Tolylchlorbenzylsulfon $C_6H_5.CHCl.SO_2.C_6H_4.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1055, Z. 19 v. u.*

2,5-Dichlorbenzylalkohol $C_7H_6OCl_2$ = $C_6H_3Cl_2.CH_2.OH$. *B.* Neben 2,5-Dichlorbenzoësäure aus 2,5-Dichlorbenzaldehyd mittels alkoholischem Kali, bezw. reichlicher bei der Reduction des letzteren Aldehyds mittels Natriumamalgam (4%ig) (Gnehm, Bänziger, *A.* **296**, 73). — Schmelzp.: 78°.

*Brombenzylalkohol C_7H_7OBr = $C_6H_4Br.CH_2.OH$ (*S. 1057*). c) ****p-Brombenzylalkohol*** (*S. 1057*). *Darst.* Durch Verseifen des Acetats (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (Bodroux, *Bl.* [3] **21**, 289).

*Acetat $C_9H_9O_2Br$ = $C_6H_4Br.CH_2.O.C_2H_3O$ (*S. 1058*). *Darst.* 20 g p-Brombenzylbromid werden mit einer Lösung von 25 g Bleioxyd in 70 g Essigsäure gekocht (B., *Bl.* [3] **21**, 289). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 31°.

*Nitrobenzylalkohole $C_7H_7O_3N$ (*S. 1058—1059*). a) ****o-Nitrobenzylalkohol*** $NO_2.C_6H_4.CH_2.OH$ (*S. 1058*). *B.* Aus o-Nitrobenzylamin und salpetriger Säure (Eug. Fischer, D.R.P. 48722; *Frdl.* **II**, 100). — *Darst.* aus dem durch Chlorirung von o-Nitrotoluol erhältlichen rohen o-Nitrobenzylchlorid: Kalle & Co., D.R.P. 104360; *C.* **1899** II, 950. — Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 537. Durch Einwirkung von Schwefelalkali entsteht o-Aminobenzaldehyd (Höchster Farbw., D.R.P. 106509; *C.* **1900** I, 1084). Wird von conc. Salpetersäure zu o-Nitrobenzaldehyd oxydirt (E. F., D.R.P., 48722; *Frdl.* **II**, 99).

Methyläther $C_8H_9O_3N$ = $NO_2.C_6H_4.CH_2.O.CH_3$. *B.* Eine methylalkoholische Lösung von o-Nitrobenzylchlorid wird mit einer Auflösung der berechneten Menge Natrium in Methylalkohol versetzt (Thiele, Dimroth, *A.* **305**, 108). — Gelbliches, schwach nach Nitrobenzol riechendes Oel. Kp_{15}: 130—132°. D^{15}_4: 1,2049.

*Aethyläther $C_9H_{11}O_3N$ = $NO_2.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_5$ (*S. 1058*). *B.* Entsteht neben (36—60%) Dinitrostilben bei der Einwirkung von Natriumäthylat oder alkoholischer Kalilauge auf o-Nitrobenzylchlorid (T., D., *A.* **305**, 111). — Gelbliche, ölige Flüssigkeit. Kp_{50}: 167—172°.

Phenyläther $C_{13}H_{11}O_3N$ = $NO_2.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* o-Nitrobenzylchlorid wird mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phenol und der entsprechenden Menge KOH in alkoholischer Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht (T., D., *A.* **305**, 113). — Säulen. Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Aether, sehr leicht in heissem Eisessig, schwer in kaltem Ligroïn. Färbt sich am Lichte bräunlich.

*Acetat $C_9H_9O_4N$ = $NO_2.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_3O$ (*S. 1059*). Wird von PbO_2 + Essigsäure oder von conc. Schwefelsäure + Salpetersäure bezw. Salpetersäure allein in o-Nitrobenzaldehyd übergeführt (E. Fischer, D.R.P. 48722; *Frdl.* **II**, 98).

* **o-Nitrobenzylrhodanid** $C_8H_6O_2N_2S$ = $NO_2.C_6H_4.CH_2.SCN$ (*S. 1059*). *B.* {..... (Cassirer, *B.* **25**, 3028;} vgl. E. F., D.R.P. 48722; *Frdl.* **II**, 98). Zerfällt beim Schütteln mit Vitriolöl in SO_2, CO_2, NH_3 und Di-o-Nitrobenzyldisulfid (Hptw. Bd. II, S. 1059). Liefert beim Stehen mit Vitriolöl bei 0° Thiolcarbamidsäure-o-Nitrobenzylester (S. 643).

o-Nitrobenzylmercaptan $C_7H_7O_2NS$ = $NO_2.C_6H_4.CH_2.SH$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in 50 g o-Nitrobenzylrhodanid (s. o.), gelöst in 250 ccm Alkohol (von 95%) und 25 ccm alkoholischem Ammoniak (Gabriel, Posner, *B.* **28**, 1025). Entsteht neben o-Nitrobenzylsulfid bei 2-stdg. Kochen von Thiolcarbamidsäure-o-Nitrobenzylester (S. 643) mit 10 Thln. Salzsäure (von 20%) (G., Stelzner, *B.* **29**, 160). Entsteht als Nebenproduct bei der Einwirkung von H_2S auf o-Nitrobenzylchlorid in Alkohol (Jahoda, *M.* **10**, 883; vgl. G., S., *B.* **29**, 161). — Gelbe Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 42—44° (G., S.); 47° (J.). Zersetzt sich beim Destilliren. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in warmem

Alkohol. Bei der Reduction mit Sn + HCl entsteht o-Aminobenzylmercaptan (S. 645). Mit Kalilauge entstehen Benzisothiazol (Hptw. Bd. IV, S. 216) und Di-o-nitrodibenzyldisulfid (s. u.). Liefert mit $SnCl_2$ + HCl Benzisothiazol.

Methyläther, o-Nitrobenzylmethylsulfid $C_8H_9O_2NS = NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 36 g CH_3J in die allmählich unter Kühlung mit der Lösung von 5,5 g Natrium in 250 ccm Holzgeist versetzte Lösung von 40 g o-Nitrobenzylmercaptan in 250 ccm Holzgeist (G., S., *B.* **29**, 163). — Oel. Beim Erwärmen mit CH_3J auf 100° entstehen Trimethylsulfinjodid, o-Nitrobenzyldimethylsulfinjodid (?) und o-Nitrobenzyljodid.

Thiolcarbamidsäure-o-Nitrobenzylester $C_8H_8O_3N_2S = NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CO.NH_2$. *B.* Bei 10-stdg. Stehen bei 0° von 5 g o-Nitrobenzylrhodanid (S. 642) mit 25 ccm Vitriolöl (G., P., *B.* **28**, 1027; G., S., *B.* **29**, 160). Man giesst auf Eis. — Nadeln. Schmelzp.: 115—117°. Bei der Reduction mit $SnCl_2$ + HCl entsteht Benzisothiazol C_7H_5NS. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_3, H_2S, o-Nitrobenzylmercaptan und o-Nitrobenzylsulfid (S. 641).

2,2'-Dinitrodibenzylsulfid $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2S$ *sowie das entsprechende* **Sulfoxyd** $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2SO$ *und* **Sulfon** $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2SO_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1055, Z. 7, 21, 33 v. o. und Spl. Bd. II, S. 641, Z. 15 v. u.*

* **Di-o-nitrodibenzyldisulfid, 2,2'-Dinitrodibenzyldisulfid** $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2S_2$ (*S. 1059*). *B.* Aus o-Nitrobenzylmercaptan mit alkoholischer Jodlösung, wie auch neben Benzisothiazol beim Uebergiessen mit Kalilauge (von 33%) (G., S., *B.* **29**, 160).

b) ***m-Nitrobenzylalkohol*** $NO_2.C_6H_4.CH_2.OH$ (*S. 1059*). Reduction zum m-Aminobenzylalkohol s. LUTTER, *B.* **30**, 1065.

m-Nitrobenzylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S = NO_2.C_6H_4.CH_2.SCN$. *B.* Beim Kochen von m-Nitrobenzylchlorid mit Rhodankalium in 90%igem Alkohol (L., *B.* **30**, 1066). — Hellgelbe Nadeln aus Sprit. Schmelzp.: 75—76°. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, leicht in Aether, ziemlich in Alkoholen, schwer in Petroleumäther. Verursacht auf der Haut Brennen. Geht beim Stehen mit conc. Schwefelsäure bei 0° in Thiolcarbamidsäure-m-Nitrobenzylester (s. u.) über.

m-Nitrobenzylmercaptan $C_7H_7O_2NS = NO_2.C_6H_4.CH_2.SH$. *B.* Beim 2-stdg. Kochen von Thiolcarbamidsäure-m-Nitrobenzylester (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (L., *B.* **30**, 1068). — Gelblich-weisse Nadeln. Schmelzp.: 11—12°. Zersetzt sich beim Destilliren. Riecht eigenthümlich. Verursacht auf der Haut Brennen. Giebt in essigsaurer Lösung mit Pb-Acetat ein orangerothes Pb-Salz.

Methyläther, m-Nitrobenzylmethylsulfid $C_8H_9O_2NS = NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$. *B.* Aus m-Nitrobenzylmercaptan, Natriummethylat und CH_3J in methylalkoholischer Lösung (L., *B.* **30**, 1070). — Nadeln. Schmelzp.: 31°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol und Petroleumäther. Riecht im feuchten Zustande nach Geranien. Zersetzt sich bei der Destillation.

Thiolcarbamidsäure-m-Nitrobenzylester $C_8H_8O_3N_2S = NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CO.NH_2$. *B.* Durch 8-stdg. Stehenlassen einer Lösung von m-Nitrobenzylrhodanid (s. o.) in conc. Schwefelsäure bei 0° (L., *B.* **30**, 1067). — Krystalle aus Amylalkohol. Schmelzp.: 121,5°. Sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid und Methylalkohol, leicht in Alkohol, ziemlich in Benzol, sehr wenig in Ligroïn und kaltem Wasser. Giebt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure m-Nitrobenzylmercaptan und ein Gemisch von 3,3'-Dinitrodibenzyl-Sulfid und -Disulfid (s. u.).

3,3'-Dinitrodibenzylsulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2S$. *B.* Aus m-Nitrobenzylmercaptan, m-Nitrobenzylchlorid und Natriummethylat in Methylalkohol (L., *B.* **30**, 1072). — Blättchen aus viel Alkohol. Schmelzp.: 109—110°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Petroleumäther und Wasser, sonst leicht löslich.

3,3'-Dinitrodibenzyldisulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = (NO_2.C_6H_4.CH_2.S.)_2$. *B.* Bei der Oxydation des m-Nitrobenzylmercaptans mit alkoholischer Jodlösung oder mit conc. Schwefelsäure (L., *B.* **30**, 1068). — Gelblich-weisse Nädelchen aus Sprit. Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, fast unlöslich in Petroleumäther.

c) ***p-Nitrobenzylalkohol*** $NO_2.C_6H_4.CH_2.OH$ (*S. 1059—1060*). *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 15 g p-Nitrotoluol in 80 g Eisessig, 15 g Vitriolöl und 7 g Wasser (ELBS, *B.* **29** Ref., 1122). — Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 537. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Wasser entsteht p-Aminobenzylalkohol (S. 645). Durch Einwirkung von Schwefelalkali entsteht p-Aminobenzaldehyd (Höchster Farbw., D.R.P. 106509; *C.* **1900** I, 1084).

S. 1060, Z. 24 v. o. statt: „$C_{14}H_{13}NO_4$" lies: „$C_{14}H_{13}O_3N$".

p-Nitrobenzylschwefelsäure $C_7H_7O_6NS = NO_2.C_6H_4.CH_2.O.SO_2.OH$. *B.* Aus p-Nitrobenzylalkohol und conc. Schwefelsäure (HANTZSCH, *B.* **31**, 184). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in H_2SO_4 und Nitrobenzylalkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

Aethylnitrolsäure-p-Nitrobenzyläther $C_9H_9O_5N_3$ = $CH_3.C(NO_2):N.O.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus erythronitrolsaurem Silber (Spl. Bd. I, S. 62) und p-Nitrobenzyljodid in ätherischer Lösung (GRAUL, H., *B.* **31**, 2875). — Farblose oder schwach gelb gefärbte Krystallblättchen. Schmelzp.: 72—73°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Liefert beim Verseifen mit wässerigem oder alkoholischem Kali erythronitrolsaures Kalium.

Chlorameisensäure-p-Nitrobenzylester $C_8H_6O_4NCl$ = $Cl.CO.O.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* 5 g p-Nitrobenzylalkohol wird mit einem Ueberschuss von Chlorkohlenoxyd und 25 g Chloroform auf 60—65° (Rohr) erhitzt (THIELE, DENT, *A.* **302**, 258). — Nadeln. Schmelzpunkt: 32°. Sehr wenig löslich in Petroleumäther.

Carbamidsäure-p-Nitrobenzylester $C_8H_8O_4N_2$ = $NH_2.CO.O.CH_2.C_6H_4.NO_2$. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 154°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroïn. Bei Einwirkung von salpetriger Säure entsteht p-Nitrobenzylalkohol (T., D., *A.* **302**, 259).

Nitrocarbamidsäure-p-Nitrobenzylester $C_8H_7O_6N_3$ = $NO_2.NH.CO.O.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Eine Lösung von Carbamidsäure-Nitrobenzylester (s. o.) in 10 Thln. H_2SO_4 wird bei —10° mit ½ Thl. Aethylnitrat verrührt (T., D., *A.* **302**, 260). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 140° (Zersetzung). Bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure wird Carbamidsäure-Nitrobenzylester zurückgebildet. — Ammoniumsalz $NO_2.N(NH_4)CO.O.CH_2.C_6H_4.NO_2$. Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 153° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.C_8H_6O_6N_3$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Methylalkohol. — $Hg(C_8H_6O_6N_3)_2$. Weisser Niederschlag. — $Ag.C_8H_6O_6N_3$. Weisse Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in warmem Wasser. — Anilinsalz. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 147° (Zersetzung).

4,4'-Dinitrodibenzylsulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S$ = $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2S$. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Schwefelammonium (O. FISCHER, *B.* **28**, 1338). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in Alkohol.

d) ***Phenylnitrocarbinol*** $C_6H_5.CH(NO_2)(OH)$ *s. S. 636 unter Benzylalkohol.*

Chlornitrobenzylalkohol** $C_7H_6O_3NCl$=$C_6H_3Cl(NO_2).CH_2.OH$ (*S.1060*). b) ***6-Chlor-2-Nitrobenzylalkohol. *B.* Aus dem Chlornitrobenzylbromid (S. 58) durch Kochen mit wässeriger Sodalösung oder alkoholischem Kaliumacetat (JANSON, D.R.P. 107501; *C.* **1900** I, 1086) oder mit Wasser und Kreide (J., D.R.P. 112400; *C.* **1900** II, 700). — Schmelzp.: 59°.

Aethyläther $C_9H_{10}O_3NCl$ = $C_6H_3Cl(NO_2).CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Alkali auf Chlornitrobenzylbromid (S. 58) (J., D.R.P. 107501; *C.* **1900** I, 1086). — Kp: 279°.

Aminobenzylalkohol** C_7H_9ON=$NH_2.C_6H_4.CH_2.OH$ (*S.1061—1063*). a) ****o-Aminobenzylalkohol (*S. 1061—1062*). *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 60 g o-Nitrobenzylalkohol (S. 642) in 240 ccm Alkohol mit 320 ccm Salzsäure (D: 1,19), trägt unter Kühlung 120 g Zinkstreifen (je 30 g nach einer halben Stunde) ein und lässt 4 Stunden stehen (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 3512). — Beim Kochen mit CS_2 und alkoholischem Kali entsteht das Kaliumsalz des Thiocumothiazons $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CS\\ \vdots\\ CH_2.S\end{matrix}$ (Hptw. Bd. IV, S. 219 und Spl. dazu).

Methyläther $C_8H_{11}ON$ = $NH_2.C_6H_4.CH_2.O.CH_3$. *B.* Entsteht, wenn eine methylalkoholische Lösung von o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) zu einer Lösung von Zinnchlorür in methylalkoholischer Salzsäure, allmählich unter Kühlung, hinzugegeben wird, sodass die Reactionstemperatur zwischen 40—50° bleibt (THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 110). Aus o-Nitrobenzylmethyläther (S. 642) durch Reduction mittels $FeSO_4$ und Natronlauge (T., D.). — Farbloses, an der Luft rasch braun werdendes Oel. Verharzt zum Theil bei der Destillation unter Atmosphärendruck. Kp: 227°. Kp_{30}: 123—124°. $D^{17}{}_4$: 1,0499. Wird durch Säuren leicht verharzt. Giebt die Chlorkalkreaction des Anilins. — Oxalat (aus Alkohol): Schmelzp.: 124°.

Aethyläther $C_9H_{13}ON$ = $NH_2.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* o-Nitrobenzyläthyläther (S. 642) wird in Natronlauge suspendirt und mit überschüssiger warmer $FeSO_4$-Lösung vermischt. Entsteht auch, wenn eine alkoholische Lösung von o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) unter Kühlung zu einer Lösung von Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure allmählich zufliesst, sodass die Temperatur nicht über 40—50° steigt (T., D., *A.* **305**, 111). — Gelbliches Oel. Verharzt beim Destilliren unter gewöhnlichem Drucke, ebenso wie beim Kochen mit Säuren. Kp_{25}: 123—129°. — $C_9H_{13}ON.HCl$. Fällt aus der trocknen Aetherlösung der Base durch HCl-Gas. Krystalle. Schmelzp.: 82—83°. — Oxalat $(C_9H_{13}ON)_2.C_2H_2O_4$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Wasser. Schmelzp.: 136°.

Phenyläther $C_{13}H_{13}ON = NH_2.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* o-Nitrobenzylphenyläther (S. 642) wird, fein zerrieben, mit auf 0° abgekühlter Zinnchlorür-Eisessiglösung 2 Tage bei 0° stehen gelassen (T., D., *A.* **305**, 114). — Kleinkörnige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 81—82°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol.

o-Aminobenzyl-o-Aminophenyläther $C_{13}H_{14}ON_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_4.NH_2$. *B.* o-Nitrobenzyl-o-Nitrophenyläther (Hptw. Bd. II, S. 1058) wird mit auf 0° abgekühlter Zinnchlorür-Eisessiglösung zwei Tage bei 0° stehen gelassen (T., D., *A.* **305**, 115). — Weisse, säulenförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in Benzol und heissem Alkohol.

***Acetate des o-Aminobenzylalkohols** $C_9H_{11}O_2N$ (*S. 1061—1062*). b) ***o-Acetaminobenzylalkohol** $C_2H_3O.NH.C_6H_4.CH_2.OH$ (*S. 1062*). *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 1/2-stdg. Erhitzen der wässerigen Lösung von μ-Methylphenpentoxazolin-Hydrobromid (Hptw. Bd. IV, S. 223) (Gabriel, Posner, *B.* **27**, 3517). — $C_9H_{11}O_2N.HBr$. Blättchen aus Aether-Alkohol (G., P.). — Pikrat $C_9H_{11}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Schmelzp.: 99—99,5°.

S. 1062, Z. 27 v. o. statt: „Benzophendihydrothiomiazen“ lies: „Phenyl-o-Benzylen-Pseudothioharnstoff“.

***Thiocumazon** C_8H_7ONS (*S. 1062*). *Die Verbindung ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 219.*

Die im Hptw. S. 1062, Z. 26 v. o. als **o-Aminobenzylrhodanid** *aufgeführte Verbindung ist als* **o-Benzylenpseudothioharnstoff** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.S\\ N=C.NH_2\end{matrix}$ *erkannt worden. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 878 u. Spl. dazu.*

o-Aminobenzylmercaptan $C_7H_9NS = NH_2.C_6H_4.CH_2.SH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 5 g Di-o-nitrodibenzyldisulfid (S. 643) mit 50 ccm rauchender Salzsäure und Zinn (G., P., *B.* **28**, 1026). — $C_7H_9NS.HCl$. Schuppen aus Fuselöl. Schmelzpunkt: 170—172° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methyläther, o-Aminobenzylmethylsulfid $C_8H_{11}NS = NH_2.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von o-Nitrobenzylmethylsulfid (S. 643) in mit wenig Eisessig verrührten Zinkstaub (G., Stelzner, *B.* **29**, 164). — Widerlich riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —18°. Kp_{751}: 277—278°. Mit CH_3J entsteht Trimethylsulfinjodid (Spl. Bd. I, S. 130).

Acetylderivat des Methyläthers $C_{10}H_{13}ONS = C_2H_3O.NH.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$. Nädelchen aus siedendem Ligroïn. Schmelzp.: 102° (G., S.).

2,2′-Diaminodibenzylsulfid $(NH_2.C_6H_4.CH_2)_2S$ s. *Hptw. Bd. II, S. 1055, Z. 12 v. o. u. Spl. Bd. II, S. 641.*

Diformylderivat $C_{16}H_{16}O_2N_2S = (COH.NH.C_6H_4.CH_2)_2S$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° von o-Aminobenzylsulfid (S. 641) mit Ameisensäure-Aethylester (Spl. Bd. I, S. 141) (G., P., *B.* **27**, 3522). — Nädelchen. Schmelzp.: 163°.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_2S = (CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2)_2S$. *B.* Beim Eindampfen von o-Aminobenzylsulfid (S. 641) mit Essigsäureanhydrid (G., P., *B.* **27**, 3522). — Nadeln. Schmelzp.: 209°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Liefert mit P_2S_5 μ-Methylphenpenthiazolin (Hptw. Bd. IV, S. 223).

2,2′-Diaminodibenzyldisulfid $C_{14}H_{16}N_2S_2 = (NH_2.C_6H_4.CH_2.S—)_2$. *B.* Beim Eintragen von Jodjodkaliumlösung in die Lösung von o-Aminobenzylmercaptan (s. o.) (G., P., *B.* **28**, 1026). — Krystallkörner aus Ligroïn + Essigester. Schmelzp.: 90—91°.

Dipropionylderivat $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2 = (C_2H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2.S.)_2$. *B.* Aus 2,2′-Diaminodibenzyldisulfid und Propionsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) (Kippenberg, *B.* **30**, 1146). Als Nebenproduct bei der Darstellung von μ-Aethylphenpenthiazol (Hptw. Bd. IV, S. 227) (K.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 190—191°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Eisessig, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

b) ***p-Aminobenzylalkohol.*** (*Die im Hptw. S. 1062, Z. 6—1 v. u. und S. 1063, Z. 1—3 v. o. enthaltenen Angaben sind zu streichen*). *B.* Man trägt allmählich 10 g p-Nitrobenzylalkohol (S. 643) in ein siedendes Gemisch aus 40 Thln. Zinkstaub, 4 Thln. $CaCl_2$ und 200 Thln. Wasser ein und kocht eine halbe Stunde (O. und G. Fischer, *B.* **28**, 880; D.R.P. 83544; *Frdl.* **IV**, 50); die mit wenig Soda versetzte Lösung wird filtrirt und eingeengt. Durch Reduction von p-Nitrobenzylalkohol mit $FeSO_4$ und Alkali (Thiele, Dimroth, *A.* **305**, 119). — Blätter und Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 65° (O. u. G. F.); 63—64° (T., D.). Mit H_2S entsteht 4,4′-Diaminodibenzyldisulfid (S. 646). Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und Benzolsulfinsäure (S. 66) entsteht 4-Aminotolylphenylsulfon (S. 487). Beim Erhitzen mit p-Nitrotoluol und Schwefelsäure entsteht Nitroaminobenzyltoluol (Hptw. Bd. II, S. 637, Z. 3 v. o. und Spl. Bd. II, S. 350, Nr. 3, 4a) (Gattermann,

Koppert, *B.* **26**, 2811). Wird durch überschüssiges $SnCl_2$ in der Kälte nicht verändert. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildet sich p-Toluidin (T., D., *A.* **305**, 121).

Anhydro-p-Aminobenzylalkohol $(C_7H_7N)_x = \left(C_6H_4<{NH \atop CH_2}\right)_x$. *B.* Durch Einwirkung von kalter conc. Schwefelsäure auf p-Tolylhydroxylamin (S. 285) (Kalle & Co., D.R.P. 93540; *Frdl.* **IV**, 179). Durch Behandeln von Anhydroformaldehydanilin (S. 233) mit Säuren (z. B. starker Salzsäure) in der Kälte (K. & Co., D.R.P. 95184; *C.* **1898** I, 541). Durch Einwirkenlassen von 1 Mol.-Gew. Formaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Anilin bei Gegenwart überschüssiger, starker Mineralsäure (Salzsäure oder Schwefelsäure) (K. & Co., D.R.P. 95600; *C.* **1898** I, 812). Beim Einwirkenlassen äquimolekularer Mengen eines Anilinsalzes und von Formaldehyd in wässeriger Lösung [aus salzsaurem Anilin entsteht zunächst Exochlormethylanilin $C_6H_5.NH.CH_2Cl$ (schneeweisser Körper, sehr wenig löslich in kaltem Wasser), das bei längerem Stehen, sehr rasch beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, namentlich aber bei Zusatz von Alkali, und zwar in letzterem Falle schon in der Kälte, Salzsäure abspaltet und in den polymeren Anhydro-p-Aminobenzylalkohol übergeht] (K. & Co., D.R.P. 96851; *C.* **1898** II, 159). Durch Erwärmen von p-Aminobenzylalkohol mit Essigsäure (K. & Co., D.R.P. 83544; *Frdl.* **IV**, 51). — Körnig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 214—216°. Leicht löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser und organischen Solventien. Bei der Condensation mit aromatischen Aminen bilden sich Diphenylmethanderivate. Bei der Einwirkung von H_2S entsteht 4,4'-Diaminodibenzyldisulfid (s. u.). Die Reduction mit Zinkstaub + Salzsäure ergiebt p-Toluidin. Liefert beim Erhitzen mit Schwefel eine geschwefelte Base, die sich diazotiren und sulfuriren lässt (K. & Co., D.R.P. 98813; *C.* **1898** II, 1152).

Monomethylaminobenzylalkohol $C_8H_{11}ON = HO.CH_2.C_6H_4.NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Methylanilin (S. 145) bei Gegenwart einer Säure (K. & Co., D.R.P. 97710; *C.* **1898** II, 694). — Nadeln. Schmelzp.: 210° (nicht ganz scharf). Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Aether.

p-Anhydromonomethylaminobenzylalkohol $C_8H_9N = C_6H_4<{N.CH_3 \atop CH_2}$. *B.* Aus Methylanilin (S. 145) und Formaldehyd bei Gegenwart verdünnter Salzsäure (Goldschmidt, *Ch. Z.* **24**, 284). Man erhällt spiessförmige Krystalle, aus deren wässeriger Lösung Alkalien den Anhydroalkohol fällen. — Amorph. Schmelzp.: 196° unter Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform, hieraus durch Aether fällbar.

Monoäthylaminobenzylalkohol $C_9H_{13}ON = HO.CH_2.C_6H_4.NH.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 86° (Kalle & Co., D.R.P. 97710; *C.* **1898** II, 694).

Benzylaminobenzylalkohol $C_{14}H_{15}ON = HO.CH_2.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 161° (K. & Co., D.R.P. 97710; *C.* **1898** II, 694).

Anhydromethylendi-p-aminobenzylalkohol $(C_{15}H_{16}ON_2)_x =$
$\left[CH_2<{HN.C_6H_4.CH_2 \atop HN.C_6H_4.CH_2}>O\right]_x$ bildet sich bei der kathodischen Einwirkung eines Stromes von 2,8—3,0 Volt auf eine Lösung von 10 g Nitrobenzol in 35 g rauchender Salzsäure, 25 ccm einer 40%igen Formaldehydlösung und 70 ccm Alkohol (Löb, *C.* **1898** I, 987). — Schwach gelbes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig. — $C_{15}H_{16}ON_2.2HCl$. — $C_{15}H_{16}ON_2.2HCl.PtCl_4$.

N-Benzoylderivat des p-Aminobenzylalkohols $C_{14}H_{13}O_2N = C_7H_5O.NH.C_6H_4.CH_2.OH$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 150—151° (O. und G. Fischer, *B.* **28**, 881).

4,4'-Diaminodibenzylsulfid $C_{14}H_{16}N_2S = (NH_2.C_6H_4.CH_2)_2S$. *B.* Beim Eintragen von p-Nitrobenzylacetat (Hptw. Bd. II, S. 1060) in salzsaures Zinnchlorür und Behandeln des Productes mit H_2S (O. und G. F., *B.* **24**, 724; Dimroth, Thiele, *B.* **28**, 915). Bei der Reduction von 4,4'-Dinitrodibenzylsulfid (S. 644) mit $SnCl_2$ + conc. Salzsäure (O. F., *B.* **28**, 1338). — Blättchen. Schmelzp.: 104—105° (O. F., *B.* **28**, 880). Reducirt Höllensteinlösung. Mit Natrium + Fuselöl entsteht p-Toluidin. Liefert beim Erhitzen mit Anilin + $ZnCl_2$ p-Diaminodiphenylmethan. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl$. Feine Nadeln. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HBr$. Nadeln. — Oxalat $C_{14}H_{16}N_2S.3C_2H_2O_4$. Nädelchen.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_2S = (C_2H_3O.NH.C_6H_4.CH_2)_2S$. Nadeln. Schmelzp.: 188° (O. und G. F.).

Thiocarbonylderivat $C_{15}H_{14}N_2S_2 = S<{CH_2.C_6H_4.NH \atop CH_2.C_6H_4.NH}>CS$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 4,4'-Diaminodibenzylsulfid mit CS_2 in alkoholischer Lösung (O. F., *B.* **28**, 1339). — Krystallpulver. Schmelzp.: oberhalb 220°. Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w.

4,4'-Diaminodibenzyldisulfid $C_{14}H_{16}N_2S_2 = (NH_2.C_6H_4.CH_2.S.)_2$. *B.* p-Aminobenzylalkohol (S. 645) wird in saurer Lösung zuerst in der Kälte, dann bei Wasserbadtemperatur mit H_2S behandelt (Thiele, Dimroth, *A.* **305**, 119; D.R.P. 87059; *Frdl.* **IV**,

1056). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 96—98°. — $C_{14}H_{16}N_2S_2.2HCl$ fällt aus der conc. wässerigen Lösung durch Salzsäuregas. Mikroskopische Blättchen von rhombischem Querschnitt. — Diacetylderivat. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 173—174°.

c) ***m-Aminobenzylalkohol.*** *B.* Aus m-Nitrobenzylalkohol (S. 643) durch Reduction mit Zink und alkoholischer Salzsäure (LUTTER, *B.* **30**, 1065). — Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 97°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, heissem Wasser und Mineralsäuren, löslich in Aether, schwer in Benzol. Bräunt sich allmählich an der Luft.

Monoacetylderivat $C_9H_{11}O_2N$. *B.* Aus Aminobenzylalkohol durch Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (L., *B.* **30**, 1066). — Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol und Säuren, schwer in Benzol. — Platinsalz. Nadeln. Zersetzung bei ca. 196°.

Diacetylderivat $C_{11}H_{13}O_3N$. *B.* Beim Erhitzen von m-Aminobenzylalkohol mit Essigsäureanhydrid (L., *B.* **30**, 1066). — Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 67°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether und Ligroïn.

m-Aminobenzylmercaptan $C_7H_9NS = NH_2.C_6H_4.CH_2.SH$. *B.* Bei der Reduction von m-Nitrobenzylmercaptan (S. 643) mit Sn + HCl (L., *B.* **30**, 1069). — $C_7H_9NS.HCl$. Krystalle aus conc. Salzsäure. Schmelzp.: 167° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in HCl. Schmeckt bitter mit brennendem Nachgeschmack. Wird von alkoholischer Jodlösung zu 3,3'-Diaminodibenzyldisulfid (s. u.) oxydirt.

m-Aminobenzylmethylsulfid $C_8H_{11}NS = NH_2.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$. *B.* Bei der Reduction von m-Nitrobenzylmethylsulfid (S. 643) mit Zinkstaub + Eisessig (L., *B.* **30**, 1071). — Gelbliches Oel. — $C_8H_{11}NS.HCl$. Nadeln aus HCl. Leicht löslich in Alkohol und Amylalkohol, sehr wenig in Benzol und Aether.

3,3'-Diaminodibenzyldisulfid $C_{14}H_{16}N_2S_2 = (NH_2.C_6H_4.CH_2.S.)_2$. *B.* Bei der Oxydation von salzsaurem m-Aminobenzylmercaptan (s. o.) mit alkoholischer Jodlösung (L., *B.* **30**, 1070). — $C_{14}H_{16}N_2S_2.2HCl$. Schuppen aus Salzsäure. Färbt sich bei ca. 170° grau, bei 212° schwarz unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, ziemlich in Salzsäure.

m-Nitro-p-Aminobenzylalkohol $C_7H_8O_3N_2 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH_2.OH$. *B.* Durch Zufügen von Wasser zur Lösung der Anhydro-Verbindung (s. u.) in conc. Schwefelsäure (J. MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 254). — Gelbes, amorphes Pulver. Geht leicht in die Anhydro-Verbindung über. Durch Reduction mit Sn + conc. Salzsäure entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher eine amorphe Verbindung $\left(NH_2.C_6H_3<^{NH}_{CH_2}>\right)_x$ (?) fällbar ist; später bildet sich o-Toluylendiamin.

Anhydro-m-Nitro-p-Aminobenzylalkohol $(C_7H_6O_2N_2)_x = \left(NO_2.C_6H_3<^{NH}_{CH_2}\right)_x$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen von 1 Thl. Methylen-Di-o-nitranilin mit 10 Thln. conc. Salzsäure auf 40° (M., R., *B.* **33**, 253). Zu einer Lösung von 30 g o-Nitranilin in der zehnfachen Menge conc. Salzsäure werden 22 g 40%iger Formaldehydlösung gegeben und die Flüssigkeit unter Kühlung mit HCl gesättigt; sowie durch vorsichtiges Erwärmen Lösung eingetreten ist, wird durch Eiswasser abgekühlt (M., R.). In beiden Fällen scheidet sich als dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag eine Salzsäureverbindung ab, aus welcher durch Digeriren mit heissem Wasser und Auskochen mit Eisessig der Anhydro-m-Nitro-p-Aminobenzylalkohol nahezu quantitativ erhalten wird. — Rothes Pulver oder rothbraune Kügelchen aus Nitrobenzol. Schmelzp. (bei raschem Erhitzen): 265—270° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in siedendem Anilin, Chinolin, Pyridin und Nitrobenzol, sonst unlöslich, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.

Polym. Anhydro-p-Hydroxylaminobenzylalkohol $(C_7H_7ON)_x = (OH.NH.C_6H_4.CH_2.OH-H_2O)_x$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd in verdünnter Salzsäure (KALLE & Co., D.R.P. 87972; *Frdl.* **IV**, 49). Durch Einwirkung von kalten, verdünnten Säuren auf Methylendiphenylhydroxylamin (K. & Co.). Durch Reduction von p-Nitrobenzylalkohol (S. 643) mit Zinkstaub in neutraler Lösung bei Gegenwart von $CaCl_2$ oder Salmiak (K. & Co.). Das salzsaure Salz bildet sich bei der kathodischen Einwirkung eines Stromes von 5 Volt auf eine Lösung von 10 g Nitrobenzol in 35 g rauchender Salzsäure, 25 ccm einer 40%igen Formaldehydlösung und 70 ccm Alkohol (LÖB, *C.* **1898** I, 987; vgl. auch: L., *B.* **31**, 2038; D.R.P. 99312, 100610; *C.* **1899** I, 159, 765). Durch Reduction von 10 g Nitrobenzol in 100 g Alkohol und 35 g rauchender Salzsäure mit 20 g Zinkstaub bei Gegenwart von 10 g 40%igem Formaldehyd (L.). — Gelbe, amorphe Masse. Schwer löslich. Spaltet durch Erwärmen mit Säuren keinen Formaldehyd ab. Geht beim Erhitzen mit Lösungsmitteln bei Gegenwart oder Abwesen-

heit von Säuren oder Alkalien in p-Aminobenzaldehyd über (K. & Co.,D.R.P. 89601; *Frdl.* **IV**, 139). — Chlorhydrat. Ziegelrothes Pulver. Giebt beim Behandeln mit Anilin und dessen Chlorhydrat Paraleukanilin. Durch Einwirkung von salpetriger Säure und Verkochen entsteht p-Oxybenzaldehyd.

o-Oxymethylbenzolsulfonsäure $C_7H_8O_4S = HO.CH_2.C_6H_4.SO_2.OH$. *B.* Durch Erhitzen von Tolylsulton (s. u.) mit Alkalien oder längeres Kochen mit Wasser (List, Stein, *B.* **31**, 1667). — Syrup. Wird von $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zu o-Sulfobenzoësäure oxydirt. — $K.C_7H_7O_4S$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellblaue Nädelchen. — $Ag.\bar{A}$. Nädelchen aus Alkohol + Aether. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid, Tolylsulton (Zur Bezeichnung vgl.: Marckwald, Frahne, *B.* **31**, 1855) $C_7H_6O_3S = C_6H_4<{CH_2 \atop SO_2}>O$. *B.* Durch Reduction des stabilen o-Sulfobenzoësäuredichlorids mit Zinkstaub + HCl in ätherischer Lösung (L., S., *B.* **31**, 1666). Durch Reduction von Monochlortolylsulton $C_6H_4<{CHCl \atop SO_2}>O$ (Spl. zu Bd. III, S. 20), mit Zink + HCl (L., S.). — Nadeln aus Wasser. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Aetzalkalien, sowie auch bei längerem Kochen mit Wasser zu o-Oxymethylbenzolsulfonsäure aufgespalten.

Chlortolylsulton $C_6H_4<{CHCl \atop SO_2}>O$ *s. Spl. zu Bd. III, S. 20.*

p-Nitrobenzylalkoholsulfonsäure $C_7H_7O_6NS = (NO_2)^4C_6H_3(CH_2.OH)^1.SO_3H$. *B.* Bei der Spaltung des p-Nitrobenzylnitramins und seiner Aether durch conc. Schwefelsäure (Hantzsch, *B.* **31**, 184). — Baryumsalz $(C_7H_6O_6NS)_2Ba + 5H_2O$. Hellgelbe Krystalle.

2. *Alkohole $C_8H_{10}O$ (*S. 1063—1064*).

1) ****Methylphenylcarbinol*** $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ (*S. 1063—1064*). *B.* Durch Reduction von Acetophenon mit Natrium + Alkohol, neben etwas Aethylbenzol und einem dicken hochsiedenden Oel (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1003). — $Kp_{754,4}$: 203,6° (corr.). Geht bei der Einwirkung von syrupöser Phosphorsäure in Styrol und Metastyrol über (K., A., *B.* **31**, 1298).

Carbanilsäureester $C_{15}H_{15}O_2N = (CH_3)(C_6H_5)CH.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch gelindes Erwärmen molekularer Mengen von Methylphenylcarbinol und Phenylisocyanat (Klages, Allendorf, *B.* **31**, 1004). — Nadeln aus Alkohol + Ligroïn. Schmelzp.: 94°.

Trichlormethyl-Phenyl-Carbinol $C_8H_7OCl_3 = C_6H_5.CH(OH).CCl_3$. *B.* In die Lösung von 50 g Benzaldehyd in 50 g $CHCl_3$ und 50 g trockenen Aether werden 10 g fein gepulvertes Kali in kleinen Portionen unter Kühlung eingetragen; darauf lässt man einen Tag stehen: $C_6H_5.COH + KOH = C_6H_5.CH(OH)(OK)$; $C_6H_5.CH(OH(OK) + CHCl_3 = C_6H_5.CH(OH).CCl_3 + KOH$ (Jocitsch, *Ж.* **29**, 97; C. **1897** I, 1013). Wurde anscheinend einmal bei der Condensation von Chloral mit Benzol erhalten (Fritsch, *A.* **296**, 347). — Kp_{25}: 154—155°. D^0: 1,45049. $D^{19,5}$: 1,42877 (J.). Beim Erhitzen mit Wasser (5 Stunden auf 180°) entsteht Mandelsäure. Durch Einwirkung von 10%iger wässeriger Kalilauge entsteht neben Benzaldehyd und Mandelsäure, die Phenylchloressigsäure: ${C_6H_5.CHOH \atop CCl_3} - HCl = {C_6H_5.CH \atop CCl_2}>O \longrightarrow {C_6H_5.CHCl \atop COCl}$. Durch Einwirkung von Zinkstaub in Weingeist entstehen Styrol und ω-Chlorstyrol (J., *Ж.* **30**, 922; *C.* **1899** I, 606).

Acetat $C_{10}H_9O_2Cl_3 = C_6H_5.CH(O.CO.CH_3).CCl_3$. Monokline (Semjatschenko, *Ж.* **30**, 916; *C.* **1899** I, 606) Krystalle. Schmelzp.: 86—88°. Kp_{765}: 280—282° (J., *Ж.* **29**, 101; *C.* **1897** I, 1014).

Tribrommethyl-Phenyl-Carbinol $C_8H_7OBr_3 = C_6H_5.CH(OH).CBr_3$. *B.* Analog der Chlorverbindung (s. o.) (Siegfried, *Ж.* **30**, 914; *C.* **1899** I, 606). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 78—78,5°. Leicht löslich in Aether, Ligroïn und heissem, schwer in kaltem Wasser. Giebt mit 10% wässeriger Kalilauge schwierig Phenylbromessigsäure, grösstentheils Benzaldehyd, Bromoform und Mandelsäure. Bei der Destillation im Vacuum entsteht Dibromacetophenon unter Abspaltung von HBr.

Acetat $C_{10}H_9O_2Br_3 = C_8H_6Br_3O.CO.CH_3$. *B.* Aus dem Carbinol und Acetylchlorid (S., *Ж.* **30**, 914; *C.* **1899** I, 606). — Aus Benzol monokline (Semjatschenko) Krystalle. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol

Nitromethyl-o-Nitrophenyl-Carbinol $C_8H_8O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2.NO_2$. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd und Nitromethan in Gegenwart von conc. methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, *B.* **32**, 1294). — Gelbliches Oel. Giebt mit $FeSO_4$ + NaOH einen blauen Farbstoff (Indigo?). — $K.C_8H_7O_5N_2$. Orangefarbene Blättchen, aus wenig Wasser durch Alkohol + Aether gefällt. Wird im Exsiccator unter Wasserverlust gelb.

Acetat $C_{10}H_{10}O_6N_2 = NO_2.C_6H_4.CH(O.CO.CH_3).CH_2.NO_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 109° (T., *B.* **32**, 1294).

Benzylaminomethyl-Phenyl-Carbinol $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 200 g Natrium in die siedende Lösung von 80 g salzsaurem β,μ-Diphenyloxazol (Hptw. Bd. IV, S. 432) in 2,5 L absolutem Alkohol (E. FISCHER, *B.* **29**, 210). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 100—101°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in heissem Wasser, löslich in ca. 200 Thln. Ligroïn. Scheidet sich aus der Lösung in Wasser zum Theil ölig ab. — Hydrochlorid. Schmelzp.: 220°.

Nitrosamin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).CH_2.CH(OH).C_6H_5$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 93° (E. F.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

* **Trichlormethyl-Dimethylaminophenyl-Carbinol** $C_{10}H_{12}ONCl_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH(OH).CCl_3$ (*S. 1063*). *B.* Aus Chloral, Phenol und Dimethylanilin bei Zimmertemperatur (ZIEROLD, D.R.P. 61551; *Frdl.* **III**, 109).

α-Phenyl-Aethylmercaptan $C_8H_{10}S = C_6H_5.CH(CH_3).SH$. *B.* Beim Behandeln von α,α'-Diphenyldiäthyldisulfid (s. u.) mit Zinkstaub und Essigsäure (BAUMANN, FROMM, *B.* **28**, 910). — Kp: 119—120°.

α,α'-Diphenyldiäthyldisulfid, α-Phenyläthyldisulfid $C_{16}H_{18}S_2 = C_6H_5.CH(CH_3).S.S.CH(CH_3).C_6H_5$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 100 g Acetophenon mit 15 Thln. gesättigter, alkoholischer $(NH_4)_2S$-Lösung (B., F., *B.* **28**, 909). Man destillirt das Product im Dampfstrom. — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Aether und Chloroform, schwer in Alkohol. Beim Erwärmen mit Zinkstaub + Eisessig entsteht α-Phenyl-Aethylmercaptan (s. o.). Zerfällt beim Erhitzen in Schwefel, H_2S, Styrol; daneben entstehen Aethylbenzol und Diphenylthiophene.

2) * ***Benzylcarbinol, Phenyläthylalkohol*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 1064*). *V.* Findet sich in dem durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Rosenöle nur in geringer Menge, ist dagegen sehr reichlich enthalten in den durch Extraction oder Maceration sowohl welker wie frischer Rosenblüthen gewonnenen Oelen (v. SODEN, ROJAHN, *B.* **33**, 1723, 3063; WALBAUM, *B.* **33**, 1904, 2299; W., STEPHAN, *B.* **33**, 2302). — *Darst.* Man erwärmt 50 g Phenylacetaldehyd mit 250 g Eisessig, 50 g Wasser und überschüssigem Zinkstaub 30 Stunden lang auf dem Wasserbade und destillirt das Reactionsproduct mit Wasserdampf. Die mit $NaHCO_3$ neutralisirten, wässerigen Destillate geben beim Ausäthern ein hauptsächlich aus Essigsäurephenyläthylester bestehendes Oel, welches beim Verseifen den Phenyläthylalkohol liefert. Letzterer wird durch Ueberführung in seinen sauren Phtalsäureester u. s. w. gereinigt (v. S., R.). — Eigenthümlich aromatisch riechendes Oel. Kp_{11}: 99—101°. Kp_{748}: 221—222° (W., ST.). Kp: 219°. D^{15}: 1,0235 (v. S., R.). Ziemlich leicht löslich in verdünntem Alkohol. Giebt bei der Oxydation mit Chromat und verdünnter Schwefelsäure hauptsächlich Phenylessigsäure-Phenyläthylester. — Formiat: Kp_9: 94°. — Carbanilsäureester: prismatische Krystalle vom Schmelzp.: 80°.

***Acetat** $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_9.O.CO.CH_3$ (*S. 1064*). Oel. Kp: 232°. D^{15}: 1,038 (v. S., R.).

4) ****m-Tolylcarbinol, m-Methylbenzylalkohol, m-Xylylalkohol*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$ (*S. 1064*). *B.* Aus m-Xylylamin und KNO_2 in verdünnter Salzsäure (SOMMER, *B.* **33**, 1078).

Anhydro-p-Amino-m-Methylbenzylalkohol $(C_8H_9N)_x = \left[(CH_3)^1C_6H_3{<}{}^{NH^6}_{CH_2{}^3}\right]_x$. *B.* Durch Auflösen von Anhydroformaldehyd-o-Toluidin in kalter conc. Salzsäure (KALLE & Co., D.R.P. 95184; *C.* **1898** I, 541). Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Formaldehyd auf 1 Mol.-Gew. o-Toluidin bei Gegenwart überschüssiger, starker Mineralsäure (K. & Co., D.R.P. 95600; *C.* **1898** I, 812). — Amorphes, gelbes Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Säuren, aus denen es durch Alkalien unverändert ausgefällt wird.

3. *Alkohole $C_9H_{12}O$ (*S. 1064–1065*).

3) ****γ-Phenylpropylalkohol*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 1065*). *Darst.* Zur Reinigung des aus natürlichen Harzen gewonnenen Phenylpropylalkohols erhitzt man mit Ameisensäure, entfernt den verharzten Zimmtalkohol und verseift den Ameisensäureester (SCHIMMEL & Co., D.R.P. 116091; *C.* **1901** I, 69). — Kp_{12}: 119°. D^{15}: 1,007.

*Aethyläther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$ (*S. 1065*). *B.* Aus γ-Brompropyläthyläther und Brombenzol in ätherischer Lösung mit Natrium (NOYES, *Am.* **19**, 777). — Besitzt terpenartigen Geruch. Kp: 224°. D^{15}_{15}: 0,924.

4) ***Dimethylphenylcarbinol*** $C_6H_5.C(OH)(CH_3)_2$ (*S. 1065*). *B.* Durch gemässigte Oxydation von Cumol mittels CrO_3 oder $KMnO_4$ in Eisessig in geringer Ausbeute (BOEDTKER, *Bl.* [2] **25**, 846). — *Darst.* Aus Acetophenon, JCH_3 und Mg (GRIGNARD, *C. r.* **130**, 1323). Man lässt mit dem 4—5-fachen Volumen Aether verdünntes Benzoylchlorid bezw. Benzoësäureanhydrid (1/2 Mol.-Gew.) zu stark abgekühltem Methylmagnesiumjodid tropfen, giesst nach Beendigung der Reaction die Masse in Eiswasser, hebt die ätherische Schicht ab, verdampft das Lösungsmittel, destillirt den Rückstand mit Wasserdampf, scheidet das Dimethylphenylcarbinol aus dem Destillat durch Pottasche ab und lässt die abgehobene, ölige Schicht in Eis krystallisiren. Ausbeute 40—50% (TISSIER, G., *C. r.* **132**, 684). — Krystalle. Schmelzp.: 23°. Kp_{10}: 89—90° (T., G.). Kp_{18}: 86—88°; Kp: 215—220° (unter Zersetzung). D^{20}: 1,0177. $n_D^{18,5}$: 1,5314. Riecht aromatisch.

4. *Alkohole $C_{10}H_{14}O$ (*S. 1065—1067*).

3) ***Isopropylphenylcarbinol*** $(CH_3)_2CH.CH(OH).C_6H_5$ (*S. 1066*). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Benzaldehyd, Bromisobuttersäureester und Zink (DAIN, *M.* **28**, 164). — Gelbes, fluorescirendes Oel.

4) ***Dimethylbenzylcarbinol*** $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)_2(OH)$ (*S. 1066*). *B.* Aus Aceton, Benzylbromid (Hptw. Bd. II, S. 60) und Mg (GRIGNARD, *C. r.* **130**, 1324). — Kp_{10}: 103° bis 105°.

5) ****p-Cuminalkohol*** $[(CH_3)_2CH]^4C_6H_4(CH_2.OH)^1$ (*S. 1066*). *B.* Durch Erwärmen von Sabinolglycerin (Spl. zu Bd. III, S. 511) mit sehr verdünnten Säuren (SEMMLER, *B.* **33**, 1461). — Kp: 248,6° (i. D.). D^4_4: 0,9869. D^{15}_{15}: 0,9805. D^{25}_{25}: 0,9753. D^{50}_{50}: 0,9661. D^{100}_{100}: 0,9572. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,88 bei 13,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1242). D: 0,972. n_D: 1,5217 (S.).

5. *Alkohole $C_{11}H_{16}O$ (*S. 1067*).

2) ***Isobutylphenylcarbinol*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) auf die in Gegenwart von Aether aus Isobutylbromid (Hptw. Bd. I, S. 174) und Mg entstehende Lösung und darauffolgende Zersetzung mit Wasser (GRIGNARD, *C. r.* **130**, 1323). — Flüssigkeit. Kp_9: 122°.

3) ***p-Tertiärbutylbenzylalkohol*** $[(CH_3)_3C]^4C_6H_4(CH_2.OH)^1$. *B.* Aus p-Tertiärbutylbenzylbromid (S. 34, Nr. **6**, 12) durch alkoholisches Kali (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 68). — Angenehm riechendes Oel. Kp_{20}: 140°. D^{27}: 0,9282.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = C_4H_9.C_6H_4.CH_2.O.CO.CH_3$. *B.* Aus p-Tertiärbutylbenzylbromid und Natriumacetat in alkoholischer Lösung (V., *Bl.* [3] **19**, 69). — Angenehm riechendes Oel. Kp_{20}: 137°. D^0: 0,9615.

2,5-Dinitro-4-Tertiärbutylbenzylacetat $C_{13}H_{16}O_6N_2 = (C_4H_9)^4C_6H_2(NO_2)_2^{2,5}(CH_2.O.C_2H_3O)^1$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 92,5° (V., *Bl.* [3] **19**, 70).

4) ***Methylmesitylcarbinol*** $CH_3.CH(OH).C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Durch Reduction von Acetomesitylen (Hptw. Bd. III, S. 154, Nr. 11) mit Natrium + Alkohol (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1008). — Schmelzp.: 71°. Kp_{24}: 141°. Kp_{760}: 248°.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3.CH(O.CO.CH_3).C_6H_2(CH_3)_3$. Kp_{15}: 134—135°. Kp_{760}: 252° (K., A., *B.* **31**, 1008).

Carbanilsäureester $C_{18}H_{21}O_2N = CH_3.CH(O.CO.NH.C_6H_5).C_6H_2(CH_3)_3$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 124° (K., A., *B.* **31**, 1009).

5) ***Methylpseudocumylcarbinol*** $[CH_3.CH(OH)]^5C_6H_2(CH_3)_3^{1,2,4}$. *B.* Durch Reduction von Acetopseudocumol (Hptw. Bd. III, S. 154, Nr. 10) mit Natrium + Alkohol (KLAGES, ALLENDORF, *B.* **31**, 1005). — Schmelzp.: 41°. Kp_{18}: 140—141°. Kp_{15}: 138°. Kp_{760}: 252° bis 253° unter geringer Zersetzung. D^{18}_4: 0,992. Geruchlos. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = C_{11}H_{15}.O.CO.CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von Methylpseudocumylcarbinol mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid (K., A., *B.* **31**, 1006). — Kp_{13}: 130°. Kp_{760}: 254—257° unter geringer Zersetzung.

Carbanilsäureester $C_{18}H_{21}O_2N = C_{11}H_{15}.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen molekularer Mengen des Carbinols und Phenylisocyanats (S. 183) in der fünffachen Menge Ligroïn (K., A., *B.* 31, 1006). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

9. *Phellylalkohol $C_{17}H_{28}O$ (*S. 1067*). *Vgl. Cerin, Hptw. Bd. III, S. 627 u. Spl. dazu.*

13. *Ilicylalkohol (*S. 1069*).

Ein mit Ilicylalkohol vielleicht identischer Alkohol $C_{25}H_{44}O$ entsteht, wenn das Harz aus Dacryodes Hexandra mit Dampf destillirt und der Harzrückstand mit Alkohol behandelt wird (MORE, *Soc.* **75**, 719). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166 bis 167°. Unlöslich in Wasser. Giebt mit rauchender Salpetersäure eine amorphe Nitroverbindung, mit Chromsäure eine Verbindung $C_{50}H_{72}O_{10}$ vom Schmelzp.: 149°. Liefert ein Acetylderivat vom Schmelzp.: 200°.

15. Koprosterin $C_{27}H_{48}O$. *V.* Im menschlichen Fäces (BONDZINSKI, *B.* **29**, 476). Vgl. auch: FLINT, *H.* **23**, 363; B., HUMNICKI, *H.* **24**, 395. — *B.* Cholesterin (S. 654), innerlich genommen, wird im Darme in Koprosterin umgewandelt (B., H., *H.* **22**, 405). — *Darst.* Man extrahirt auf dem Wasserbade getrocknete, frische, menschliche Fäces mit Aether und verseift den ätherischen Auszug durch Natriumäthylat. Man verjagt den Aether von der abfiltrirten Lösung und erwärmt die rückständige alkoholische Lösung unter Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade zur Entfernung des Alkohols, versetzt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus (B., H., *H.* **22**, 396). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 95—96°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn, leicht in absolutem Alkohol. Für die Lösung von 1,581 g in 12 ccm Aether ist $[\alpha]_D$: + 24°. Die Lösung in Chloroform wird durch Vitriolöl gelblich, dann allmählich orangeroth und schliesslich dunkelroth gefärbt. Die Lösung in Chloroform wird durch Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 sofort blau, dann grün gefärbt. Addirt kein Brom.

Acetylkoprosterin $C_{29}H_{50}O_2 = C_{27}H_{47}.O.C_2H_3O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 85° (B., H., *H.* **22**, 400). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Bromacetylkoprosterin $C_{29}H_{49}O_2Br = C_{27}H_{47}.O.C_2H_2BrO$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Koprosterin mit 1,2 ccm Bromacetylbromid (Hptw. Bd. I, S. 478) (B., H., *H.* **22**, 404). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 118°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aether, sehr wenig in kaltem Alkohol.

Propionylkoprosterin $C_{30}H_{52}O_2 = C_{27}H_{47}.O.C_3H_5O$. Nadeln. Schmelzp.: 92° (B., H.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

B. *Alkohole $C_nH_{2n-8}O$ (*S. 1069—1076*).

I. *Alkohole C_8H_8O (*S. 1069*).

1) *(ω)-***1²-Oxystyrol, β-Phenylvinylalkohol*** $C_6H_5.CH:CH.OH$ (*S. 1069*). *Aethyläther $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.CH:CH.O.C_2H_5$ (*S. 1069*). *B.* Durch Anlagerung von Alkohol an Phenylacetylen (S. 90) beim Erhitzen mit Aetzkali und Alkohol auf 130—140° (NEF, *A.* **308**, 270). — Kp_{24}: 115°, bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt siedend. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) bildet sich Phenylacetaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 52).

ω-Aethoxy-ω-Chlorstyrol $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5.CH:CCl.O.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben geringen Mengen Phenylessigester bei 2-stdg. Erhitzen von 1²-Chlorphenylacetylen (S. 91) mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali oder Natriumäthylat (N., *A.* **308**, 318). — Angenehm riechendes Oel. Kp_{19}: 129—130° (nicht ganz rein). Wird durch alkoholische Kalilauge oder Natriumäthylat glatt in Phenylessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 1309) übergeführt.

2) (α)-***1¹-Oxystyrol, α-Phenylvinylalkohol*** $C_6H_5.C(OH):CH_2$. Aethyläther $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.C(O.C_2H_5):CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetophenondiäthylacetal (Spl. zu Bd. III, S. 119) bei Gegenwart von Pyridin (CLAISEN, *B.* **31**, 1020). Entsteht auch in kleinerer Menge bei der Destillation des Acetals für sich (CL.). — Oel. Kp: 209—211°.

Phenyläther $C_{14}H_{12}O = C_6H_5.C(O.C_6H_5):CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenoxyzimmtsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1653) (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 987). — Aromatisch riechendes Oel. Kp_{14}: 151°. $D^{17}{}_{17}$: 1,10729. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entsteht Phenol und Acetophenon (Hptw. Bd. III, S. 118).

o-Kresoläther $C_{15}H_{14}O = C_6H_5.C(O.C_6H_4.CH)_3:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-o-Kresoxyzimmtsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1653) (R., B., *Soc.* **77**, 988). — Oel. Kp_{10}: 158°. $D^{19}{}_{19}$: 1,0554.

m-Kresoläther $C_{15}H_{14}O = C_6H_5.C(O.C_6H_4.CH_3):CH_2$. Oel. Kp_{12}: 167—168°. $D^{23}{}_{23}$: 1,0484 (R., B., *Soc.* **77**, 1121).

p-Kresoläther $C_{15}H_{14}O = C_6H_5.C(O.C_6H_4.CH_3):CH_2$. Kp_{10}: 162—163°. D^{16}_{16}: 1,10514 (R., B., *Soc.* **77**, 989).

β-Naphtoläther $C_{18}H_{14}O = C_6H_5.C(O.C_{10}H_7):CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-α-Naphtoxyzimmtsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1653) (R., B., *Soc.* **77**, 990). — Oel. Kp_{10}: 212°.

Guajakoläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.C(O.C_6H_4.O.CH_3):CH_2$. *B.* Aus β-o-Methoxyphenoxyzimmtsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1653) beim Erhitzen (R., STAPLETON, *Soc.* **77**, 1181). — Schmelzp.: 43—44°. Kp_{15}: 183°.

Phenylthiostyrol $C_{14}H_{12}S = C_6H_5.C(S.C_6H_5):CH_2$. *B.* Aus β-Thiophenylzimmtsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1653) beim Erhitzen (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 1182). — Gelbliches Oel. Kp_{14}: 174—175°. D^{28}_{28}: 1,1024.

2. *Alkohole $C_9H_{10}O$ (*S. 1069—1070*).

1) ****Styron, Zimmtalkohol, 1-Phenyl-Propen(1)-ol(3)*** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$ (*S. 1069—1070*). Kp: 257,5° (corr.). D^{35}_{35}: 1,0397. D^{50}_{50}: 1,0348. D^{100}_{100}: 1,0258. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,81 bei 37,1° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1247). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 252. Wird durch kaltes Alkali sehr stark unter Bildung von Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) und anderen Producten angegriffen (HENRIQUES, *Z. Ang.* **1897**, 399). Beim Kochen (8 Stunden) mit Natriumdisulfit entsteht die Verbindung $Na.C_9H_{11}O_4S$ (Weisses, zersetzliches Salz; leicht löslich in Wasser, schwer in heissem, sehr wenig in kaltem Alkohol) (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1078).

Formiat $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH_2.O.COH$. *B.* Aus 1,1 Mol.-Gew. gemischtem Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) und 1 Mol.-Gew. Zimmtalkohol unterhalb 50° (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 423; vgl. D.R.P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). — Schmelzp.: 0°. Kp: 250—254°. Kp_{23}: 138—139°. D^0: 1,086.

4) ***β-Oxyhydrinden*** $C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>CH.OH$. **Chloroxyhydrinden** $C_6H_4<{CHCl \atop CH_2}>CH.OH$ *s. Indenoxychlorid* C_9H_9OCl, *Hptw. Bd. II, S. 170;* zur Constitution vgl. HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32**, 31.

3. *Alkohole $C_{10}H_{12}O$ (*S. 1070—1071*).

3) ***1-Phenyl-Buten(1)-ol(3), Methyl-Styryl-Carbinol*** $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CH_3$.
4,4,4-Trichlorderivat, Trichlormethyl-Styryl-Carbinol $C_{10}H_9OCl_3 = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CCl_3$. *B.* 90 g Chloroform und 100 g trockener Aether werden in einem mit Stopfen und Capillare versehenen Literkolben unter sorgfältiger Kühlung mit 22 g geglühtem und gepulvertem Kali und 25 g CaO zusammengebracht; hierauf werden 50 g Zimmtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 58) zugefügt. Man schüttelt 1 Stunde, sättigt mit CO_2 und destillirt das Filtrat (DRBOGLAW, *Ж.* **32**, 218; *C.* **1900** II, 328). — Schmelzp.: 67°. Kp_{15}: 170—195°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Wird durch Erhitzen mit Wasser in β-Benzoylpropionsäure (Hptw. Bd. II, S. 1657) übergeführt. Alkoholisches Natriumäthylat erzeugt Phenylallencarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1441).

Acetat $C_{12}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5.CH:CH.CH(O.CO.CH_3).CCl_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Trichlormethyl-Styryl-Carbinol (D., *Ж.* **32**, 221; *C.* **1900** II, 328). — Gelbliche Flüssigkeit vom Kp_{20}: 160—165°.

4) ***Ac. Tetrahydro-β-Naphtol*** $C_6H_4<{CH_2.CH(OH) \atop CH_2.CH_2}$, *s. Hptw. Bd. II, S. 854—855 und Spl. Bd. II, S. 499—502.*

4. *Alkohole $C_{11}H_{14}O$ (*S. 1071*).

3) ***Allyl-Methyl-Phenylcarbinol*** $C_6H_5.C(CH_3)(C_3H_5).OH$. *B.* Aequimolekulare Mengen von Acetophenon (Hptw. Bd. III, S. 118) und Allyljodid (Spl. Bd. I, S. 56) werden auf Zinkspähne, die mit absolutem Aether übergossen sind, geträpfelt. Nach einigen Tagen giebt man zur Reactionsmasse Wasser und destillirt im Dampfstrom. Man trocknet das Oel mit K_2CO_3 oder BaO und fractionirt. Ausbeute: 31,5% (ARBUSOW, *Ж.* **33**, 39; *C.* **1901** I, 998). — Flüssig. $Kp_{747,5}$: 217—223°. D^{20}_0: 0,99934. D^{20}_{20}: 1,00040.

5. *Alkohole $C_{12}H_{16}O$ (*S. 1071*).

2) ***Allyl-Aethyl-Phenyl-Carbinol*** $C_6H_5.C(C_2H_5)(C_3H_5).OH$. *B.* Aus Aethylphenylketon (Hptw. Bd. III, S. 140) und Allyljodid (Spl. Bd. I, S. 56) durch Zink (BOGORODSKY, LJUBARSKY, *J. pr.* [2] **57**, 44). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Leichter als Wasser. Kp: 238—242°. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter $KMnO_4$-Lösung 4-Phenylhexantriol(1,2,4) (S. 679).

5a. 1-Methyl-3-Phenylcyclohexanol(5) $C_{13}H_{18}O = C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(OH)}{CH_2.CH(CH_3)}>CH_2$. *B.* Durch Reduction von Methylphenylcyclohexenon (20 g) (Hptw. Bd. III, S. 173) mittels Natrium (20 g) und absolutem Alkohol (150 g) (KNOEVENAGEL, GOLDSMITH, *A.* **303**, 261). — Zähe, farblose Flüssigkeit von angenehmem, haftendem Geruch. D^{18}_4: 1,024. Kp_6: 155—159°. Kp_{20}: 176—178°. n_D^{18}: 1,5395. Entfärbt verdünnte $KMnO_4$-Lösung und bei längerem Stehen auch Bromlösung. Geht durch Einwirkung von P_2O_5 in Methylphenylcyclohexen (S. 94) über.

Bis-Methylphenylcyclohexyl-Aether $C_{26}H_{34}O = [(CH_3)(C_6H_5)C_6H_9.]_2O$. *B.* Nebenproduct bei der Darstellung des Methylphenylcyclohexanols aus dem entsprechenden Cyclohexenon (K., G., *A.* **303**, 262). — Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 80—100°. Kp_{10}: über 300°.

Acetat des 1-Methyl-3-Phenylcyclohexanols(5) $C_{15}H_{20}O_2 = C_{13}H_{17}O(C_2H_3O)$. Leicht bewegliche Flüssigkeit. D^{20}_4: 1,0254. Kp_{10}: 173—174°. Kp: 294—297°. n_D^{20}: 1,5155 (K., G., *A.* **303**, 263).

5b. 1-Methyl-2- oder 4-Benzylcyclohexanol(3), Benzylhexahydro-m-Kresol $C_{14}H_{20}O = C_6H_5.CH_2.C_6H_9(CH_3).OH$. *B.* Bei der Reduction von Benzylidenmethylcyclohexanon (Spl. zu Bd. III, S. 173), gelöst in Alkohol, mit Natrium (WALLACH, *B.* **29**, 2961). — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 97°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Beim Erwärmen mit P_2O_5 entsteht Hexahydromethylfluoren (S. 94).

5c. 1-Methyl-3-Cumylcyclohexanol(5) $C_{16}H_{24}O = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(OH)}{CH_2.CH(CH_3)}>CH_2$. *B.* Aus dem Methyl-Isopropylphenylcyclohexenon (15 g) (Spl. zu Bd. III, S. 173) durch Reduction mittels Natrium (10 g) und absolutem Alkohol (100 g) (KNOEVENAGEL, WEDEMEYER, GIESE, *A.* **303**, 268). — Wasserhelles, zähes Oel. Kp_{12}: 183—185°. — Der Essigsäureester ist flüssig und siedet unter 14 mm Druck bei 206°.

5d. 1-Methyl-4-Methoäthyl-2-Benzylcyclohexanol(3), Benzylmenthol $C_{17}H_{26}O = CH_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2.C_6H_5).CH(OH)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction von Benzylidenmenthon (Spl. zu Bd. III, S. 173) mit überschüssigem Natrium am Rückflusskühler (WALLACH, *A.* **305**, 263). — Existirt in zwei physikalisch isomeren Modificationen [Oel. Kp_{10}: 181—183°. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 111—112°]. Geht durch wasserentziehende Mittel in Methylisopropylhexahydrofluoren, (S. 94) über.

5e. Pinakonanol $C_{20}H_{32}O = C_{20}H_{31}.OH$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Chlorpinakonan (S. 89) oder Brompinakonan (S. 90) in wässerigem Aceton mit Ag_2O, mit Zinkstaub oder KOH (BECKMANN, *A.* **292**, 15). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 120°. Liefert mit Eisessig ein Acetat, während Essigsäureanhydrid ohne Wirkung ist und durch Acetylchlorid nur Chlorpinakonan gebildet wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Pinakonen $C_{20}H_{30}$ (S. 95).

Methyläther $C_{21}H_{34}O = C_{20}H_{31}.O.CH_3$. a) ***α-Derivat.*** *B.* Beim Umkrystallisiren von Chlorpinakonan (S. 89) aus Holzgeist (BECKMANN, *B.* **27**, 2349; *A.* **292**, 8). Siehe unten das β-Derivat. — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 98°. Für die Lösung von 1,1 g in 7,775 g Benzol ist $[\alpha]_D$: —78°20′. Mit HCl oder Acetylchlorid entsteht Chlorpinakonan.

b) ***β-Derivat.*** *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Chlorpinakonan in Aether + Methylalkohol mit Natriummethylat oder auch mit Zinkstaub (B.). — Nädelchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 67°. Für die Lösung von 1,81 g in 8,34 g Benzol ist $[\alpha]_D$: —133,30°. Geht bei einstündigem Kochen mit Methylalkohol und verdünnter Schwefelsäure in das α-Derivat (s. o.) über.

Aethyläther $C_{22}H_{36}O = C_{20}H_{31}.O.C_2H_5$. a) ***α-Derivat.*** *B.* Aus Chlorpinakonan (S. 89) und Alkohol (B., *A.* **292**, 12). Beim Erhitzen des α-Methyläthers oder von Pinakonanol mit Alkohol + verdünnter Schwefelsäure (B.). — Schmelzp.: 58°. Beim Erhitzen mit Methylalkohol + verdünnter Schwefelsäure entsteht der α-Methyläther (s. o.). n_D: 1,49 326 bei 61°.

b) ***β-Derivat.*** Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Aether, Aceton, Benzol und Ligroïn (B.).

Propyläther $C_{23}H_{38}O = C_{20}H_{31}.O.C_3H_7$. Entsteht nur in einer Form. Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 86° (B.).

Acetat $C_{22}H_{34}O_2 = C_{20}H_{31}.O.C_2H_3O$. a) **α-Derivat.** *B.* Beim Erhitzen von Chlorpinakonan (S. 89) oder von Pinakonanol mit Eisessig (BECKMANN, *A.* **292**, 15). S. unten das β-Derivat. — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 74°. Acetylchlorid erzeugt Chlorpinakonan.

b) **β-Derivat.** *B.* Bei eintägigem Stehen von Pinakonanol mit Eisessig in der Kälte (B.). Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Chlorpinakonan (S. 89) mit Essigsäure und Zinkstaub (B.). — Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 109°. Geht durch Erhitzen mit Eisessig in das α-Derivat (s. o.) über.

Carbanilsäureester $C_{27}H_{37}O_2N = C_6H_5.NH.CO_2.C_{20}H_{31}$. *B.* Aus Chlorpinakonan (S. 89) oder Pinakonanol und Phenylcarbonimid (S. 183) (B., *B.* **27**, 2350; *A.* **292**, 15). — Undeutliche Krystalle aus Aether + Ligroïn. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

6. *Alkohole der Cholesteringruppe (*S. 1071—1076*) $C_{26}H_{44}O$ bezw. $C_{27}H_{44}O$ bezw. $C_{27}H_{46}O$ (vgl. {MAUTHNER, SUIDA, *M.* **15**, 362;} BURIÁN, *M.* **18**, 555; SCHULZE, *B.* **31**, 1200). Im Folgenden ist der Formulirung der Derivate des Cholesterins und Sitosterins die Formel $C_{27}H_{44}O$ zu Grunde gelegt.

1) ***Cholesterin** (*S. 1071—1075*). *V.* In Producten der Rohrzuckerfabrication (v. LIPPMANN, *B.* **32**, 1210). Als freies Cholesterin in den Blutkörperchen des Pferdes (HEPNER, *C.* **1899** I, 367). Im Blutserum an Oelsäure und Palmitinsäure gebunden (HÜRTHLE, *H.* **21**, 331). In den rothen Blutkörperchen (HOPPE-SEYLER; vgl. HÜRTHLE, *H.* **21**, 351). In den Fäces der Hunde (BONDZYNSKI, HUMNICKI, *H.* **22**, 408). {Im Peruguano} und {Wollfett} an Säuren gebunden (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* **29**, 2899). Ueber das Vorkommen im Wollfett vgl. auch: E. SCHULZE, *B.* **31**, 1200. — 5 ccm der Lösung in absolutem Alkohol halten bei 17,5° 0,0543 g (HÜRTHLE). Mol. Verbrennungswärme: 3836,4 Cal. (const. Vol.) (BERTHELOT, ANDRE, *C. r.* **128**, 959). Einwirkung von Siliciumchlorid: DRECHSEL, *C.* **1897** II, 666. Bei der Oxydation mit 4 Mol.-Gew. CrO_3 + Eisessig entstehen in der Kälte Oxycholestendiol $C_{27}H_{42}O_3$ und Oxycholestenon $C_{27}H_{40}O_2$ (S. 673). In der Wärme entsteht ausserdem α-Oxycholestenol $C_{27}H_{42}O_2$ (S. 673). Bei der Oxydation mit viel überschüssiger CrO_3 + Eisessig entstehen eine bei 171° schmelzende Verbindung $C_{27}H_{40}O_5$ und eine Säure $C_{19}H_{32}O_5$, die ein nichtschmelzendes, blaugrünes Kupfersalz $Cu.C_{19}H_{30}O_5$ liefert (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **17**, 593). Mit Schwefelsäure entstehen γ-Cholesterilin neben wenig α- und Spuren von β-Cholesterilin (S. 95). Beim Erhitzen mit wasserfreiem $CuSO_4$ auf 200° entstehen Cholesterilen (S. 95) und Cholesteryläther (s. u.). Ueber einen Alkohol aus dem Wollfett, der wahrscheinlich ein hydratisirtes Cholesterin ist und aus Cholesterin durch Kochen mit doppeltnormaler, alkoholischer Kalilauge zu entstehen scheint, vgl.: D., L., *B.* **31**, 1122. Cholesterin wird im Darm in Koprosterin (S. 651) umgewandelt (B., H.).

Nachweis von Cholesterin und Phytosterin in Fetten durch Isolirung und mikroskopische Untersuchung: SALKOWSKI, *Fr.* **26**, 572; FORSTER, RIECHELMANN, *C.* **1887** I, 563; BÖMER, *C.* **1898** I, 466, 638; KREIS, WOLF, *Ch. Z.* **22**, 805; ZETZSCHE, *P. C. H.* **39**, 877; FÖRSTER, *Ch. Z.* **23**, 188; KREIS, RUDIN, *Ch. Z.* **23**, 986.

Doppelverbindung von Cholesterin mit dessen Dibromid $C_{27}H_{44}O + C_{27}H_{44}OBr_2$. *B.* Bei Zusatz der Hälfte des zur Bildung des Cholesterindibromids theoretisch nothwendigen Broms zu Cholesterin (beides in CS_2 gelöst) (CLOEZ, *C. r.* **124**, 864). Beim Vermischen der Lösung von Cholesterin in CS_2 und einer Lösung von Cholesterindibromid in CS_2 (CL.). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 112°. Schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leicht in Chloroform, Aether und Benzol.

S. 1072, Z. 11 v. u. statt: „$C_{27}H_{46}O_2Cl_2$“ lies: „$C_{27}H_{44}OCl_2$“.

Cholesteryläther $C_{54}H_{86}O = (C_{27}H_{43})_2O$. *B.* Entsteht neben Cholesterilen (S. 95) beim Erhitzen von Cholesterin mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 200° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **17**, 38). Beim Erhitzen von 10 g Cholesterylchlorid (s. u.) mit 4 g ZnO auf 200° (M., S.). Entsteht auch beim Behandeln von Cholesterin mit PCl_5 (M., S.). — Nadeln aus Benzol + absolutem Alkohol. Schmelzp.: gegen 195°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether, leicht in Benzol.

Tetrabromid $C_{54}H_{86}OBr_4 = (C_{27}H_{43}Br_2)_2O$. *B.* Aus Cholosteryläther, gelöst in Chloroform und Brom (M., S., *M.* **17**, 40). — Nadeln aus Benzol + Alkohol. Schmelzp.: 164—166°, unter Gasentwickelung.

*Cholesterylchlorid $C_{27}H_{43}Cl$ (*S. 1073, Z. 1 v. o.*). Beim Erhitzen mit ZnO entsteht Cholesteryläther (s. o.). Bei der Destillation entstehen HCl, Oktan, Oktylen und ein Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht Oxychlorcholesten $C_{27}H_{41}OCl$ (S. 673).

*Cholesterylacetat $C_{29}H_{46}O_2$ (*S. 1073, Z. 25 v. o.*). Bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig entstehen β-Oxycholestenolacetat $C_{27}H_{41}O_2.C_2H_3O$ und das Acetat $C_{29}H_{44}O_4$ (oder $C_{29}H_{46}O_4$?) (S. 673).

Cholesterinpalmitat $C_{43}H_{74}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{27}H_{43}$. *V.* Im Blutserum (HÜRTHLE, *H.* **21**, 342). — Blättchen aus Aether + absolutem Alkohol. Schmelzp.: 77—78°. Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Chloroform. Schmelzp.: 77° (HERBIG, *C.* **1898** I, 859).

*__Cholesterinstearat__ $C_{45}O_{78}O_2 = C_{18}O_{35}O_2.C_{27}H_{43}$ (*S. 1073, Z. 11 v. u.*). Blättchen. Schmelzp.: 82° (HÜRTHLE, *H.* **21**, 346); 85,5° (HERBIG, *C.* **1898** I, 859).

Cholesterinoleat $C_{45}H_{76}O_2 = C_{18}H_{33}O_2.C_{27}H_{43}$. *V.* Im Blutserum (HÜRTHLE, *H.* **21**, 332). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 41—45°. 5 ccm der Lösung in absolutem Alkohol halten bei 17,5° 0,0189 g. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Für die Lösung in 1 Thl. Alkohol + 1 Thl. Chloroform (c = 7,94) ist $[\alpha]_D$: 18°48'.

Oxycholestenol $C_{27}H_{42}O_2$ *s. S. 673.*

2) ****Phytosterin*** (*S. 1075*). *V.* In der Rinde von Hamamelis virgin. L. (in Form von Fettsäureestern) (GRÜTTNER, *Ar.* **236**, 284). Im Fett der Rüben und in gewissen Producten der Zuckerfabriken (v. LIPPMANN, *B.* **20**, 3201; **32**, 1210). In Endocarpon miniatum (L.) Ach. (HESSE, *J. pr.* [2] **58**, 479).

Als Phytosterine fasst THOMS (*Ar.* **235**, 41) alle diejenigen hochmolekularen, ungesättigten Alkohole des Pflanzenreiches zusammen, welche dem Cholesterin gleiche oder ähnliche Farbreactionen geben und deren Entstehungsweise gleichartige physiologische Vorgänge des Pflanzenorganismus zur Grundlage hat, auch wenn sie eine vom Cholesterin abweichende Zusammensetzung besitzen. Derartige Phytosterine sind z. B.: Phytosterin aus Baumwollensamenöl, Grasblättern und Belladonnablättern, β-Amyrin, Cinchol, Onocol, Onoketon und dessen Harzsäure, Abietinsäure und Benzoresinol.

4) ****Isocholesterin*** (*S. 1075*). *V.* {Im Wollfett ....} vgl. auch: SCHULZE, *B.* **31**, 1200. — Liefert beim Kochen seiner Eisessiglösung in Gegenwart von conc. Schwefelsäure oder $ZnCl_2$ Producte, welche bei der spektroskopischen Untersuchung Absorptionsstreifen des Cholesterins zeigen (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* **31**, 1126).

Vielleicht identisch mit Isocholesterin ist eine **Verbindung** $2C_{26}H_{44}O + H_2O$ bezw. $C_{52}H_{90}O_3$, welche im „Weichfett" des Wollfetts vorkommt (D., L., *B.* **31**, 98). Kurze, dicke Prismen oder Krystallkörner aus Methylalkohol + Alkohol + Wasser. Schmilzt lufttrocken bei 120—121°. Die bei 80° entwässerte Verbindung schmilzt bei 137—138°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Wasser, sonst leicht löslich. Reagirt neutral. Addirt in $CHCl_3$-Lösung Brom. Die Lösung in $CHCl_3$ verändert sich beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure nicht. Die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Lösung färbt sich, unter Kühlung mit conc. Schwefelsäure versetzt, gelb mit grüner Fluorescenz, wird dann rothgelb und nach 24 Stunden violett. (Das spektroskopische Verhalten dieser Lösung ist charakteristisch und gestattet die Unterscheidung der Substanz von anderen Cholesterinen.)

Isocholesterinpalmitat $C_{42}H_{74}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{26}H_{43}$. *V.* In der Wurzel von Aristolochia argentina (HESSE, *B.* **29** Ref., 38). — Schuppen. Schmelzp.: 82°. Für die Lösung in Chloroform (p = 3) ist $[\alpha]_D$: —15,8°.

7) ***Sitosterin*** $C_{27}H_{44}O + H_2O$ (Phytosterin des Weizens und Roggens). *Darst.* Das Fett der Getreidekeime wird mit alkoholischem Kali verseift, die Seifenlösung mit $CaCl_2$ gefällt und die Kalkseife mit Aceton extrahirt (MAUTHNER, PASCHKIS; BURIÁN, *M.* **18**, 552). — Fettigglänzende, weisse Blättchen, vom Aussehen des Gallensteincholesterins. Schmelzpunkt: 137,5°. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in krystallwasserhaltigen Blättern, aus Aether in wasserfreien Nadeln. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, CS_2 und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D$ (ätherische Lösung; c = 3 bis 4,5): —26,71°. Giebt die LIEBERMANN-BURCHARD'sche Cholestolreaction, ebenso die HESSE-SALKOWSKI'sche Reaction, sowie die SCHIFF'sche Probe mit $HNO_3 + NH_3$ (BURIÁN, *M.* **18**, 551). Addirt 1 Mol.Brom in CS_2-Lösung.

Sitosterylchlorid $C_{27}H_{43}Cl$. *B.* Aus Sitosterin und PCl_5 (BURIÁN, *M.* **18**, 561). — Kleinblättrige Kryställchen. Schmelzp.: 87,5° (erweicht bei 82°).

Sitosterylacetat $C_{29}H_{46}O_2 = C_{27}H_{43}.O.C_2H_3O$. *B.* Durch Erwärmen von Sitosterin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (B., *M.* **18**, 557). — Weisse Schüppchen. Schmelzp.: 127° (erweicht bei 124,5°). Die Schmelze zeigt beim Erstarren kein Farbenspiel.

Dibromderivat des Sitosterylacetats $C_{29}H_{44}O_2Br_2$. *B.* Aus dem Acetat und Brom in Schwefelkohlenstofflösung (B.).

Sitosterylpropionat $C_{30}H_{48}O_2 = C_{27}H_{43}.O.C_3H_5O$. *B.* Aus Sitosterin und Propionsäureanhydrid bei 100° (B., *M.* **18**, 559). — Weisse cholesterinartige Blättchen. Schmelzpunkt: 108,5°. Zeigt beim Abkühlen der Schmelze kein Irisiren.

8) ***Parasitosterin*** $C_{27}H_{44}O + H_2O$. *V.* Ist neben dem Sitosterin in den Müllereiabfällen (Weizenkeimlingen) in geringer Menge enthalten (BURIÁN, *M.* **18**, 566). — Schmelzp.: 127,5°. $[\alpha]_D$ (ätherische Lösung): —20,8° (bei c = 2,8664).

Parasitosterylacetat $C_{29}H_{46}O_2 = C_{27}H_{43}.O.C_2H_3O$. (Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt). *B.* Aus Parasitosterin und Essigsäureanhydrid (B., *M.* **18**, 567). — Blättchen. Schmelzp.: 115—120°.

Dibrom-Parasitosterylacetat $C_{29}H_{41}O_2Br_2 = C_{27}H_{43}Br_2O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Acetat und Brom (B., *M.* **18**, 568). — Mikroskopische Sphäroide, aus Blättchen bestehend. Schmelzp.: 112° (erweicht bei 104,5°).

7. *Ergosterin $C_{26}H_{40}O + H_2O$ (*S. 1076*). *V.* Im Mucor mucedo, in Lobaria pulmonacea (GÉRARD, *J. Th.* **1895**, 469). — Dem Ergosterin stehen durch ihre Reactionen und die leichte Veränderlichkeit an der Luft die Cholesterine aus Mikroben und Algen nahe (G., *C. r.* **126**, 909).

C. *Alkohole $C_nH_{2n-10}O$ (*S. 1077*).

Vor I. Alkohole $C_{17}H_{24}O$.

1) ***Benzyldihydrocarvol*** $C_{10}H_{16}(OH)(CH_2.C_6H_5)$. *B.* Durch Reduction von Benzylidendihydrocarvon (Spl. zu Bd. III, S. 177) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **305**, 269). — Kp_{10}: 182—183°.

2) ***Benzylpulegol*** $C_{10}H_{16}(OH)(CH_2.C_6H_5)$. *B.* Durch Reduction von Benzylidenpulegon (Spl. zu Bd. III, S. 177) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **305**, 268). — Dickflüssiges Oel. Kp_{10}: 192—195°. Bei Einwirkung von P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$ (S. 108).

Ia. Alkohole $C_{27}H_{44}O$. *Vgl. S. 654—655 Alkohole der Cholesteringruppe.*

3. Alkohol $C_{32}H_{54}O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1076, Nr. 9.*

D. *Alkohole $C_nH_{2n-12}O$ (*S. 1077*).

2. I¹-Oxy-I,2,6-Trimethylnaphtalin, 2,6-Dimethyl-I-Methylolnaphtalin $C_{13}H_{14}O = (CH_3)_2C_{10}H_5.CH_2.OH$. *B.* Durch mehrtägiges Schütteln des mit Aether + absolutem Alkohol übergossenen Acetats des 2,6-Dimethyltribrom-1-Methylolnaphtalins (s. u.) mit Natriumamalgam (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2446). — Nadeln aus Aether + Ligroïn, die (nach dem Trocknen bei 110—115°) bei 76—79° schmelzen. Ziemlich leicht löslich, ausser in kaltem Benzol und Ligroïn. — Pikrat. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp. (unscharf): 83°. Schwer löslich in Benzol.

2,6-Dimethyltribrom-1-Methylolnaphtalin $C_{13}H_{11}OBr_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3.CH_2.OH$. *B.* Durch Kochen seines Acetats (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge in Chinolin (B., V., *B.* **32**, 2441). — Nädelchen aus $CHCl_3$ + Alkohol. Schmelzp.: 230—231°. Wird von Salpetersäure nicht verändert, von CrO_3 dagegen leicht zum entsprechenden Aldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 64) oxydirt.

Aethyläther $C_{15}H_{15}OBr_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Durch 1½-stdg. Kochen von 2,6-Dimethyl-1-Bromomethyltribromnaphtalin (aus Ionen) mit alkoholischem Natriumäthylat in Chinolin (B., V., *B.* **32**, 2440). — Spiesse aus Essigester. Schmelzp.: 141—142°.

Acetat $C_{15}H_{13}O_2Br_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3.CH_2.O.CO.CH_3$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von 2,6-Dimethyl-1-Bromomethyltribromnaphtalin (S. 107) mit Eisessig und Ag-Acetat in Nitrobenzol (B., V., *B.* **32**, 2440). — Verfilzte Nadeln aus $CHCl_3$ + Alkohol. Schmelzpunkt: 181—183°. Leicht löslich in Nitrobenzol und Chinolin, schwerer in $CHCl_3$ und aromatischen Kohlenwasserstoffen, sehr wenig löslich in Aether und Alkohol.

3. Ergosterin $C_{26}H_{40}O$ *s. oben.*

E. *Alkohole $C_nH_{2n-14}O$ (*S. 1077—1081*).

2. *Alkohole $C_{13}H_{12}O$ (*S. 1077—1079*).

1) ****Diphenylcarbinol, Benzhydrol*** $(C_6H_5)_2CH.OH$ (*S. 1077—1079*). *B.* Aus Triphenyläthandiol (S. 675), wenn man dasselbe im geschmolzenen Zustande längere Zeit erhält, mit alkoholischer Kalilauge + Natriumacetat digerirt oder der trockenen Destillation

unterwirft (GARDEUR, *C.* **1897** II, 662). — *Darst.* Aus Diphenylbrommethan (S. 110) gewinnt man durch Erwärmen (2—3 Stunden) mit einer Lösung von geschmolzenem Natriumacetat (1,5 Mol.-Gew.) in Eisessig, Zusatz von Wasser, Extrahiren mit Aether, Waschen dieser Lösung mit Alkalien, eine Lösung von Benzhydrolacetat, welche dann mit kaltem alkoholischem Kali verseift wird (NEF, *A.* **298**, 233). Das Acetat kann auch durch Behandlung von Diphenylbrommethan mit Pb-Acetat in Eisessig gewonnen werden (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 290). — Schmelzp.: 69°. Kp_{20}: 180°. Zersetzt sich bei 300° hauptsächlich in Benzophenon und Tetraphenyläthan (NEF, *A.* **298**, 233). Giebt mit conc. Schwefelsäure eine tiefe Rothfärbung (N., *A.* **298**, 241, 250). Reagirt leicht mit p-Chinonen und p-chinoïden Verbindungen unter Wasseraustritt und Eintritt des Benzhydrylrestes in den Chinonkern (MÖHLAU, *B.* **31**, 2351).

***Aethyläther** $C_{15}H_{16}O = C_2H_5.O.C_{13}H_{11}$ (*S. 1077*). *B.* Beim Kochen von Phenylbenzoïnäthyläther mit sehr verdünnter, alkoholischer Natronlauge (BILTZ, *B.* **29**, 2082).

***Benzhydroläther** $C_{26}H_{22}O = (C_{13}H_{11})_2O$ (*S. 1078*). *Die Formel* $C_{26}H_{20}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5)_2C}{(C_6H_5)_2C}\!\!>\!O$ *ist zu streichen* (vgl. NEF, *A.* **298**, 233). *B.* {. . . . . (ZAGUMENNY}, KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2159). Bei der trocknen Destillation von Triphenyläthandiol (S. 675), neben Benzaldehyd und Benzhydrol (GARDEUR, *C.* **1897** II, 662). — *Darst.* Aus Diphenylbrommethan durch Erhitzen mit Wasser unter Neutralisiren des frei gewordenen HBr mittels Alkalis (N.). Eine Lösung von Diphenylbrommethan in Ligroïn, Benzol oder CS_2 wird mit ZnO behandelt (AUGER, *Bl.* [3] **23**, 337). — Kp_{15}: 267° (N.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Erhitzen auf 300° unter Bildung von Benzophenon, Tetraphenyläthan und Diphenylmethan. Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert (A.). Giebt bei der Behandlung mit 9 Thln. Eisessig und 2 Thln. conc. Schwefelsäure glatt Benzhydrolacetat (s. u.), bei gelindem Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure Benzhydroläthyläther (s. o.) (N.). Giebt mit Acetylchlorid bei 100° und bei 160° ein Gemenge von Diphenylchlormethan und Benzhydrolacetat (*aber nicht β-Benzpinakolin*) (A.).

S. 1078, Z. 8 v. o. Die Angabe: „Schmelzp.: 111°. Kp: 315° bei 745 mm (L.)“ ist zu streichen.

S. 1078, Z. 12—14 v. o. Streiche den Passus: „und da er durch Acetylchlorid . . . . $C_{26}H_{20}O$ *statt* $C_{26}H_{22}O$“.

***Acetat** $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH.O.CO.CH_3$ (*S. 1078*). Schmelzp.: 40° (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 290). Kp_{23}: 184° (NEF, *A.* **298**, 233).

o-Aminobenzhydrol $C_{13}H_{13}ON = NH_2.C_6H_4.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Bei 1/4-stdg. Schütteln von 10 g o-Aminobenzophenon, gelöst in 150 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser mit 150 g Natriumamalgam (mit 2,5% Natrium) (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 1304). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verbindet sich mit Rhodanwasserstoff zu 4-Phenyltetrahydrothiochinazolin $C_{14}H_{12}N_2S$. Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht 4-Phenyltetrahydroketochinazolin $C_{14}H_{12}ON_2$.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}O_2N = C_2H_3O.NH.C_6H_4.CH(OH).C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118° (G., S.).

p-Aminobenzhydrol $C_{13}H_{13}ON = NH_2.C_6H_4.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Bei der Reduction von p-Aminobenzophenon mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung (KIPPENBERG, *B.* **30**, 1136) — Nadeln aus heissem Wasser oder Benzol. Schmelzp.: 121°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CH_3.OH$ und Essigester, schwer in Aether, sehr wenig in Ligroïn. Die Lösung in Eisessig färbt sich bald roth bis violett und scheidet dann einen grünlichen, später dunkelbraunen Körper ab. Aus verdünnter Essigsäure scheidet sich ein zunächst weisses, dann orangefarben werdendes polymeres p-Aminobenzhydrolanhydrid $(C_{13}H_{11}N)_x$ (Amorph; Schmelzp.: 220—225° unter Zersetzung) ab. Fügt man zur verdünnten, wässerigen Lösung des Hydrols eine geringe Menge Säure, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und scheidet dann eine amorphe, ausser in Nitrobenzol unlösliche Fällung ab, die durch mehr Säure in der Wärme mit gelber Farbe gelöst wird. Fügt man zur conc. alkoholischen Lösung des Hydrols conc. Salzsäure, so scheiden sich röthlichweisse, chlorhaltige Krystalle (Schmelzp.: 115°) ab, die in Wasser leicht löslich (in der Wärme gelb, in der Kälte farblos) sind. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung des Hydrols scheidet sich das Chlorhydrat in weissen, an der Luft sich färbenden Krystallen (Schmelzp.: 270—273° unter Zersetzung) aus. Beim Einleiten von H_2S in die Lösung des Hydrols in verdünnter Salzsäure entsteht Bis-p-aminobenzhydrylsulfid (S. 659). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin liefert das Hydrol p-Amino-p-Dimethylaminotriphenylmethan.

*Dimethylaminobenzhydrol $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 1078*). *B.* {..... Benzaldehyd ..... Dimethylanilin ..... conc. Salzsäure} vgl. KALLE & Co., D.R.P. 45806; *Frdl.* **II**, 27.

m-Nitrodimethylaminobenzhydrol $C_{15}H_{16}O_3N_2 = (NO_2)^3C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin in Gegenwart von überschüssiger Mineralsäure (K. & Co., D.R.P. 45806; *Frdl.* **II**, 27). — Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Alkohol.

m-Nitrodiäthylaminobenzhydrol $C_{17}H_{20}O_3N_2 = (NO_2)C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Alkohol (K. & Co., D.R.P. 45806; *Frdl.* **II**, 27).

p-Nitromethylaminobenzhydrol $C_{14}H_{14}O_3N_2 = (NO_2)C_6H_4.CH(OH).C_6H_4(NH.CH_3)$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd und Monomethylanilin in Gegenwart von überschüssiger Mineralsäure (K. & Co., D.R.P. 45806; *Frdl.* **II**, 27). — Schmelzp.: 108°.

*p-Nitrodimethylaminobenzhydrol $C_{15}H_{16}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 1078, Z. 28 v. u.*). *B.* {.... p-Nitrobenzaldehyd .... Dimethylanilin .... (ALBRECHT, *B.* **21**, 3292}; vgl. D.R.P. 45806; *Frdl.* **II**, 26).

p-Nitroäthylaminobenzhydrol $C_{15}H_{16}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.NH.C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd und Monoäthylanilin in Gegenwart von überschüssiger Mineralsäure (KALLE & Co., D.R.P. 45806; *Frdl.* **II**, 27). — Schmelzp.: 99°.

p-Nitrodiäthylaminobenzhydrol $C_{17}H_{20}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol (K. & Co., D.R.P. 45806; *Frdl.* **II**, 27).

*Diaminobenzhydrol $C_{13}H_{14}ON_2 = (NH_2.C_6H_4)_2CH.OH$ (*S. 1078*). a) ****α-Derivat, 4,4'-Diaminobenzhydrol*** (*S. 1078*). Ueber Azofarbstoffe aus der diazotirten Verbindung vgl.: WICHELHAUS, D.R.P. 39958; *Frdl.* **I**, 527. Condensation mit aromatischen Hydrazinen zu fuchsinähnlichen Farbstoffen: VIDAL Dyes Limit., HAAS, D.R.P. 116566; *C.* **1901** I, 74.

*p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol $C_{17}H_{22}ON_2 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.OH$ (*S. 1078 bis 1079*). *Darst.* Durch allmähliches Eintragen von 80 Thln. Zinkstaub in eine 120° bis 130° heisse Mischung von 100 Thln. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon, 1000 Thln. Amylalkohol und 50 Thln. NaOH und 48-stdg. Erhitzen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 27032; *Frdl.* **I**, 76). Durch Reduction von Tetramethyldiaminobenzophenon mit Natrium in Alkohol oder Amylalkohol (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1002; MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2148). — Trikline Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 96°. In Essigsäure mit blauer Farbe löslich. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren zunächst in p-Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin; hierauf entsteht Leukoviolett (WEIL, *B.* **27**, 3316; ROSENSTIEHL, *Bl.* [3] **13**, 276). Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 125° entsteht Tetramethyldiaminobenzophenon. Beim Schütteln mit Bleisuperoxyd und Essigsäure in der Kälte wird Tetramethylbenzidin gebildet. Vereinigt sich in salzsaurer Lösung mit Benzolsulfinsäure zu Tetramethyldiaminodiphenylmethanphenylsulfon (Hptw. Bd. IV, S. 973, Z. 18 v. o.) (HINSBERG, *B.* **30**, 2804). Condensationsproducte mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren Halogen- oder Nitro-Derivaten, Sulfonsäuren oder mit Phenoläthern: BAYER & Co., D.R.P. 63743, 64306; *Frdl.* **III**, 128, 129; GEIGY & Co., D.R.P. 80982, 87176; *Frdl.* **IV**, 212, 213; Höchster Farbw., D.R.P. 108129, 110086, 111506; *C.* **1900** I, 1079; **1900** II, 300, 609. Vereinigt sich in siedendem Alkohol mit primären aromatischen Aminen zu substituirten Leukauraminen $R.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (MÖHLAU, SCHAPOSCHNIKOW, *B.* **33**, 800). Liefert mit o-Toluidin und anderen o-substituirten Anilinen durch Condensation mittels conc. Schwefelsäure Leukobasen grüner Farbstoffe (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 109664, 112175; *C.* **1900** II, 459, 651). Condensation mit Sulfonsäuren des Anilins: SUAIS, *Bl.* [3] **17**, 517; mit Naphtylaminsulfonsäuren: BAYER & Co., D.R.P. 76073, 80510; *Frdl.* **IV**, 209, 210; GEIGY & Co., D.R.P. 80982; *Frdl.* **IV**, 212. Ueber Condensationsproducte von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit alkylirten oder acylirten Aminen, ihren Sulfonsäuren oder Alkoxyderivaten und Ueberführung derselben in Triphenylmethanfarbstoffe vgl.: BAYER & Co., D.R.P. 66712, 67232, 68291, 68865, 69654, 80669, 81374, 82268, 82634; *Frdl.* **III**, 130—136; **IV**, 204, 205, 207. Condensirt sich bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure mit Phenolen und deren Sulfonsäuren und Carbonsäuren zu Leukoverbindungen der Triphenylmethanreihe, die bei der Oxydation grüne, violette oder blaue Farbstoffe ergeben (B. & Co., D.R.P. 58483, 58969, 60606, 66072, 67429, 72898; *Frdl.* **III**, 120 bis 127). Ueber Condensation mit m-Alkoxy-Diarylaminen vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 64217; *Frdl.* **III**, 144. Ueber Farbstoffe aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und Oxazinen vgl.: B. & Co., D.R.P. 68381, 73112, 80282; *Frdl.* **III**, 137, 138; **IV**, 216. Condensation mit Aminonaphtolsulfonsäuren und Dioxynaphtalinsulfonsäuren: B. A.- u. S., D.R.P. 76931, 79320; *Frdl.* **IV**, 214, 215. Condensationsproducte mit Carbonsäuren: B. & Co., D.R.P. 90881; *Frdl.* **IV**, 211. Condensation mit p-Chinonen, Nitrosophenolen u. s. w.: MÖHLAU, KLOPFER. Verwendung zur Darstellung von Acridinfarbstoffen durch

Condensation mit salzsaurem m-Phenylendiamin: B. A.- u. S., D.R.P. 85199; *Frdl.* **IV**, 1043. Vereinigt sich in alkoholischer Lösung mit p-Oxyazokörpern zu Verbindungen vom Typus $R.N:N.R'<^{OH}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2}$ bezw. $R.NH.N:R'<^{O}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2}$ (MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2858). Giebt mit aromatischen Hydrazinen unter dem Einfluss conc. Schwefelsäure rothviolette bis blaue Farbstoffe (VIDAL Dyes Limit., HAAS, D.R.P. 106721, 116352; *C.* **1900** I, 703; **1901** I, 74).

S. 1079, Z. 3 v. o. statt: „parasubstituirten Aminen" lies: „vielen aromatischen Aminen sehr leicht".

*Jodmethylat $C_{17}H_{22}ON_2.2CH_3J$ (*S. 1079*). Beim Kochen mit Anilin-m-Sulfonsäure und H_2SO_4 entsteht Tetramethyl-p-Triaminotriphenylmethan-o-Sulfonsäure (FRITSCH, *B.* **29**, 2300).

Tetraäthyldiaminobenzhydrol $C_{21}H_{30}ON_2 = HO.CH[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Reduction von Tetraäthyldiaminobenzophenon mit Natrium + Alkohol (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1002). — Krystalle aus verdünntem Alkohol + etwas Ammoniak. Schmelzpunkt: 78°. Liefert mit $NH_2.OH + NaHCO_3$ einen stickstoffhaltigen Körper vom Schmelzpunkt: 128—129°.

2-Acetamino-4,4'-Bis-Dimethylaminobenzhydrol $C_{19}H_{25}O_2N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH(OH).C_6H_3((NH.C_2H_3O).N(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Acetamino-Bisdimethylaminodiphenylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1169) mit Bleisuperoxyd (BAYER & Co., D.R.P. 79250; *Frdl.* **IV**, 202). — Graues Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 162°. Verwendung für Triphenylmethanfarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 82270; *Frdl.* **IV**, 206. Giebt durch Condensation mit solchen Aminen oder Diaminen, in welche der Methankohlenstoff in o-Stellung zu einer Aminogruppe eintritt (z. B. p-Toluidin, p-Phenetidin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Aminodialkylanilin), Basen, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in gelbe bis braune Acridinfarbstoffe übergehen (B. & Co., D.R.P. 114261; *C.* **1900** II, 931).

* **Tetramethyldiaminodiphenylmethansulfonsäure** $C_{17}H_{22}O_3N_2S = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.SO_3H$ (*S. 1079, Z. 20 v. o.*). {*B.* .... WEIL, ...}; D.R.P. 67434, 69948; *Frdl.* **III**, 80, 81).

Tetramethyldiaminothiobenzhydrol $C_{17}H_{22}N_2S = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2.CH.SH$. *B.* Durch Einwirkung von H_2S auf in Alkohol gelöstes Tetramethyldiaminobenzhydrol (S. 658) bei Gegenwart von Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 58198, 58277; *Frdl.* **III**, 87). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 81°. Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Tetramethyldiaminobenzhydrol über.

Bis-p-aminobenzhydrylsulfid-Chlorhydrat $C_{26}H_{26}N_2Cl_2S + H_2O = S[.CH(C_6H_5).C_6H_4(NH_2).HCl)_2 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von p-Aminobenzhydrol (S. 657) in verdünnter Salzsäure (KIPPENBERG, *B.* **30**, 1139). — Krystalle, die sich gegen 190° bräunen und bei 263° unter Zersetzung schmelzen. Ag- oder Hg-Salze scheiden aus der wässerigen Lösung des Salzes Schwefelmetalle ab, Pb-Nitrat nicht.

3) ***o-Phenylbenzylalkohol*** $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Durch Reduction des o-Phenylbenzaldehyds (Spl. zu Bd. III, S. 64) mittels Natriumamalgams (FANTO, *M.* **19**, 591). — Oel. Kp_8: 181°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

Acetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_3O$. Dickliches, geruchloses Oel. Kp_{20}: 182°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser (F., *M.* **19**, 591).

Derivat von unbekannter Stellung:

p-Nitrophenyl-Benzylalkohol $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Das Acetat entsteht beim Behandeln eines Gemenges aus p-Nitrophenylnitrosaminnatrium (Hptw. Bd. IV, S. 1524) und Benzylalkohol mit Eisessig oder Acetylchlorid (KÜHLING, *B.* **28**, 527). — Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether, unlöslich in Ligroïn.

3. *Alkohole $C_{14}H_{14}O$ (*S. 1079—1080*).

1) ****Phenylbenzylcarbinol, 1,2-Diphenyläthanol*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_5$ (*S. 1079—1080*).

*Diphenyloxäthylamin $C_{14}H_{15}ON = C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).C_6H_5$ (*S. 1079—1080*). Es giebt zwei optisch inactive Diphenyloxäthylamine, von denen das eine (α) bei 163°, das andere (β) bei 129—130° schmilzt (vgl. SÖDERBAUM, *B.* **28**, 2522; ERLENMEYER jun., *B.* **30**, 1525).

a) **α-Verbindung*** (*die im Hptw. S. 1079, Z. 4 v. u. aufgeführte Verbindung*). *B.* Bei der Reduction von Benzildioxim (Hptw. Bd. III, S. 291) mit Natrium + absolutem Alkohol (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3168). Neben der β-Verbindung {bei allmählichem Ein-

tragen von .... Natriumamalgam .... in .... Benzoïnoxim .... (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* **20**, 493}; S., *B.* **28**, 2523; E., *B.* **29**, 297). Entsteht ferner in geringer Menge neben viel der β-Verbindung als Benzylidenverbindung bei der Condensation von Benzaldehyd Hptw. Bd. III, S. 3) mit Glykokoll (Spl. Bd. I, S. 655) oder mit Benzylamin (S. 286) (E., *B.* **28**, 1866; **30**, 1529, 2896; vgl. *A.* **307**, 97, 131). — Monoklin (BRUHNS). Schmelzp.: 163° (E.); 162,5° (S.); 161° (F., A.). Wird beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in Benzylamin und Benzaldehyd gespalten. Durch Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich vorwiegend Isohydrobenzoïn (S. 674). $COCl_2$ (Spl. Bd. I, S. 219) in Toluol erzeugt 4,5-Diphenyldihydro-2-aci-1,3-azoxol (s. u.). Beim Kochen mit CS_2 + Alkohol entsteht 4,5-Diphenyldihydro-2-thio-1,3-azoxol (S. 661). Beim Kochen mit Benzoylchlorid entstehen Dibenzoyl-Diphenyloxäthylamin und Dibenzoyl-Isodiphenyloxäthylamin (Spl. zu Bd. II, S. 1176). — *$C_{14}H_{15}ON.HCl$. Spiessige Krystalle, hexagonal (BRUHNS), die bei längerem Stehen in der Mutterlauge oder beim Erwärmen in langgestreckte, scheinbar rechtwinklig begrenzte, monokline (B.) Blättchen übergehen: bei bestimmter Concentration bildet sich eine Gallerte, die allmählich Krystalle liefert. Nadeln (aus Methylalkohol) mit 1 Mol.-Gew. $CH_3.OH$. Zersetzt sich alkoholfrei bei 234°. — $(C_{14}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Hochgelbe, flache Nadeln. Zersetzt sich gegen 198—199° (S.). — $(C_{14}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$. Feine, strohgelbe Nadeln. Schmelzp.: 190° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Wasser. — Formiat $C_{14}H_{15}ON.CH_2O_2$. Blättchen. Schmelzp.: 182° (unter Zerfall in H_2O und Formyldiphenyloxäthylamin (s. u.) (S., *B.* **29**, 1213). Leicht löslich in Wasser.

Formylderivat $C_{15}H_{15}O_2N = C_{14}H_{14}ON.COH$. *B.* Beim Schmelzen von ameisensaurem Diphenyloxäthylamin (S., *B.* **29**, 1213). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 182° bis 183°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Benzol.

Diformylderivat $C_{16}H_{15}O_3N = C_{14}H_{13}NO(COH)_2$. *B.* Entsteht neben wenig Monoformylderivat bei anhaltendem Kochen von Diphenyloxäthylamin mit überschüssiger, wasserfreier Ameisensäure (S.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 208° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, kaum in Aether und Ligroïn.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}O_2N = C_{14}H_{14}ON(C_2H_3O)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 196—197° (S., *B.* **29**, 1214). Leicht löslich in Aceton, sehr wenig in Aether und Benzol.

Diacetylderivat $C_{18}H_{19}O_3N = C_{14}H_{13}ON(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Diphenyloxäthylamin und überschüssigem Acetylchlorid (S.). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 212—213°. Leicht löslich in Aceton, heissem Alkohol und Benzol, schwer in Aether.

Diphenyloxäthylurethan $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Chlorkohlensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) in die noch heisse Lösung von 2 Thln. Diphenyloxäthylamin in siedendem Benzol (S., *B.* **29**, 1211). — Nädelchen aus Essigsäure. Schmelzp.: 148—148,5°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Zerfällt beim Erhitzen auf 275° in Alkohol und 4,5-Diphenyldihydro-2-aci-1,3-azoxol (s. u.).

Carbonyl-Diphenyloxäthylamin, 4,5-Diphenyldihydro-2-aci-1,3-azoxol $C_{15}H_{13}O_2N$ $= \begin{matrix} C_6H_5.CH.NH \\ C_6H_5.CH-O \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Beim Eintragen von $COCl_2$ (Spl. Bd. I, S. 219), gelöst in Toluol, in die Lösung von Diphenyloxäthylamin in Toluol (S., *B.*, **29**, 1210). Beim Erhitzen von Diphenyloxäthylurethan (s. o.) auf 275° (S.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 189—189,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in Ligroïn, unlöslich in kochenden, verdünnten Säuren und Alkalien. Wird durch salpetrige Säure oder Essigsäureanhydrid nicht verändert.

Diphenyloxäthylharnstoff $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).NH.CO.NH_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von salzsaurem Diphenyloxäthylamin mit KCNO (Spl. Bd. I, S. 719) in wässeriger Lösung (S., *B.* **28**, 1898). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 215° unter Gasentwickelung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in Benzol. Beim Kochen mit HCl entsteht 4,5-Diphenyldihydro-2-Amino-1,3-azoxol (s. u.).

4,5-Diphenyldihydro-2-Amino-1,3-azoxol $C_{15}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.N:C.NH_2 \\ C_6H_5.CH.O\diagup \end{matrix}$. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von Diphenyloxäthylharnstoff (s. o.) mit Salzsäure (D: 1,10) (S., *B.* **28**, 1899). — Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 153—154°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, leicht in Benzol, Alkohol und Aceton. — $(C_{15}H_{14}ON_2Cl)_2PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in ein chamoisfarbenes Krystallmehl umwandelt. Schmelzp.: 203° unter Zersetzung.

4,5-Diphenyldihydro-2-Methylamino-1,3-azoxol $C_{16}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.N:C.NH.CH_3 \\ C_6H_5.CH.O\diagup \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Diphenyloxäthylmethylthioharn-

stoff (s. u.), gelöst in 100 Thln. Alkohol, mit gelbem HgO (S., *B.* **28**, 1900). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 158—159°. Zerfliesslich in Chloroform. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. — $(C_{16}H_{16}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich gegen 215°.

4,5-Diphenyldihydro-2-Aethylamino-1,3-azoxol $C_{17}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5.CH.N:C.NH.C_2H_5$ / $C_6H_5.CH.O$. Prismen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 141° (S., *B.* **28**, 1901). Leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in Ligroïn. — $(C_{17}H_{18}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Mikroskopische, gelbliche Prismen. Schmelzp.: 195—200° unter Zersetzung.

Diphenyloxäthyl-Phenylharnstoff $C_{21}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyloxäthylamin und Phenylcarbonimid (S. 183), gelöst in Benzol (S., *B.* **28**, 1902). — Tafeln oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, leicht in Aceton und kochendem Alkohol.

4,5-Diphenyldihydro-2-Phenylamino-1,3-azoxol $C_{21}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5.CH.N:C.NH.C_6H_5$ / $C_6H_5.CH.O$. *B.* Aus Diphenyloxäthyl-Phenylthioharnstoff (s. u.) und gelbem HgO (S., *B.* **28**, 1902). — Nädelchen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 162—163°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in heissem Benzol und Alkohol. — $(C_{21}H_{18}ON_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Hochgelbe Nadeln aus Alkohol, zersetzt sich bei 195—198°.

4,5-Diphenyldihydro-2-o-Tolylamino-1,3-azoxol $C_{22}H_{20}ON_2$ = $C_6H_5.CH.N:C.NH.C_7H_7$ / $C_6H_5.CH.O$. *B.* Aus Diphenyloxäthyl-o-Tolylthioharnstoff (s. u.) und gelbem HgO (S., *B.* **28**, 1903). — Krystallaggregate aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 136° bis 138°. — $(C_{22}H_{20}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 220—225° unter Zersetzung.

4,5-Diphenyldihydro-2-thio-1,3-azoxol $C_{15}H_{13}ONS$ = $C_6H_5.CH.N$ / $C_6H_5.CH.O$ >C.SH. *B.* Bei 9-stdg. Kochen von mit Alkohol übergossenem Diphenyloxäthylamin mit überschüssigem CS_2 (S., *B.* **29**, 1212). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185°. Löslich in kalter, verdünnter Natronlauge, ziemlich leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Diphenyloxäthyl-Methylthioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2S$ = $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).NH.CS.NH.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenyloxäthylamin mit Methylsenföl (Spl. Bd. I, S. 723), gelöst in Benzol (S., *B.* **28**, 1899). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und warmem Benzol, sehr wenig in siedendem Ligroïn, unlöslich in Wasser. HgO erzeugt 4,5-Diphenyldihydro-2-Methylamino-1,3-azoxol (S. 660). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht 4,5-Diphenyldihydro-2-Methylamino-1,3-azthiol (s u.).

4,5-Diphenyldihydro-2-Methylamino-1,3-azthiol $C_{16}H_{16}N_2S$ = $C_6H_5.CH.N:C.NH.CH_3$ / $C_6H_5.CH.S$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenyloxäthyl-Methylthioharnstoff (s. o.) mit überschüssiger Salzsäure (D: 1,05) (S., *B.* **28**, 1900). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzpunkt: 155°. Prismen aus Alkohol. — $(C_{16}H_{16}N_2S.HCl)_2PtCl_4$. Gelblichrothes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Krystallpulver. Schmelzp.: 290° unter Zersetzung.

Diphenyloxäthyl-Aethylthioharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2S$ = $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5)NH.CS.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Diphenyloxäthylamin und Aethylsenföl (Spl. Bd. I, S. 724) (S., *B.* **28**, 1901). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr wenig in kochendem Ligroïn.

4,5-Diphenyldihydro-2-Aethylamino-1,3-azthiol $C_{17}H_{18}N_2S$ = $C_6H_5.CH.N:C.NH.C_2H_5$ / $C_6H_5.CH.S$. *B.* Aus Diphenyloxäthyl-Aethylthioharnstoff (s. o.) und Salzsäure (D: 1,10) (S., *B.* **28**, 1900). — Nadeln oder Prismen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_{17}H_{18}N_2S.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 185—188° unter Gasentwickelung.

Diphenyloxäthyl-Phenylthioharnstoff $C_{21}H_{20}ON_2S$ = $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyloxäthylamin und Phenylsenföl (S. 193), gelöst in Benzol (S., *B.* **28**, 1902). — Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in Aether. Mit HgO + Alkohol entsteht 4,5-Diphenyldihydro-2-Phenylamino-1,3-azoxol (s. o.).

Diphenyloxäthyl-o-Tolylthioharnstoff $C_{22}H_{22}ON_2S$ = $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 156—157° (S., *B.* **28**, 1903). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

b) *β-Verbindung, Isodiphenyloxäthylamin.* *B.* Aus 1,2-Isodiaminodiphenyläthan (Spl. zu Bd. IV, S. 979) und salpetriger Säure (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3181; JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 644). Fernere Bildungsweisen siehe S. 659—660 bei der α-Verbindung. — *Darst.* Wird aus seiner Benzylidenverbindung (Spl. zu Bd. II, S. 32) durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade abgespalten; nach Entfernung des Benzaldehyds fällt man die Base mit Ammoniak (E.).

α) Racemische Modification. Tafelförmige Krystalle (aus Methylalkohol). Monoklin (BRUHNS). Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol, sehr wenig in Ligroïn. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt die Base in Benzylamin und Benzaldehyd. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Isohydrobenzoïn (S. 674) (ERLENMEYER jun., *A.* **307**, 124). Beim Destilliren mit Zinkstaub entstehen NH_3 und Stilben (S. 117). Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Benzil (Hptw. Bd. III, S. 280). — $C_{14}H_{15}ON.HCl$. Sechsseitige Tafeln (aus heissem Methylalkohol) 1 Mol. CH_3OH enthaltend. Monokline (BRUHNS) oder dünne, anscheinend rectanguläre Blättchen (aus Wasser oder verdünnter Salzsäure). Wasserfrei: triklin (B.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, heissem Alkohol und heissem Methylalkohol. Schmelzp.: 211° (wasserfrei) (Zersetzung) (E., *A.* **307**, 127). — $(C_{14}H_{15}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Täfelchen oder Rhomboëder. Schmelzp.: gegen 213° (unter Zersetzung) (SÖDERBAUM). Wird bei 215° grau und schmilzt bei 226° (JAPP, MOIR).

β) d-Modification. *B.* Durch Spaltung der racem. Base mittels d-Weinsäure (E., *B.* **32**, 2378). — Schmelzp.: 112—113°. $[\alpha]_D$: + 109,69° (2,744 g in 100 ccm Alkohol). — d-Tartrat. Schmelzp.: 133—134°. $[\alpha]_D$: + 54,33° (3,09 g Substanz in 100 ccm Wasser).

γ) l-Modification. *B.* Durch Spaltung der racem. Base mittels d-Weinsäure (E., *B.* **32**, 2377). — Nädelchen. Schmelzp.: 113—114°. $[\alpha]_D$: — 109,66° (3,684 g Substanz in 100 ccm Alkohol). — d-Tartrat. Nädelchen. Schmelzp.: 176—177°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol. $[\alpha]_D$: — 37,57° (2,38 g Substanz in 100 ccm Wasser).

Acetylderivat des racemischen Isodiphenyloxäthylamins $C_{16}H_{17}O_2N = C_{14}H_{14}ON(C_2H_3O)$. *B.* Beim Erwärmen von Isodiphenyloxäthylamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur Lösung (SÖDERBAUM, *B.* **29**, 1215). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 152—153°.

Diphenyloxäthylanilin, Hydrobenzoïnanilid $C_6H_5.CH(OH).CH(NH.C_6H_5).C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 220.*

p-Hydrobenzoïntoluid $C_6H_5.CH(OH).CH(NH.C_6H_4.CH_3).C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 221.*

3) ****Phenyl-p-Tolylcarbinol*** $CH_3.C_6H_4.CH(OH).C_6H_5$ (*S. 1080*). **o-Aminophenyl-p-Tolylcarbinol, 2′-Amino-4-Methylbenzhydrol** $C_{14}H_{15}ON = CH_3.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei der Reduction von o-Aminophenyl-p-tolylketon (Spl. zu Bd. III, S. 214) mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung (KIPPENBERG, *B.* **30**, 1134). — Nädelchen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 99,5—101°. Schwer löslich in Amylalkohol und Ligroïn, sonst leicht löslich. Giebt mit Rhodanwasserstoffsäure 4-p-Tolyltetrahydrothiochinazolin, mit Harnstoff 4-p-Tolyltetrahydroketochinazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1017).

5) ***Phenyl-m-Tolylcarbinol, 3-Methylbenzhydrol*** $CH_3.C_6H_4.CH(OH).C_6H_5$. **3-Methyl-6-Aminobenzhydrol** $C_{14}H_{15}ON = CH_3.C_6H_3(NH_2).CH(OH).C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von 3-Methyl-6-Aminobenzophenon (Spl. zu Bd. III, S. 212) mit Natriumamalgam in 75%igem Alkohol (HANSCHKE, *B.* **32**, 2026). — Undeutliche Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 82—84°. Leicht löslich in Salzsäure. Die Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Benzaldehyd.

4. *Alkohole $C_{15}H_{16}O$ (*S. 1080—1081*).

2) ****1,3-Diphenylpropylalkohol*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Bei der Reduction von Benzylidenacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 246) mit Natriumamalgam (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 325). — Gelbliches, stark lichtbrechendes Oel. Kp: 330—332°.

7) ****Phenyl-m-Xylylcarbinol*** $(CH_3)_2C_6H_3.CH(OH).C_6H_5$ (*S. 1080*). **2,4-Dimethyl-2′-Aminobenzhydrol** $C_{15}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3.CH(OH).C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von 2,4-Dimethyl-2′-Aminobenzophenon (Spl. zu Bd. III, S. 231) mit Natriumamalgam + verdünntem Alkohol (DRAWERT, *B.* **32**, 1262). — Prismen aus 70%igem Alkohol. Schmelzp.: 103°. Schwer löslich in starker Salzsäure, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

2,4-Dimethyl-2′-Acetaminobenzhydrol $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3.CH(OH).C_6H_4.NH.COCH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165°. (D., *B.* **32**, 1263).

8) **Phenyl-p-Xylylcarbinol* $(CH_3)_2C_6H_3.CH(OH).C_6H_5$ (*S. 1081*). Hexagonale Säulen (Meigen, *Z. Kr.* **31**, 221).

7. *Alkohole $C_{18}H_{22}O$ (*S. 1081*).

2) ***2,4,6,3',5'-Pentamethylbenzhydrol*** $(CH_3)_2C_6H_3.CH(OH).C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Mesitoylmesitylen (Spl. zu Bd. III, S. 239) durch Zinkstaub und wässerig-alkoholischer Kalilauge (Weiler, *B.* **33**, 344). — Prismen aus Alkohol oder Ligroïn. Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol und Ligroïn. Conc. Schwefelsäure löst mit rother Farbe. Reagirt nicht mit Benzoylchlorid + NaOH und nicht mit Phenylisocyanat, mit Acetanhydrid erst beim Kochen. Jodwasserstoffsäure und Phosphor liefert Pentamethyldiphenylmethan (S. 117).

Acetat $C_{20}H_{24}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3.CH(O.C_2H_3O).C_6H_2(CH_3)_3$. Blättchen. Schmelzp.: 111,5—112°. Mässig löslich in Alkohol, sehr leicht in anderen organischen Mitteln (W.).

F. *Alkohole $C_nH_{2n-16}O$ (*S. 1081—1082*).

***Fluorenalkohol** $C_{13}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.OH$ (*S. 1081—1082*). *B.* Aus Diphenylenketon oder Pseudodiphenylenketon (Hptw. Bd. III, S. 240, 242) mit Zink und Eisessig (Kerp, *B.* **29**, 230). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 156°.

F*a*. Alkohole $C_nH_{2n-18}O$.

Alkohole $C_{16}H_{14}O$.

1) ***1,3-Diphenyl-Butin(1)-ol(3), Acetophenonphenylacetylen*** $C_6H_5.C{:}C.C(OH)(CH_3).C_6H_5$. *B.* Durch Zugabe von Acetophenon (11 g) (Hptw. Bd. III, S. 118) zu einer Aufschwemmung von Phenylacetylen-Natrium (S. 91) (aus 10 g Phenylacetylen) in absolutem Aether (Nef, *A.* **308**, 281). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77°. Kp_{18}: 190—198°.

2) ***o-Dimethylanthranol*** $C_6H_4<\begin{matrix} C(OH) \\ \vdots \\ CH \end{matrix}>C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Dimethyl-o-benzylbenzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1471) beim Erwärmen (20 Minuten) mit dem sechsfachen Gewicht conc. Schwefelsäure auf 70° (Limpricht, Martens, *A.* **312**, 103). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Aether und Chloroform, schwer in Aceton. Färbt sich an der Luft dunkel, dabei theilweise in Dimethylanthrachinon (Spl. zu Bd. III, S. 456) übergehend.

H. *Alkohole $C_nH_{2n-22}O$ (*S. 1082—1094*).

Farbstoffe der Triphenylmethanreihe. Die farblosen Carbinolbasen wie $OH.C(C_6H_5)[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$ sind die „Pseudoammmoniumbasen“ der durch Combination mit Säuren entstehenden Farbstoffsalze wie $C(C_6H_5)[.C_6H_4.N(C_2H_5)_2][:C_6H_4:N(C_2H_5)_2.Cl]$. Zersetzt man die Farbstoffsalze mit Alkalien, so entstehen diese Pseudoammoniumbasen nicht momentan, sondern allmählich. Die zeitliche Verfolgung des Processes durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit spricht dafür, dass primär eine wahre Ammoniumbase $C(C_6H_5)[.C_6H_4.N(C_2H_5)_2][:C_6H_4:N(C_2H_5)_2.OH]$ entsteht, die sich allmählich zur Pseudoammoniumbase — dem Leukohydrat des entsprechenden Farbstoffs — umlagert (Hantzsch, Osswald, *B.* **33**, 278).

Absorptionsspectrum der Triphenylmethanfarbstoffe: Lemoult, *C. r.* **131**, 839.

Unterscheidung der Farbstoffe der Fuchsin- und Malachitgrün-Reihe von anderen Farbstoffen durch das Verhalten bei der Reduction und Reoxydation: Prud'homme, *Bl.* [3] **17**, 376.

2. *Triphenylcarbinol $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_3C.OH$ (*S. 1083—1089*). *B.* Entsteht neben Benzoësäure bei 14-tägigem Stehen von 14,5 Thln. Diäthyloxalat (Spl. Bd. I, S. 279) und 47 Thln. Brombenzol (S. 30), gelöst in 150 Thln. absolutem Aether, mit 18,5 Thln. Natrium (Frey, *B.* **28**, 2516). Entsteht neben Benzoësäure aus 13 g Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) und 31 g Brombenzol, gelöst in 100 g absolutem Aether, und 7 g Natrium (F.). Entsteht neben wenig Benzoësäure aus 18,2 g Benzophenon (Hptw. Bd. III, S. 178)

und 15,7 g Brombenzol, gelöst in 100 g absolutem Aether, und 5 g Natrium (F.). Durch Einwirkung von Wasser auf das aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (Spl. Bd. I, S. 33) oder Chloroform mittels $FeCl_3$ entstehende Reactionsproduct (MEISSEL, HINSBERG, *B.* **32**, 2422). Durch Lösen von Triphenylmethylperoxyd (s. u.) in conc. Schwefelsäure (GOMBERG, *B.* **33**, 3157). Durch Einwirkung von verdünnten Alkalien auf Triphenyljodmethan (S. 127) (G.). Durch Kochen von 16 g Triphenylbrommethan (S. 127) mit 20 g Bleioxyd und 60 g Eisessig (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 291). Triphenylcarbinol wurde einmal durch Eintragen von Triphenylmethan (S. 127) in Salpetersäure (D: 1,34), Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure und kurzes Erwärmen auf dem Sandbade erhalten (SMITH, *Am.* **19**, 702). — Löslich in Vitriolöl mit intensiv gelber Farbe (F.). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **29**, 259; GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] 8 II, 63. Geschwindigkeit der Aetherbildung: DOBROCHOTOW, *Ж.* **27**, 343. Giebt mit Phenylisocyanat keinen Carbanilsäureester (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 141).

***Aethyläther** $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_3C.O.C_2H_5$ (*S. 1083*). *Darst.* 10 g $(C_6H_5)_3C.OH$ werden mit 100 g C_2H_5OH und 10 ccm H_2SO_4 vorsichtig erhitzt (MAMONTOW, *Ж.* **29**, 232; *C.* **1897** II, 408).

Propyläther $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_3C.O.C_3H_7$. *Darst.* Aus 10 Thln. $(C_6H_5)_3C.OH$ und 70 Thln. Propylalkohol (Spl. Bd. I, S. 73) in Gegenwart von 10 ccm H_2SO_4 (M., *Ж.* **29**, 233; *C.* **1897** II, 408). — Schmelzp.: 56°.

Triphenylmethylperoxyd $C_{38}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$. *B.* Durch Schütteln von in Benzol oder CS_2 gelöstem Triphenyl-Chlor- oder Triphenyl-Brom-Methan (S. 127) mit Silber, Zink oder Quecksilber und Einleiten von Luft in das Filtrat (GOMBERG, *B.* **33**, 3154). Durch Einleiten von CO_2 in die vermischten Lösungen von Triphenylchlormethan in der eben hinreichenden Menge Benzol und einer 10%igen Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser, bis alles Benzol verdampft ist (G.). — Sechsseitige, stark lichtbrechende Krystalle aus CS_2. Schmelzp.: 185—186°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser, löslich in Benzol und Toluol, ziemlich löslich in CS_2 und Chloroform. Luftbeständig. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen seiner Lösungen. Geht beim Lösen mit Schwefelsäure in Triphenylcarbinol über.

Hexanitrotriphenylmethylperoxyd $C_{38}H_{24}O_{14}N_6 = (NO_2.C_6H_4)_3C.O.O.C(C_6H_4.NO_2)_3$. *B.* Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Triphenylmethylperoxyd (GOMBERG, *B.* **33**, 3158). — Krystalle aus Nitrobenzol + Petroleumäther. Schmelzp.: 210°. Sehr wenig löslich.

S. 1084, Z. 22 v. u. nach „Doebner" schalte ein: „B. **15**, *237".*

***Tetramethyl - 4,4' - Diaminotriphenylcarbinol, Malachitgrünleukohydrat** $C_{23}H_{26}ON_2 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C(C_6H_5).OH$ (*S. 1084—1085*). *B.* {Verfahren von DOEBNER (*A.* **217**, 250)}; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.R. 4322; *Frdl.* I, 40. Aus Dimethylaminobenzophenon, Dimethylanilin und PCl_3 (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 27789; *Frdl.* I, 84). — Absorptionsspectrum des Malachitgrüns: LEMOULT, *C. r.* **131**, 840; **132**, 785. Zerfällt beim Erhitzen auf 200° in Formaldehyd und eine Base $C_{22}H_{24}N_2$ (Trimethylleukobase?) (s. u.). Verbindet sich mit NH_3O und mit Phenylhydrazin (WEIL, *B.* **28**, 211). Aetherificirt sich durch Stehenlassen oder Erhitzen mit Alkoholen (O. FISCHER, *B.* **33**, 3356).

Base $C_{22}H_{24}N_2$ (Trimethyldiaminotriphenylmethan?). *B.* Bei ½-stdg. Erhitzen von Malachitgrün-Leukohydrat auf 200° (WEIL, *B.* **28**, 213). — Krystallpulver aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Anilin, schwer in Alkohol und Ligroïn.

Methyläther des Tetramethyl-4,4'-Diaminotriphenylcarbinols $C_{24}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2(C_6H_5)C.O.CH_3$. *B.* Durch Stehenlassen von Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol in conc. methylalkoholischer Lösung (O. FISCHER, *B.* **33**, 3356). — Blättchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 150—151°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroïn und Aether. Wird von Eisessig und anderen Säuren unter Bildung von Malachitgrünsalzen zersetzt.

***Aethyläther** $C_{25}H_{30}ON_2 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2(C_6H_5)C.O.C_2H_5$ (*S. 1085*). Blättchen oder warzenartige Krystalle (O. F., *B.* **33**, 3356).

Benzyläther $C_{30}H_{32}ON_2 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2(C_6H_5)C.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol mit überschüssigem Benzylalkohol (O. F., *B.* **33**, 3357). — Nädelchen aus Benzol-Holzgeist. Schmelzp.: 195—198°.

Hydroxylaminderivat des Malachitgrüns $C_{23}H_{27}ON_3 =$
$(CH_3)_2N.C_6H_4.C(C_6H_5).C_6H_4.NH(CH_3)_2$
N.OH (Bindung von C zu N)
? *B.* Aus 3 g Malachitgrünleukohydrat, gelöst in

Alkohol und 1 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ + Soda (WEIL, *B.* **28**, 211). — Krystallpulver aus Chloroform + Alkohol. Schmelzp.: 168° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Alkohol.

* **Tetraäthyldiaminotriphenylcarbinol, Brillantgrünleukohydrat** $C_{27}H_{34}ON_2$ = $[(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2C(C_6H_5).OH$ (*S. 1085—1086*). Ist die Pseudoammoniumbase der Brillantgrünsalze, aus denen es bei der Zersetzung mit Alkali durch eine Isomerisation der wahren Ammoniumbase $[(C_2H_5)_2N.C_6H_4.][OH(C_2H_5)_2N:C_6H_4:]C.C_6H_5$ entsteht, welche Isomerisation durch elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen zeitlich verfolgbar ist (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 299). Absorptionsspectrum des Brillantgrüns: LEMOULT, *C. r.* **131**, 840; **132**, 785. Das Leukohydrat addirt in ätherischer Lösung SO_2 unter Bildung von Brillantgrünleukosulfonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1044), welche auch aus dem Brillantgrünsulfat durch Einwirkung von SO_2 entsteht (H., O.). — Salzsaures Salz $[(C_2H_5)_2N.C_6H_4](C_6H_5)C:C_6H_4:N(C_2H_5)_2Cl$ (H., O., *B.* **33**, 298). Krystallisirt gut. μ_∞ bei 25°: 189,7. Durch Cyankalium entsteht Brillantgrünleukocyanid.

2'',5''-Dichlor-Tetramethyl-4,4'-diaminotriphenylcarbinol $C_{23}H_{24}ON_2Cl_2$ = $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C(C_6H_3Cl_2).OH$. *B.* Aus der Leukobase $C_{23}H_{24}N_2Cl_2$ [aus 2,5-Dichlorbenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 13) und Dimethylanilin (S. 148)] durch Oxydation mittels der berechneten Menge PbO_2 (GNEHM, BÄNZIGER, *A.* **296**, 73, 81). — Rothbraunes Pulver. Schmelzp.: 169—172°. Kaum löslich in Wasser. Das entsprechende Farbstoffchlorhydrat kommt als „Neusolidgrün" in den Handel.

* **Nitro-Tetramethyldiaminotriphenylcarbinole** $C_{23}H_{25}O_3N_3$ = $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C(C_6H_4.NO_2).OH$ (*S. 1086*). Absorptionsspectrum der Nitrobittermandelölgrüne: LEMOULT, *C. r.* **131**, 840.

d) ***p-Nitrotetramethyldiaminotriphenylcarbinol (?).*** *Verschieden von der im Hptw. sub c aufgeführten Verbindung.* *B.* Entsteht neben Methylviolett (Hptw. Bd. II, S. 1087, Z. 3 v. u.), wenn (40 g) Dimethylanilin (S. 148) mit (56 g) p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) bis zum beginnenden Sieden erhitzt wird (WEDEKIND, GONSWA, *A.* **307**, 288). — Hellgelbe, bisweilen krystallinisch aussehende Substanz (aus Aceton + Alkohol). Schmelzpunkt: 100—105° (sintert schon bei 80°). Unlöslich in Alkohol, unter siedendem Alkohol oder Wasser zu zäher, brauner Masse schmelzend. — Pikrat $C_{29}H_{28}O_{10}N_6 + CHCl_3$. Grünes Pulver (aus warmem Chloroform und Aether + Ligroïn). Ziemlich unbeständig.

* **4,4',4''-Triaminotriphenylcarbinol, Pararosanilinleukohydrat** $C_{19}H_{19}ON_3$ = $(NH_2.C_6H_4)_3C.OH$ (*S. 1087*). „Pseudoammoniumbase" der „Pararosanilinsalze", aus denen es durch Alkali nicht momentan, sondern in einem durch elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen zeitlich verfolgbaren Process entsteht (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 303). — *B.* Durch Behandlung von Anilin mit Oxydationsmitteln (Arsensäure oder Nitrokörpern) in Gegenwart von Methylchlorid (Spl. Bd. I, S. 33) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 66125; *Frdl.* **III**, 104), Salzen der Methylschwefelsäure (Hptw. Bd. I, S. 330) (CASSELLA & Co., D.R.P. 67128; *Frdl.* **III**, 105) oder Methylalkohol (C. & Co., D.R.P. 68464; *Frdl.* **III**, 105). {Beim Erhitzen von p-Nitrodiaminotriphenylmethan mit $FeCl_2$ auf 170° (O. FISCHER, *B.* **15**, 678}; D.R.P. 16750; *Frdl.* **I**, 57). Durch Kochen von p-Nitrodiaminotriphenylmethan (Hptw. Bd. IV, S. 1043) mit Natronlauge und Alkohol und darauffolgende Reduction (PRUD'HOMME, *Bl.* [3] **17**, 654). Durch elektrolytische Reduction von p-Nitrodiaminotriphenylmethan in conc. Schwefelsäure (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 84607; *Frdl.* **IV**, 182). Beim Erhitzen von p-Nitrobenzylanilin (S. 290) mit salzsaurem Anilin und Eisenchlorür (BAUM, D.R.P. 41929; *Frdl.* **I**, 50). Durch Erhitzen von p-Aminobenzylalkohol bezw. von dessen Anhydroderivat (S. 645—646) mit Anilin und salzsaurem Anilin in Gegenwart von Oxydationsmitteln (KALLE & Co., D.R.P. 93540; *Frdl.* **IV**, 179). Durch gemeinsame Oxydation von Diaminodiphenylmethan (Hptw. Bd. IV, S. 1041) oder Anhydroformaldehydanilin (S. 233) mit Anilin und dessen Chlorhydrat (Höchster Farbw., D.R.P. 61146; *Frdl.* **III**, 112). Die Bildung durch Oxydation der entsprechenden Leukoverbindung erfolgt bei Anwendung von MnO_2 und einer organischen Säure glatt in Gegenwart eines Lösungsmittels (Aceton, Methyläthylketon, Methyl- und Aethyl-Alkohol), welches mit Wasser verdünnt werden kann, sodass eine Flüssigkeit entsteht, welche die Leukoverbindung leicht, das Rosanilin jedoch nicht löst (H. F., D.R.P. 70905, 72032; *Frdl.* **III**, 110, 111). — Rosanilinsalze und verwandte Farbstoffe, die noch nicht völlig alkylirt sind (Pararosanilin, Neufuchsin), geben mit 1 Mol.-Gew. Natron (vgl. auch v. GEORGIEVICZ, *M.* **17**, 4; **21**, 407; *B.* **29**, 2015; WEIL, *B.* **29**, 1541, 2677; **33**, 3141) farbige, stark alkalische Lösungen, in welchen wohl die echten Ammoniumbasen (z. B. $[NH_2.C_6H_4]_2C:C_6H_4:NH_2.OH$), anzunehmen sind; mit überschüssigem Kali geben sie einen rothen, flockigen Niederschlag [Imidbase $(NH_2.C_6H_4)_2C:C_6H_4:NH$(?)], der in Aether, Benzol und Aceton leicht löslich, aus Aether durch CO_2 als rothes Carbonat fällbar ist; beim Stehen gehen beide in die farblose Carbinolbase $(NH_2C_6H_4)_3C.OH$ über (HANTZSCH, *B.* **33**, 757). — * Salzsaures Pararosanilin, Parafuchsin

(*S. 1087, Z. 33 v. u.*) $(H_2N.C_6H_4)_2C:C_6H_4:NH_2Cl$: H., Osswald, *B.* **33**, 302. Elektrische Leitfähigkeit: Miolati, *B.* **28**, 1581; H., *B.* **33**, 757. Giebt mit reinem Cyankalium langsam eine Fällung von Pararosanilinleukocyanid (Hptw. Bd. II, S. 1481, Z. 24 v. o.). Addirt SO_2 zur Leukosulfonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1196). — $C_{19}H_{18}N_3Cl.HgCl_2$. Dünne Tafeln aus Alkohol (Tortelli, *B.* **28**, 1705). — $C_{19}H_{18}N_3Cl.Hg(CN)_2$. Grün metallisch glänzende Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (T.). — $C_{19}H_{18}N_3J$. Schwer löslich in kaltem Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: T. — $(C_{19}H_{18}N_3)_2SO_4 + 8H_2O$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: T. — $C_{19}H_{18}N_3.CN + HgCl_2$. Grüne, glänzende Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{19}H_{18}N_3.CN + Hg(CN)_2$. Grüne, bronzefarbig reflectirende Tafeln (T.). — $2(C_{19}H_{18}N_3.CN) + Hg(CN)_2$. Grünes, röthliches Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (T.). — Stearat. Schmelzpunkt: 98° (Gnehm, Rötheli, *Z. Ang.* **1898**, 501). — Hydrocyanpararosanilin *s. Hptw. Bd. II, S. 1481, Z. 24 v. o. u. Spl. dazu.*

Nachweis von Parafuchsin in Gemischen. Bei Anwesenheit von Parafuchsin färbt sich die Lösung in conc. Salzsäure auf Zusatz von $KClO_3$ intensiv grün und scheidet beim Eingiessen in Wasser blauviolette Krystalle ab (Höchster Farbw., D.R.P. 59775; *Frdl.* **III**, 113).

Ueber Darstellung alkylirter Rosaniline durch gemeinsame Oxydation von Dialkyldiaminodiphenylmethanen bezw. deren Sulfonsäuren mit aromatischen Aminen vgl.: Cassella & Co., D.R.P. 62339, 65733; *Frdl.* **III**, 117, 119. Alkylirte bezw. arylirte Rosaniline entstehen durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 15) mit secundären und tertiären Aminen, Reduction der erhaltenen Nitroleukobasen zu Leukanilinderivaten und Oxydation der letzteren (O. Fischer, D.R.P. 16707; *Frdl.* **I**, 55).

***Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol, Hexamethylpararosanilinleukohydrat, Krystallviolettleukohydrat** (Pseudoammoniumbase des Krystallvioletts) $C_{25}H_{31}ON_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_3C.OH$ (*S. 1088, Z. 26 v. u.*). {*B.* Das Chlorid entsteht.... Gegenwart von $AlCl_3$} oder von $ZnCl_2$ (vgl. D.R.P. 29943; *Frdl.* **I**, 79) {.... Hofmann, *B.* **18**, 767; Wichelhaus, *B.* **19**, 109}; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 26016; *Frdl.* **I**, 78; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 28318, 29960; *Frdl.* **I**, 91—92; Höchster Farbw., D.R.P. 34607; *Frdl.* **I**, 92. Aus Dimethylanilin (S. 148) und CCl_4 (Spl. Bd. I, S. 33) bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Herrmann, D.R.P. 66511; *Frdl.* **III**, 102). Aus Tetramethyldiaminobenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 185), Dimethylanilin und PCl_3 (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 27789; *Frdl.* **I**, 81). Durch Condensation von Leukauramin (Hptw. Bd. IV, S. 1169 u. Spl. dazu) mit Dimethylanilin (Kern, Sandoz, D.R.P. 64270; *Frdl.* **III**, 140). Bildet sich neben p-Nitrotetramethyldiaminotriphenylcarbinol (?) (S. 665) beim Erhitzen von Dimethylanilin mit p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) (Wedekind, Gonswa, *A.* **307**, 288). — Das Leukohydrat ist ein Nichtelektrolyt (Hantzsch, Osswald, *B.* **33**, 301). — *Einfach salzsaures Salz (*S. 1088, Z. 7 v. u.*) $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:C_6H_4:N(CH_3)_2.Cl$ (H., O., *B.* **33**, 299). Verliert sein Krystallwasser erst bei langem Stehen über P_2O_5 im Vacuum. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser und Alkohol: Krafft, *B.* **32**, 1610. Elektrische Leitfähigkeit: Miolati, *B.* **28**, 1698; H. Absorptionsspectrum: Lemoult, *C. r.* **131**, 840. Beim Versetzen mit 1 Mol.-Gew. NaOH trübt sich die Lösung allmählich. (Umwandlung der primär entstehenden echten Ammoniumbasis in die „Pseudoammoniumbase", durch elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen zeitlich verfolgbar) (H.). Liefert mit Cyankalium einen farblosen Niederschlag des Leukocyanides (Spl. zu Bd. II, S. 1481). — Dreifach salzsaures Salz. *B.* In wässeriger Lösung aus dem einfach salzsauren Salz und 2HCl (H., *B.* **33**, 755). $\mu^{25°}_{256}$: 774). — Dreifach bromwasserstoffsaures Salz. $BrN(CH_3)_2:C_6H_4:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2.2HBr$. *B.* Aus dem Carbinol durch HBr in Chloroform ohne Kühlung (H., *B.* **33**, 754). Gelb- bis feuerrothes Pulver; verliert beim Trocknen HBr. Bei 0° in Wasser mit tiefvioletter Farbe löslich. — Tribromhydrat der Pseudoammoniumbase $HO.C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3.3HBr$ (H., *B.* **33**, 752). *B.* Aus dem Carbinol in Aether-Aceton durch HBr bei —15°. Farblos, nach dem Trocknen hellgelb. In Wasser von 0° fast farblos löslich, beim Anwärmen wird die Lösung rasch violett. — Jodwasserstoffsaures Salz des Krystallvioletts $C_{25}H_{30}N_3J$. Goldkäferglänzende, Nadeln. 1 L. Wasser löst 0,2 g (Rosenstiehl, *Bl.* [3] **15**, 1300). — Krystallviolett-Stearat. Schmelzp.: 153° (Gnehm, Rötheli, *Z. Ang.* **1898**, 501).

Jodmethylat des jodwasserstoffsauren Hexamethylpararosanilins $C_{26}H_{33}N_3J_2 + H_2O = C_{25}H_{30}N_3J.CH_3J + H_2O$. *B.* Man erwärmt 20 g Hexamethyltriaminotriphenylcarbinolmethyläthertrijodmethylat $[JN(CH_3)_3.C_6H_4]_3C.O.CH_3$ (S. 667) mit 20 ccm Essigsäure (von 40%) und 200 ccm Wasser auf 50° und fällt die Lösung durch 20 g KJ (Rosenstiehl, *Bl.* [3] **13**, 573). — Metallgrünglänzende Nadeln. Unlöslich in KJ.

Hexamethylpararosanilin-Trijodmethylat $C_{28}H_{40}ON_3J_3 + 3H_2O = OH.C[(C_6H_4.N(CH_3)_3J]_3 + 3H_2O$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 10 g Hexamethylpararosanilin mit 25 g CH_3J und 100 g Wasser (R., *Bl.* [3] **13**, 556). — Farblose Krystalle. 100 Thle.

Wasser lösen bei 16° 16,5 Thle. Verliert beim Erwärmen mit Säuren 2 Mol.-Gew. CH_3J.

Hexamethylrosanilinmethyläther $C_{26}H_{33}ON_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_3C.O.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Natronlauge von 40° Bé. in die Lösung von 1 Thl. einfach salzsaurem Salz des Krystallvioletts in 6 Thln. Holzgeist (R., *Bl.* [3] **13**, 564). — Farbloses Krystallpulver. Schmelzp.: gegen 165° unter Zersetzung. Wird aus der Lösung in verdünnten Mineralsäuren durch Natriumacetat gefällt. Absorbirt 3 Mol.-Gew. Salzsäuregas, doch erfolgt gleichzeitig Spaltung in $CH_3.OH$ und salzsaures Salz des Krystallvioletts.

Monojodmethylat $C_{27}H_{36}ON_3J = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_3C.O.CH_3 + CH_3J$. *B.* Siehe unten das Trijodmethylat (R., *Bl.* [3] **13**, 572). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: gegen 195° unter Zersetzung und Blaufärbung. Liefert beim Erwärmen mit Essigsäure und Zusatz von KJ das Jodmethylat des jodwasserstoffsauren Hexamethylpararosanilins (S. 666).

Trijodmethylat $C_{29}H_{42}ON_3J_3 + 3H_2O = [J.N(CH_3)_3.C_6H_4]_3C.O.CH_3 + 3H_2O$. *B.* Entsteht neben dem Monojodmethylat (s. o.) bei vorsichtigem Mischen von 20 g des Methyläthers $C_{26}H_{33}ON_3$ mit 25 g Wasser und 37,5 g CH_3J (R., *Bl.* [3] **13**, 567). Man lässt einige Tage stehen (in der Kälte) und behandelt dann mit heissem Wasser, wobei das Monojodmethylat ungelöst bleibt. — Krystallinisch. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 24,6 Thle.

Aethyläther $C_{27}H_{35}ON_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_3C.O.C_2H_5$. Krystalle. Schmilzt bei 143° zu einem braunen Oel (R.).

Trijodmethylat $C_{30}H_{44}ON_3J_3 = [J.N(CH_3)_3.C_6H_4]_3.C.O.C_2H_5$. Grosse Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 30,5 Thle. und bei 98° 65,6 Thle. (R.).

Isoamyläther $C_{30}H_{41}ON_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_3C.O.C_5H_{11}$. Zähflüssig (R.).

Trijodmethylat $C_{33}H_{50}ON_3J_3 = [J.N(CH_3)_3.C_6H_4]_3C.O.C_5H_{11}$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 48 Thle. und bei 90° 200 Thle (R., *Bl.* [3] **13**, 570). — Zerfällt bei 4-stdg. Kochen mit alkoholischem Natron in Isoamylalkohol und Krystallviolettleukohydrat.

Triphenyltriaminotriphenylcarbinol $(C_6H_5.NH.C_6H_4)_3C.OH$ *ist die Pseudoammoniumbase des Triphenyl-p-Rosanilins (Diphenylaminblaus), s. Hptw. Bd. IV, S. 1196 u. Spl. dazu.*

S. 1089, Z. 8 u. 12 v. o. statt: „$C_{55}H_{42}NCl$“ lies: „$C_{55}H_{42}N_3Cl$“.

Diphenyltolylsulton $C_{19}H_{14}O_3S = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C.C_6H_4.SO_2\\ \text{O——}\end{matrix}$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben o-Benzoyldiphenylsulfon, bei der Einwirkung von Benzol + $AlCl_3$ auf das labile o-Sulfobenzoësäuredichlorid (Spl. zu Bd. II, S. 1295) (REMSEN, SAUNDERS, *Am.* **17**, 365; LIST, STEIN, *B.* **31**, 1664; vgl. auch FRITSCH, *B.* **29**, 2298). — Prismatische Täfelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 162°. In allen Solventien leichter löslich, als das o-Benzoyldiphenylsulfon; löst sich beim Kochen in alkoholischer Kalilauge (unter Bildung des Kaliumsalzes der Säure $HO_3S.C_6H_4.C(OH)(C_6H_5)_2$?).

* **Malachitgrünsulfonsäure** $C_{23}H_{26}O_4N_2S = C_{23}H_{25}ON_2(SO_3H)$ (*S. 1089*). {....... (DOEBNER, *A.* **217**, 258}; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 6714; *Frdl.* **I**, 117). — *B.* Durch Sulfuriren des Tetramethyldiaminotriphenylmethans (Hptw. Bd. IV, S. 1042) und Oxydiren der so erhaltenen Leukomalachitgrünsulfonsäure mittels PbO_2 und Essigsäure (BINDSCHEDLER, BUSCH, D.R.P. 10410, 14944; *Frdl.* **I**, 118).

S. 1089, Z. 26 v. o. statt: „$Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$“ lies: „$Mg\bar{A}_2 + 2H_2O$“.

S. 1089, Z. 27 v. o. statt: „$Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$“ lies: $Ca\bar{A}_2 + H_2O$“.

Tetramethyl-4,4′-diaminotriphenylcarbinol-2″-Sulfonsäure, Malachitgrün-o-Sulfonsäure $C_{23}H_{26}O_4N_2S = C(OH)(C_6H_4.SO_3H)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Man condensirt Tetramethyldiaminobenzhydrol (S. 658) mit m-Anilinsulfonsäure (S. 322), entamidirt durch die Diazoreaction und oxydirt (GEIGY & Co., D.R.P. 80982; *Frdl.* **IV**, 212). — Bronceglänzendes Pulver, in Wasser blau löslich. Färbt Wolle und Seide in schwach saurem Bade grünlich blau.

Anhydrid, Tetramethyldiaminodiphenyl-Tolylsulton, Dimethylanilinsulfonphtaleïn $C_{23}H_{24}O_3N_2S = \begin{matrix}[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C.C_6H_4.SO_2\\ \text{O——}\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmung von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin (S. 148) mit 1 Mol.-Gew. o-Sulfobenzoësäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1295) und Phosphoroxychlorid (SOHON, *Am.* **20**, 127). — Blauschwarze, amorphe Masse. Schwer löslich in kaltem, ziemlich in heissem Wasser mit hellblauer Farbe, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch HCl oder PCl_5 bei 180° verkohlt, durch Reductions-

mittel nicht angegriffen. In Säuren leichter löslich als in Wasser. Die Lösung in verdünnten Säuren ist grün, in conc. Säuren gelb, in Alkalien gelbroth.

Tetramethyl-4,4'-diaminotriphenylcarbinol-3''-Sulfonsäure $C_{23}H_{26}O_4N_2S$ = $C(OH)(C_6H_4.SO_3H)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Oxydation der aus benzaldehyd-m-sulfonsaurem Natrium (Hptw. Bd. III, S. 20), Dimethylanilin (S. 148) und Kaliumbisulfat bei 120—150° erhaltenen Sulfonsäure mittels PbO_2 und Essigsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 25273; *Frdl.* **I**, 119).

Diäthylanilinsulfonphtaleïn $C_{27}H_{32}O_3N_2S$ = $[(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2C.C_6H_4.SO_2$ (C und SO_2 über O verbunden). *B.* Analog der Methylverbindung (s. o.) (SOHON, *Am.* **20**, 129). — Grünlichschwarze Masse.

Sulfonsäure des Dimethyldibenzyl- bezw. Diäthyldibenzyl-Diaminotriphenylcarbinols (Säuregrün des Handels). *Darst.* Durch Sulfiren des Dimethyl- bezw. Diäthyldibenzyl-Diaminotriphenylmethans $C_6H_5.CH(C_6H_4N.R.C_7H_7)_2$, und Oxydation der so erhaltenen Leukosulfonsäure mit PbO_2 vgl. *Frdl.* **I**, 106.

Nitrosulfonsäuren der Malachitgrünreihe entstehen aus Nitrobenzaldehyd-o-Sulfonsäure (Spl. zu Bd. III, S. 20) durch Condensation mit alkylirten aromatischen Aminen oder deren Sulfonsäuren und Oxydation der so erhaltenen Leukosulfonsäuren (GEIGY & Co., D.R.P. 94504; *C.* **1898** I, 358).

Disulfonsäuren, z. B.] $(R_2N.C_6H_4)_2C(OH)—C_6H_3(SO_3H)_2$ (Benzolring mit zwei SO_3H) werden gewonnen, wenn man alkylirte Diaminobenzhydrole mit m-Aminobenzolsulfonsäuren mit freier p-Stellung condensirt, dann die Aminogruppe durch die Sulfingruppe ersetzt und die entstandenen Sulfinsulfonsäuren oxydirt (BAYER & Co., D.R.P. 97106; *C.* **1898** II, 567).

symm. Triphenylpararosanilintrisulfonsäure (Helvetiablau) $C_{37}H_{31}O_{10}N_3S_3$. *B.* Durch Oxydation von Diphenyldiaminodiphenylmethandisulfonsäure (aus Formaldehyd und Diphenylaminsulfonsäure) mit Diphenylaminsulfonsäure mittels $FeCl_3$ in siedender, wässeriger Lösung (GEIGY & Co., D.R.P. 78092; *Frdl.* **III**, 115). — Bronceglänzendes, in heissem Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver.

3. *Alkohole $C_{20}H_{18}O$ (*S. 1089—1094*).

1) ****Diphenyl-m-Tolylcarbinol*** $(C_6H_5)_2(C_7H_7)C.OH$ (*S. 1089—1094*). *4,4',4''-Triamino-3-Methyl-Triphenylcarbinol, Rosanilinleukohydrat, Fuchsinleukohydrat $C_{20}H_{21}ON_3$ = $(NH_2.C_6H_4)_2[NH_2.C_6H_3(CH_3)]C.OH$ (*S. 1089—1091*). *Darst.* Man verwendet bei dem Verfahren nach {COUPIER} {als Zusatz kleine Mengen von $FeCl_2$ oder vanadinsaurem Ammoniak}; auch die Doppelchloride von $AlCl_3$ und $FeCl_3$ mit $MgCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $CaCl_2$, NaCl und $FeCl_2$ sind vorgeschlagen (HERRAN & CHAUDE, D.R.P. 7991; *Frdl.* **I**, 48). — Ebullioskopisches Verhalten der Rosanilinsalze in Wasser und Alkohol: KRAFFT, *B.* **32**, 1610, 1619. Ueber Nitrirung des Rosanilins und seiner Alkylderivate vgl.: Soc. St. Denis, D.R.P. 59220; *Frdl.* **II**, 49; **III**, 67. Fuchsin liefert durch Behandlung mit Formaldehyd und Bisulfit in saurer Lösung einen sehr leicht löslichen Farbstoff, welcher keine basischen Eigenschaften mehr besitzt (PRUD'HOMME, D.R.P. 105862; *C.* **1900** I, 493; **1900** II, 264). Mit p-Nitrobenzaldehyd entsteht aus der Farbstoffbase Bisnitrobenzylidenrosanilin $C_{34}H_{27}O_5N_5$. Umwandlung durch Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin in Gegenwart von etwas Benzoësäure vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 49008; *Frdl.* **II**, 48. Ueber Verbindungen des Fuchsins mit sauren Farbstoffen s. SEYEWETZ, *C. r.* **130**, 1770, mit sulfonirten Azofarbstoffen s.: S., *C. r.* **131**, 472. Ueber Fuchsinverbindungen der sauren Farbstoffe mit basischem Chromophor s.: S., *Bl.* [3] **23**, 771. Ueber Trisazofarbstoffe aus diazotirtem Fuchsin und Salicylsäure bezw. o-Kresotinsäure: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 58893; *Frdl.* **III**, 645.

*Hydrocyanrosanilin $C_{20}H_{20}N_3.CN$ (*S. 1091*). Liefert mit p-Nitrobenzaldehyd Trinitrobenzylidenhydrocyanrosanilin (Hptw. Bd. III, S. 16).

*Pentamethylrosanilin $C_{25}H_{31}ON_3$ (*S. 1091—1092*). *$C_{25}H_{31}N_3J_2 + H_2O$ = $(CH_3.NH.C_6H_4)_2CJ.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_3J + H_2O$ (*S. 1091, Z. 1 v. u. bis S. 1092, Z. 2 v. o*). Zerfällt beim Erhitzen mit Holzgeist im Rohre auf 100° in $C_{24}H_{28}N_3J$ und $C_{26}H_{34}N_3J_3$ (HOFMANN, GIRARD, *J.* **1869**, 697; LEFÈVRE, *Bl.* [3] **13**, 251).

S. 1092, Z. 2 v. o. statt: „beim Erwärmen" lies: „bei 120°".

Sulfonsäuren des Rosanilins und der methylirten Rosaniline werden als Farbstoffe — „Säurefuchsin", „Säureviolett" u. s. w. — verwendet; vgl. *Frdl.* **I**, 106—117. Säurefuchsin wird im Gegensatz zu gewöhnlichem Fuchsin nach der Entfärbung durch SO_2 durch Aldehyde nicht violett gefärbt; dagegen wird die entfärbte Lösung durch reinen Alkohol wieder gefärbt (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **17**, 196).

Ueber Benzylrosaniline und deren Sulfonsäuren vgl.: BAYER & Co., D.R.P. 31509; *Frdl.* **I**, 113; DAHL, D.R.P. 37931; *Frdl.* **I**, 116.

2) ***Diphenyl-p-Tolylcarbinol*** $(C_6H_5)_2(C_7H_7)C.OH$. **Tetramethyl-4′,4″-Diamino-4-Methyltriphenylcarbinolsulfonsäure(2)** $C_{24}H_{28}O_4N_2S = C(OH)[C_6H_3(CH_3)(SO_3H)][C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Man condensirt Tetramethyldiaminobenzhydrol (S. 658) mit m-Toluolsulfonsäure und oxydirt (GEIGY & Co., D.R.P. 87176; *Frdl.* **IV**, 213). — Kupferrothes, metallglänzendes Pulver. In Wasser blau löslich.

3) ***Triphenyläthanol*** $(C_6H_5)_2CH.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Bei der Reduction des Benzoats vom Triphenylvinylalkohol (Spl. zu Bd. II, S. 1144) mit Natriumamalgam (GARDEUR, *C.* **1897** II, 661). Bei der Reduction von Triphenylbromäthanon mit Zinkstaub + Eisessig (G.). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 87°. Wird von Brom in Triphenylbromäthylen $(C_6H_5)_2C:CBr.C_6H_5$ übergeführt.

4. *Phenylditolylcarbinole $C_{21}H_{20}O = (C_7H_7)_2(C_6H_5)C.OH$ (*S. 1094*).

2,5-Dichlorphenyl-Bismethylaminotolylcarbinol $C_{23}H_{24}ON_2Cl_2 = [CH_3.NH.C_6H_3(CH_3)]_2(C_6H_3Cl_2).C.OH$. *B.* Durch Condensation von 2,5-Dichlorbenzaldehyd mit Monomethyl-o-Toluidin und Oxydation der so entstehenden Leukobase (GNEHM, BÄNZIGER, *A.* **296**, 83). — Gelbbrauner, käsiger Niederschlag. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Ist die Base des „Firnblaus“.

5. *Alkohole $C_{22}H_{22}O$ (*S. 1094*).

2) ***Tri-m-tolylcarbinol*** $(CH_3.C_6H_4)_3C.OH$. **4,4′,4″-Triamino-3,3′,3″-Trimethyl-Triphenylcarbinol** $C_{22}H_{25}ON_3$. *B.* Durch gemeinschaftliche Oxydation von Diaminodi-m-tolylmethan mit o-Toluidin und dessen Chlorhydrat (Höchster Farbw., D.R.P. 59775; *Frdl.* **III**, 114). — Ist die Base des Neufuchsins (leichter löslich als Fuchsin).

3) ***Tritolylcarbinol*** $(C_7H_7)_3C.OH$. **Aethyläther** $C_{24}H_{26}O = (C_7H_7)_3C.O.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Tritolylchlormethan (GOMBERG, VOEDISCH, *Am. Soc.* **23**, 178). — Schmelzp.: 105°. Löslich in Alkohol.

5a. Alkohol $C_{24}H_{26}O$.

B. Bei der Reduction von Dibenzylidenmenthenon mit Eisessig und Zinkstaub (WALLACH, *A.* **305**, 274). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 72—75°.

J. *Alkohole $C_nH_{2n-24}O$ (*S. 1094*).

*Alkohole $C_{20}H_{16}O$ (*S. 1094*).

***Triphenylvinylalkohol** $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5).OH = (C_6H_5)_2CH.CO.C_6H_5$? (*S. 1094*). Constitution: BILTZ, *B.* **32**, 650). — *B.* Aus Triphenyläthandiol (S. 675) bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln oder der Reduction mit Zink + Essigsäure (GARDEUR, *C.* **1897** II, 660). Aus Triphenyläthylenoxyd (S. 675) durch Umlagerung, z. B. beim öfteren Umkrystallisiren aus Eisessig (G.). Aus Triphenylbromäthylen durch Zersetzung mit Wasser (G.). Durch kurzes Kochen von Phenylbenzoïn mit $SnCl_2$ in Alkohol (BILTZ, *B.* **32**, 656). Bei der Einwirkung von Diphenylacetylchlorid (KLINGEMANN, *A.* **275**, 88), von Trichloracetylchlorid (DELACRE, *Bl.* [3] **13**, 859) oder von Dichloracetylchlorid (COLLET, *Bl.* [3] **15**, 22) auf Benzol + $AlCl_3$. — *Darst.* Zur Lösung von 80 g Trichloracetylchlorid in 800 g Benzol von 30—40° fügt man allmählich 100 g $AlCl_3$ und erwärmt nach und nach auf 70°. Nach 3 Stunden zerlegt man mit Wasser, concentrirt die Benzollösung und giebt etwas Alkohol hinzu. Ausbeute ca. 47 g (BILTZ, *B.* **32**, 654). — Kp: ca. 360° (G.). Kp_{40}: 270—280° (DELACRE). Absorbirt elektrische Wellen im geschmolzenen Zustande stark, nach dem Erstarren nicht mehr. Durch Oxydation mit HNO_3 entsteht Phenylbenzoïn. Giebt beim Erwärmen mit PCl_5 Triphenylchloräthylen, mit PBr_5 Triphenylbromäthanon. Energische Bromirung liefert Tribromphenyltribromäthan, Jodwasserstoff und Phosphor: Triphenyläthan, Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol: Phenylbenzoïnäthyläther (BILTZ, *A.* **296**, 242). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Chlorbenzol im Rohr wird Triphenylmethan erhalten. Reagirt nicht mit Phenylisocyanat.

Triphenylvinylacetat $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(O.CO.CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Triphenylvinylalkohol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B., *A.* **296**, 245). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 104,5—105,5°. Leicht verseifbar.

K. *Alkohole $C_nH_{2n-26}O$ (*S. 1094—1095*).

2. *Alkohole $C_{21}H_{16}O$ (*S. 1095*).

2) ***Triphenylpropinol, Benzophenonphenylacetylen*** $(C_6H_5)_2C(OH).C:C.C_6H_5$. *B.* Durch Zusatz einer ätherischen Lösung von Benzophenon (8,9 g) zu Phenylacetylen-Natrium (aus 5 g Phenylacetylen) (NEF, *A.* **308**, 282). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 82°.

L. *Alkohole $C_nH_{2n-28}O$ (*S. 1095*).

Picylencarbinol $C_{21}H_{14}O = \begin{matrix}\beta\text{-}C_{10}H_6\\ \vdots \\ \beta\text{-}C_{10}H_6\end{matrix}{>}CH.OH$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in ein heisses Gemisch aus 1 Thl. Picylenketon $C_{21}H_{12}O$, 200 Thln. absolutem Alkohol und 5 Thln. conc. Salzsäure (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* **284**, 69). Man fällt durch Wasser. — Blättchen aus Chloroform. Schmelzp.: 230°. Schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol. Die Lösung in warmem Vitriolöl ist blau. — Acetat. Schmelzp.: 159°.

*Alkohole $C_{23}H_{18}O$ (*S. 1095*).

2) ***Oxybenzylbenzylideninden*** $C_{23}H_{18}O$. *B.* Durch allmähliches Zufügen einer Lösung von 0,3 g Natrium in 5 ccm Alkohol zu einem gekühlten Gemisch von 9 g käuflichem (65%igem) Inden und 11 g Benzaldehyd (THIELE, *B.* **33**, 3396; vgl. MARCKWALD, *B.* **28**, 1503). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine grüne, bald missfarbig werdende Lösung. Mit Acetylchlorid entsteht Chlorbenzylbenzylideninden.

3) ***Diphenylnaphtylcarbinol*** $(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C.OH$. Zur Darstellung von Sulfonsäuren $(R_2N.C_6H_4)_2C(OH)C_{10}H_5(SO_3H)_2$ ersetzt man die Aminogruppe in den durch Condensation von alkylirten Diaminobenzhydrolen (S. 658—659) mit Naphtylaminsulfonsäuren erhältlichen Leukoverbindungen durch die Sulfingruppe und oxydirt alsdann (BAYER & Co., D.R.P. 97286; *C.* **1898** II, 567).

M. *Alkohole $C_nH_{2n-30}O$ (*S. 1095*).

I. *Die im Hptw. S. 1095, Z. 25 v. u. als* **Alkohol** *$C_{22}H_{14}O$ aufgeführte Verbindung von Rousseau ist als Anhydrid des Tris-β-oxynaphtylmethans (S. 628) erkannt und daher hier — ebenso wie das Acetat — zu streichen* (FOSSE, *C. r.* **132**, 695).

S. 1095, Z. 9 v. u. statt: „$(C_6H_5)_2CH.C(C_6H_5)_2.OH$" lies: „$(C_6H_5)_3C.CH(C_6H_5).OH$".

N. *Alkohole $C_nH_{2n-34}O$ bis $C_nH_{2n-40}O$ (*S. 1096*).

2. *Alkohole $C_{32}H_{28}O$ (*S. 1096*).

1) **α-**Dypnopinalkohol*** $\begin{matrix}CH_2.C(C_6H_5):CH.C(OH).C_6H_5\\ \vdots \qquad\qquad \vdots\\ CH_2.C(C_6H_5):CH.CH.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 1096*). Schmelzp.: 151° (DELACRE, *Bull. Belg.* [3] **27**, 44).

3) ***β-Isodypnopinalkohol.*** *B.* Bei $3^1/_2$-tägigem Erhitzen auf 130° von 10 g β-Isodypnopinakolin (S. 677) mit 25 g Zinkäthyl (Spl. Bd. I, S. 853) (DELACRE, *Bl.* [3] **15**, 1176). Man giesst in Wasser, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether-Alkohol aus. — Schmelzp.: 164°. Bei der Destillation im Vacuum entstehen Benzaldehyd, Triphenylbenzol (S. 131) u. a.

4) ***α-Homodypnopinalkohol.*** *B.* Beim Erhitzen von α-Homodypnopinakolin (S. 678) mit Zinkäthyl (Spl. Bd. I, S. 853) auf dem Wasserbade (DELACRE, *Bull. Belg.* [3] **32**, 460). — Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Alkohol und schmilzt dann bei 90°; die alkoholfreie Substanz schmilzt bei 128,5°. Beim Erhitzen auf 200° entsteht Benzaldehyd und ein Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ vom Schmelzp.: 98°. Acetylchlorid wirkt zuerst acetylirend, bei längerer Einwirkung entsteht eine Verbindung vom Schmelzp.: 179—180°.

Acetat $C_{34}H_{30}O_2 = C_{32}H_{27}O.C_2H_3O$. Krystalle. Schmelzp.: 152—153° (D.).

XIV. *Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff (*S. 1096—1107*).

A. *Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ (*S. 1096—1099*).

1. *Alkohole $C_8H_{10}O_2$ (*S. 1096—1098*).

1) ***o-Tolylenalkohol, 1,2-Dimethylol-Benzol*** $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ (*S. 1096—1097*). o-Xylylensulfhydrat $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(CH_2.SH)_2$. *B.* Aus o-Xylylenbromid (S. 52) und alkoholischem Kaliumsulfhydrat (Kötz, *B.* **33**, 729). — Krystallinisch. Schmelzp.: 45° bis 46°. Kp_{20}: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Petroleumäther.

Methylenäther, o-Xylylenmethylenmercaptal $C_9H_{10}S_2 = C_6H_4<{CH_2.S \atop CH_2.S}>CH_2$. *B.* Aus o-Xylylensulfhydrat-Natrium und Methylenjodid (Spl. Bd. I, S. 53) (K., *B.* **33**, 730). — Krystallinisch. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol.

2) ***m-Tolylenalkohol, 1,3-Dimethylol-Benzol*** $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ (*S. 1097*). m-Xylylensulfhydrat $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(CH_2.SH)_2$. *B.* Aus m-Xylylendibromid (S. 33) und alkoholischem Kaliumsulfhydrat (Kötz, *B.* **33**, 729). — Dünnflüssiges Oel. Kp_{15}: 157°.

Methylenäther $C_9H_{10}S_2 = C_6H_4<{CH_2.S \atop CH_2.S}>CH_2$. Amorph. Schmelzpunkt: 74—75°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform (K., *B.* **33**, 730).

3) ***p-Tolylenalkohol, 1,4-Dimethylol-Benzol*** $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ (*S. 1097*). p-Xylylensulfhydrat $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(CH_2.SH)_2$. *B.* Aus p-Xylylenbromid (Hptw. Bd. II, S. 65) und alkoholischem Kaliumsulfhydrat (Kötz, *B.* **33**, 730). — Krystallinisch. Schmelzp.: 46—47°. Kp_{12}: 156°.

Methylenäther $C_9H_{10}S_2 = C_6H_4<{CH_2.S \atop CH_2.S}>CH_2$. Amorph. Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in Chloroform (K., *B.* **33**, 730).

4) ***Styrolenalkohol, Phenylglykol, Phenyläthandiol*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.OH$ (*S. 1097—1098*). Diformylderivat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5.CH(O.COH).CH_2.O.COH$. *B.* Aus Phenylglykol (Hptw. Bd. II, S. 1097) und überschüssigem gemischten Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) (Béhal, *A. ch.* [7] **20**, 425). — Oelige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{25}: 164—165°. D^0: 1,2091.

Methylenäther des Phenylglykols $C_9H_{10}O_2 = {C_6H_5.CH.CH_2.O \atop O\text{———}CH_2}$. *B.* Man erhitzt 50 g Phenylglykol mit 300 g Wasser, 125 g Schwefelsäure und 100 g Formaldehyd auf dem Wasserbade (Verley, *C. r.* **128**, 316; *Bl.* [3] **21**, 229; D.R.P. 109176: *C.* **1900** II, 359). — Oel. Kp_{12}: 101°. Kp: 218°. D^0: 1,1334. n_D: 1,519. Ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Riecht charakteristisch jasminartig. Wird durch kochendes, angesäuertes Wasser gespalten, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen (Hesse, Müller, *B.* **32**, 568).

Phenylglykoläthylidenacetal $C_{10}H_{12}O_2 = {C_6H_5.CH\text{——}CH_2 \atop O.CH(CH_3).O}$. *B.* 50 g Phenylglykol, 360 g Wasser, 100 g H_2SO_4 und 40 g Acetaldehyd werden wenige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt (V., *Bl.* [3] **21**, 230; D.R.P. 109176; *C.* **1900** II, 359). — Jasmin- und rosenähnlich riechendes Oel. Kp_{12}: 103°. Kp: 222°. D^0: 1,062.

Phenylglykolisobutylidenacetal $C_{12}H_{16}O_2 = {C_6H_5.CH\text{——}CH_2 \atop O.CH(C_3H_7).O}$. *B.* Aus 350 g H_2O, 100 g H_2SO_4, 50 g Phenylglykol und 35 g Isobutyraldehyd (Spl. Bd. I, S. 480) (V., *Bl.* [3] **21**, 231). — Kp_{15}: 126°. D^{15}: 1,0275.

Phenylglykolisoamylidenacetal $C_{13}H_{18}O_2 = {C_6H_5.CH\text{——}CH_2 \atop O.CH(C_4H_9).O}$. Jasmin- und pfirsichähnlich riechendes Oel. Kp_{28}: 148°. D^{18}: 1,0138 (V., *Bl.* [3] **21**, 231).

S. 1098, Z. 18 v. o. statt: „Bl. [2]“ lies: „Bl. [3]“.

3. *Alkohole $C_{10}H_{14}O_2$ (*S. 1099*).

2) ***p-Bis-α-Oxyäthylbenzol, 1,4-Bisäthylol(1¹,4¹)-Benzol*** $C_6H_4[CH(OH).CH_3]_2$ (*S. 1099*). 1²,4²-Dinitroderivat, p-Phenylen-Bisnitroäthanol $C_{10}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4[CH(OH).CH_2.NO_2]_2$. *B.* Durch Zerlegen des aus Terephtalsäurealdehyd (Hptw. Bd. III,

S. 92) und Nitromethan (Spl. Bd. I, S. 59) in Alkohol mittels methylalkoholischer Kalilauge entstehenden Kaliumsalzes mit Essigsäure (THIELE, *B.* **32**, 1295). — Gelbliches Krystallpulver aus viel Alkohol. Schmelzp.: 163—168°.

3) ***2-Methyl-3-Phenylpropandiol(1,3)*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CH_3).CH_2.OH$. *B.* Aus dem entsprechenden Aldol (Spl. zu Bd. III, S. 90) durch Aluminiumamalgam (HACKHOFER, *M.* **22**, 97). — Kp_{14}: 171°. Kp: 280°. Liefert beim Erhitzen mit H_2SO_4 Benzaldehyd und Methylhydrozimmtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 54).

Diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5.CH(O.CO.CH_3).CH(CH_3).CH_2.O.CO.CH_3$. Kp_{13}: 180—185°. Kp: 287—290° (H., *M.* **22**, 98).

4. *Alkohole $C_{11}H_{16}O_2$ (*S. 1099*).

2) ****Alkohol*** $C_{11}H_{16}O_2$ (*S. 1099*). *Die im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Verbindung von Swoboda und Fossek, M.* ***11****, 390, ist als* ***2,2-Dimethyl-1-Phenyl-Propandiol(1,3)*** $C_6H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.OH$ *erkannt worden* (LIEBEN, *M.* **17**, 69). *B.* Ein Gemenge von Isobutyraldehyd (Spl. Bd. I, S. 480) und Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) im Verhältniss 2:1 Mol.-Gew. wird in Kältemischung tropfenweis mit der berechneten Menge einer 7%igen Lösung von Kali in Alkohol versetzt (REIK, *M.* **18**, 599). — Kp_{14}: 177°. Liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ neben Essig- und Benzoë-Säure Isopropylphenylketon (Hptw. Bd. III, S. 150). Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure lässt den Methylenäther (s. u.) neben Isobutenylbenzol (S. 87) entstehen.

Methylenäther $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C<\substack{CH_2 — — O \\ CH(C_6H_5).O}>CH_2$. *B.* Bei der Einwirkung von heisser, verdünnter Schwefelsäure auf Dimethyl-Phenylpropandiol (R., *M.* **18**, 607). — *Darst.* Durch Erwärmen von 15 g Dimethyl-Phenylpropandiol mit der gleichen Menge Salzsäure (D: 1,19) und 7 g Formaldehyd (40%ig) (R.). — Schmelzp.: 39°. Kp_{15}: 135°.

2,2-Dimethyl-1-o-Nitrophenyl-Propandiol(1,3)(?) $C_{11}H_{15}O_4N = NO_2.C_6H_4.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2OH$(?). *B.* Aus Isobutyraldehyd (Spl. Bd. I, S. 480) und o-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 14) mit alkoholischer Kalilauge (HERZOG, KRUH, *M.* **21**, 1107). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 75°.

B. *Alkohole $C_nH_{2n-8}O_2$ (*S. 1099*).

2. *Alkohole $C_9H_{10}O_2$ (*S. 1099*).

2) ***Hydrindenglykol*** $C_6H_4<\substack{CH(OH) \\ CH_2}>CH(OH)$. *B.* Durch Oxydation von Inden (S. 92) mit verdünnter $KMnO_4$-Lösung unter Eiskühlung (HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32**, 30). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 98—99°. Liefert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure β-Hydrindon (Hptw. Bd. III, S. 160).

Monomethyläther $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4<\substack{CH.O.CH_3 \\ CH_2.CH.OH}$. *B.* Durch ¼-stdg. Kochen von Indenhydroxychlorid (Hptw. Bd. II, S. 170, Z. 13 v. o.) mit einer Auflösung von Natrium in Methylalkohol (H., SCH., *B.* **32**, 30). — Oel. $Kp_{13,5}$: 150—151°. D^{20}: 1,12. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure β-Hydrindon (Hptw. Bd. III, S. 160) und Anhydro-Bis-β-hydrindon (Hptw. Bd. III, S. 256).

2a. Tetrahydronaphtylenglykole, Tetrahydronaphtendiole $C_{10}H_{12}O_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 981 u. Spl. Bd. II, S. 591.*

3. *Dioxyhexahydrobiphenyl, 1-Phenylcyclohexandiol(3,5) (*S. 1099*). *Ergänzungen s. Spl. Bd. II, S. 592.*

4. Onocerin $C_{26}H_{44}O_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 638 u. Spl. dazu.*

5. Alkohol $C_{34}H_{60}O_2$.

Kieselsäureester $Si(O.C_{34}H_{59}O)_4$. *V.* In weissen Federn (DRECHSEL, *C.* **1897** II, 666). Extrahirbar durch Aether. — Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Schmelzpunkt: ca. 52°.

Bα. Alkohole $C_nH_{2n-12}O_2$.

Alkohole $C_{27}H_{42}O_2$.

1) *α-Oxycholestenol*. *B.* Entsteht neben Oxycholestenon (s. u.) und Oxycholestendiol (s. u.) beim Eingiessen der warmen Lösung von 20 g entwässertem Cholesterin (S. 654) in 1—1½ L Eisessig in die warme Lösung von 21 g CrO_3 in 0,5—1 L Eisessig (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **17**, 582). Man giesst das Product nach mehreren Stunden in das mehrfache Volumen verdünnter NaCl-Lösung und schüttelt mit Aether aus. Der nach Verdunsten des mit Kalilauge gewaschenen, ätherischen Auszuges bleibende Rückstand wird mit kaltem Benzol behandelt, wobei Oxycholestendiol zurückbleibt. Die Benzollösung wird verdunstet und der Rückstand in wenig absolutem Alkohol (heiss) gelöst, wobei dann zuerst Oxycholestenon auskrystallisirt. — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Bei der Oxydation entsteht Oxycholestenon.

Acetat $C_{29}H_{44}O_3 = C_{27}H_{41}O_2.C_2H_3O$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 101—102° (M., S., *M.* **17**, 584).

2) *β-Oxycholestenol*. *B.* Das Acetat entsteht neben einem bei 154° schmelzenden Acetat $C_{29}H_{44}O_4$ oder $C_{29}H_{26}O_4$ (s. u.) bei längerem Erwärmen von Cholesterylacetat (S. 654) mit CrO_3 (entsprechend 6 Atomen Sauerstoff) und Eisessig (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **17**, 593). Man trennt die beiden Acetate durch Umkrystallisiren aus Holzgeist von 75%, wobei sich β-Oxycholestenolacetat zuerst ausscheidet. Man verseift das Acetat durch ¼—½-stdg. Kochen der Lösung in Holzgeist mit verdünnter Natriummethylatlösung. — Nadeln aus Holzgeist von 75%. Schmelzp.: 157°. Verbindet sich nicht mit Brom.

Acetat $C_{29}H_{44}O_3 = C_{27}H_{41}O_2.C_2H_3O$. *B.* Siehe β-Oxycholestenol (M., S.). — Täfelchen oder Prismen aus Alkohol von 80%. Schmelzp.: 152—153°. Beim Kochen mit conc. äthylalkoholischer Kalilauge entsteht Oxycholesterylen $C_{27}H_{40}O$ (s. u.).

Oxycholestenon $C_{27}H_{40}O_2$. *B.* Entsteht neben α-Oxycholestenol (s. o.) bei der Oxydation von Cholesterin (S. 654) mit CrO_3 + Eisessig (M., S., *M.* **17**, 584). Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Mol.-Gew. α-Oxycholestenol, gelöst in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. CrO_3 (M., S., *M.* **17**, 587). Aus Oxycholestendiol (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge, Schwefelsäure oder Salzsäure (M., S., *M.* **17**, 591). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert. Die alkoholische Lösung wird bei längerem Erwärmen mit wenig Vitriolöl rosenroth gefärbt und fluorescirt zinnoberroth. Mit Br + CS_2 entsteht eine bei 167—168° schmelzende Verbindung (M., S., *M.* **17**, 588). Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht eine Säure $C_{27}H_{42}O_5$ (s. u.).

Oxycholestenon-Phenylhydrazon $C_{33}H_{46}ON_2 = C_{27}H_{40}(:N.NH.C_6H_5)O$. Flache, goldgelbe Nadeln aus Chloroform + Alkohol. Schmelzp.: 271° unter Zersetzung (M., S., *M.* **17**, 585). Sehr wenig löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist intensiv violettroth gefärbt.

Säure $C_{27}H_{42}O_5$. *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Mol.-Gew. Oxycholestenon mit 2 Mol.-Gew. CrO_3 + Eisessig (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **17**, 589). — Zähflüssig. — $Cu.C_{27}H_{40}O_5$. Dunkelgrüner, voluminöser Niederschlag.

Oxycholestendiol $C_{27}H_{42}O_3$. *B.* Entsteht neben α-Oxycholestenol (s. o.) und Oxycholestenon (s. o.) bei raschem Eintragen von 20 g entwässertem Cholesterin, gelöst in 1,5 L warmem Eisessig, in die warme Lösung von 21 g CrO_3 in 0,5—1 L Eisessig (M., S., *M.* **17**, 581). — Prismen aus heissem, absolutem Alkohol. Schmelzp.: 231°. Leicht löslich in Aether, sehr wenig in Chloroform und CS_2, unlöslich in Kalilauge. Wird durch alkoholische Kalilauge oder Schwefelsäure, Salzsäure in Oxycholestenon übergeführt.

Oxycholesterylen $C_{27}H_{40}O$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von β-Oxycholestenolacetat (s. o.) mit 1 Thl. Kali, gelöst in Alkohol (M., S., *M.* **17**, 596). — Blättchen aus Alkohol von 80%. Schmelzp.: 112°. Mit Br + CS_2 entsteht das Dibromid $C_{27}H_{40}OBr_2$.

Oxycholesterylendibromid $C_{27}H_{40}OBr_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in die Lösung von Oxycholesterylen in CS_2 (M., S., *M.* **17**, 597). — Mikroskopische Nädelchen aus Aceton + Wasser. Zersetzt sich bei 91—92°.

Acetat $C_{29}H_{44}O_4$ (oder $C_{29}H_{46}O_4$). *B.* Siehe oben β-Oxycholestenol (M., S., *M.* **17**, 598). — Nadeln aus Holzgeist von 75%. Schmelzp.: 154°. Beim Verseifen durch verdünntes Natriummethylat entsteht eine Verbindung $C_{27}H_{42}O_3$ (oder $C_{27}H_{44}O_3$), die aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirt und bei 217—218° unter Bräunung schmilzt.

Oxychlorcholesten $C_{27}H_{41}OCl$. *B.* Bei der Oxydation von Cholesterylchlorid (S. 654) mit CrO_3 (entsprechend 6 Atomen Sauerstoff) + Eisessig (M., S., *M.* **17**, 599). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 121—122°. Addirt nicht Brom.

C. *Alkohole $C_nH_{2n-14}O_2$ (*S. 1099—1103*).

1. *Acenaphtylenglykol $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.OH}{CH.OH}$ (*S. 1099—1100*). a) **α-Modification* (*die im Hptw. Bd. II, S. 1099—1100 beschriebene Verbindung*). *Darst.* Entsteht neben der β-Modification bei 1-stdg. Kochen von 1 Thl. Acenaphtylendibromid (Hptw. Bd. II, S. 244) mit 100 Thln. Wasser (Gräbe, Jequier, *A.* **290**, 205). — Beim Aufkochen mit conc. Salzsäure entsteht Acenaphtenon (Hptw. Bd. III, S. 178).

b) ***β-Modification.*** *B.* Siehe oben die α-Modification (G., J., *A.* **290**, 205). — Schmelzp.: 145°. In Wasser und Alkohol viel löslicher als die α-Modification.

2. *Diphenyläthandiole $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$ (*S. 1100—1103*).

1) ****Hydrobenzoïn*** $C_6H_5.\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}.C_6H_5$ (*S. 1100—1101*). *B.* Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn (s. u.) entstehen bei der Elektrolyse von Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) in Kaliumdisulfitlösung (Kauffmann, *B.* **29** Ref., 229). Entsteht aus Benzaldehyd wie aus Benzoïn (Hptw. Bd. III, S. 221) neben Isohydrobenzoïn bei der Einwirkung von Alkohol im Lichte (Ciamician, Silber, *R. A. L.* [5] **10** I, 99). — Schmelzpunkt: 138—139°.

Dinitrat $C_{14}H_{12}O_6N_2 = C_6H_5.CH(O.NO_2).CH(O.NO_2).C_6H_5$. *B.* Aus Stilbendibromid (S. 113) beim Kochen mit $AgNO_3$ in Eisessig (Walther, Wetzlich, *J. pr.* [2] **61**, 173). — Mikrokrystallinisches Pulver aus wenig Eisessig. Schmelzp.: 132°.

S. 1100, Z. 2 v. u. statt: „$C_{16}H_{16}O_2$" lies: „$C_{16}H_{16}O_3$".

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = [C_6H_5.CH(O.CO.CH_3).]_2$ (*S. 1101*). *B.* Aus Stilbendibromid und Silberacetat (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 174).

2) **Isohydrobenzoïn, Racemisches Diphenyläthandiol* $C_6H_5.\overset{OH}{\underset{H}{C}}\ \ \overset{H}{\underset{OH}{C}}.C_6H_5 +$ $C_6H_5.\overset{H}{\underset{OH}{C}}\ \ \overset{OH}{\underset{H}{C}}.C_6H_5$ (*S. 1101*). *B.* Entsteht neben andern Körpern aus Diphenyläthylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 978) und salpetriger Säure (Feist, Arnstein, *B.* **28**, 3181). Entsteht neben geringen Mengen Diphenylacetaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 64) und vielleicht auch Hydrobenzoïn beim Diazotiren von Isodiphenyloxäthylamin, wie auch von Diphenyloxäthylamin (S. 659—660, 662) (Erlenmeyer jun., *A.* **307**, 129, 136). Siehe auch oben Hydrobenzoïn (Ciamician, Silber, *R. A. L.* [5] **10** I, 99). — Schmelzp.: 121°. Lässt sich mittels Krystallisation aus Aether in zwei optisch active Formen trennen (E. jun., *B.* **30**, 1531).

3. *Alkohole $C_{16}H_{18}O_2$ (*S. 1103*).

1) **Acetophenonpinakon, 2,3-Diphenylbutandiol(2,3)* $(CH_3)(C_6H_5)C(OH).(HO)C(C_6H_5)(CH_3)$ (*S. 1103*). *B.* Bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf alkoholische Acetophenonlösungen (Hptw. Bd. III, S. 118), neben Acetaldehyd (Ciamician, Silber, *B.* **33**, 2912). — Schmelzp.: 122°.

2, 3 - Bis - o - aminophenylbutandiol(2, 3), o - Diaminoacetophenonpinakon $C_{16}H_{20}O_2N_2 = [(NH_2.C_6H_4)(OH)(CH_3)C—]_2$. *B.* Bei der Reduction von o-Aminoacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 123) mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung (Kippenberg, *B.* **30**, 1130). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 169—170°.

2) ***1,4-Diphenylbutandiol(1,4), ωω'-Diphenyl-Tetramethylenglykol*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen während 1½ Stunde unter Umschütteln von 100 g Natriumamalgam von 2½% in die Lösung von 2 g Bromdiphenacyl (Hptw. Bd. III, S. 298) in 50 g Alkohol von 70% (Fritz, *B.* **28**, 3034). Bei der Reduction von Diphenacyl (Hptw. Bd. III, S. 297) mit Natriumamalgam + Alkohol (F.). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 93—94°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether.

S. 1103, Z. 18 v. o. statt: „Propylphenonpinakon" lies: „Propylphenylpinakon".

Cα. Alkohole $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Stilbendiol $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.C(OH):C(OH).C_6H_5$. *B.* Entsteht in Form der beiden stereoisomeren Diacetate (s. u.) durch Reduction des Benzils (Hptw. Bd. III, S. 280) mittels Zinkstaubs und Acetanhydrid bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure (THIELE, *A.* **306**, 142). Das *β*-Diacetat entsteht neben Benzil bei Einwirkung von Acetanhydrid auf in absolutem Aether suspendirtes „Benzilnatrium" (Spl. zu Bd. III, S. 281) (NEF, *A.* **308**, 289).

Diacetat $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5.C(O.C_2H_3O):C(O.C_2H_3O).C_6H_5$. *B.* S. oben.

α-Stilbendioldiacetat. Weisse Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Schwer löslich in Benzol, Aethyl- und Methyl-Alkohol.

β-Stilbendioldiacetat. Weisse Krusten oder feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110° (T.). Farblose Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 118° (N.). Monoklin (BOWMANN, *Z. Kr.* **31**, 388). Schwer löslich in Benzol + Ligroïn. In Benzol, Aethyl- und Methyl-Alkohol leichter löslich als das *α*-Diacetat.

Beide Diacetate werden von sodaalkalischer Permanganatlösung leicht angegriffen, dagegen reagiren sie träge mit Brom. Die Umwandlung des niedrig schmelzenden *β*-Diacetates in das höher schmelzende *α*-Diacetat gelingt nur zum geringen Theil. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge liefern beide Diacetate Benzoïn (Hptw. Bd. III, S. 221) (THIELE, *A.* **306**, 143).

2. 1,2-Diphenylcyclopentandiol(1,2) $C_{17}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C(OH) & C(OH).C_6H_5 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Man schichtet die ätherische Lösung von *αγ*-Dibenzoylpropan (Hptw. Bd. III, S. 299) auf Wasser und versetzt mit kleinen Stückchen Natrium (KUHN, *A.* **302**, 222). — Hellgelbes Oel, das bei weiterer Reduction 1,2-Diphenylcyclopentan (S. 120) liefert.

D. *Alkohole $C_nH_{2n-18}O_2$ bis $C_nH_{2n-24}O_2$ (*S. 1103*).

Vor 1. Hydrocinnamoïn $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CH.C_6H_5$. *B.* Durch 2—2½-stdg. Kochen von Zimmtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 58) mit verkupfertem Zinkstaub in 33%igem Alkohol (THIELE, *B.* **32**, 1296). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 153—154°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Kochen mit PbO_2 und Wasser Zimmtaldehyd und Zimmtsäure (Hptw. Bd. II, S. 1404).

Diacetylderivat $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_5.CH:CH.CH(O.CO.CH_3).CH(O.CO.CH_3).CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Hydrocinnamoïn und Acetylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung (T., *B.* **32**, 1296). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in Eisessig und Alkohol.

***Alkohole** $C_{20}H_{18}O_2$ (*S. 1103*).

S. 1103, Z. 6 v. u. statt: „133" lies: „143".

2) ***Triphenyläthandiol (Triphenylglykol)*** $(C_6H_5)_2C(OH).CH(OH).C_6H_5$. *B.* Bei der Reduction von Triphenyläthanolon (Hptw. Bd. III, S. 258) mit Natriumamalgam + Alkohol (GARDEUR, *C.* **1897** II, 662). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 164°. Giebt, mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, Triphenylvinylalkohol (S. 669); desgleichen bei der Reduction mit Zink + Essigsäure. Erhält man Triphenyläthandiol längere Zeit im geschmolzenen Zustand oder digerirt man es mit alkoholischer Kalilauge + Natriumacetat, so entstehen Benzaldehyd und Benzhydrol (S. 656), bei der trockenen Destillation überdies noch Benzhydroläther (S. 657).

Diacetylderivat $C_{24}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C(O.CO.CH_3).CH(O.CO.CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Triphenyläthandiol und Acetylchlorid (G., *C.* **1897** II, 662). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 214°.

Triphenyläthylenoxyd $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2C\diagdown_{O}\diagup CH.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf in Benzol gelöstes Triphenyläthandiol (G., *C.* **1897** II, 662). — Briefcouvertähnliche Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 105°. Ist in alkalischer Lösung beständig, wird aber in saurer Lösung oder beim öfteren Umkrystallisiren aus Eisessig in Triphenylvinylalkohol (S. 669) umgelagert.

S. 1103, Z. 3 v. u. statt: $„\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH.CO.C_6H_5 \end{matrix}"$ *lies:* $„\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH.CO.C_6H_5 \end{matrix}"$.

3. Dioxydibenzylmesitylen, Bisphenylmethylolbenzol $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H(CH_3)_3[CH(OH).C_6H_5]_2$. *B.* Durch Reduction von Dibenzoylmesitylen (Hptw. Bd. III, S. 307) mit Zink und alkoholischer Kalilauge (MILLS, EASTERFIELD, *P. Ch. S.* Nr. **203**. — Oel. Kp_{50}: 326—330°.

4. 1,2,4-Triphenylcyclopentandiol(1,2) $C_{23}H_{22}O_2 = C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH_2.C(OH).C_6H_5\\ \vdots \\ CH_2.C(OH).C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt Benzaldiacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 307) 5—6 Stunden mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad und giesst die filtrirte Lösung in Wasser (NEWMANN, *A.* **302**, 236). — Asbestglänzende Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Benzol und Petroleumäther, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in alkoholischer Lösung oder mit entwässerter Oxalsäure entsteht das Triphenylcyclopentadiën (S. 131).

E. *Alkohole $C_nH_{2n-30}O_2$ (*S. 1104—1106*).

2. *Benzpinakon $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ (*S. 1105—1106*). *B.* Neben Acetaldehyd, bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine alkoholische Benzophenonlösung (Hptw. Bd. III, S. 178) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **33**, 2912). — Schmelzp.: 185—187°.

E*a*. Alkohole $C_nH_{2n-32}O_2$.

Alkohole $C_{29}H_{26}O_2$.

1) ***1,2,3,4-Tetraphenylcyclopentandiol(2,3)*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CH_2.CH.C_6H_5\\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_5.C(OH)-C(OH).C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt 1,3-Dibenzoyl-1,3-Diphenylpropan (Spl. zu Bd. III, S. 311) 12 Stunden mit Eisessig und Zinkstaub, filtrirt und versetzt mit Wasser (CARPENTER, *A.* **302**, 225). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 138°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit Eosinfärbung und Fluorescenz.

2) ***Allo-1,2,3,4-Tetraphenylcyclopentandiol(2,3).*** (Wahrscheinlich stereomer mit der sub Nr. 1 aufgeführten Verbindung.) *B.* Bei der Reduction von 1,3-Dibenzoyl-1,3-Diphenylpropan (Spl. zu Bd. III, S. 311) mit 8 Thln. Natriumamalgam in siedender alkoholischer Lösung (neben dem Isomeren vom Schmelzp.: 138°, s. o.) (CARPENTER, *A.* **302**, 226). — Nädelchen. Schmelzp.: 239—240°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether und Benzol. Löst sich in conc. Schwefelsäure langsam mit gelber Farbe; allmählich tritt Eosinfärbung und Fluorescenz hervor.

2. Verbindung $C_{30}H_{28}O_2 = \begin{matrix}C_6H_5.CH.CH_2.C(OH).C_6H_5\\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ C_6H_5.CH.CH_2.C(OH).C_6H_5\end{matrix}$? *B.* Bei der Reduction von Benzylidenacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 246) neben 1,3-Diphenylpropylalkohol (S. 662) (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 326). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 210—211°. Leicht löslich in Aether, heissem Xylol und Amylalkohol, unlöslich in Benzol. Liefert durch Reduction mit HJ + P in Eisessig eine bei 175—182° schmelzende Verbindung $C_{23}H_{28}O$.

F. *Alkohole $C_nH_{2n-34}O_2$ (*S. 1106*).

Dibiphenylenäthandiol $C_{26}H_{18}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}>C(OH).C(OH)<\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}$.

Diacetat $C_{30}H_{22}O_4 = C_{26}H_{16}(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Aus meso-Dibromdibiphenylenäthan (S. 134) und Silberacetat, in Gegenwart von Benzol (GRÄBE, STINDT, *A.* **291**, 5). Entsteht neben Dibiphenylenäthen (S. 134) und Tetraphenylenpinakolin (Spl. zu Bd. III, S. 266) aus Fluorenon (Hptw. Bd. III, S. 240) mit Zinkstaub und Acetylchlorid + Aether (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2156). — Blättchen aus Benzol + Alkohol. Schmilzt gegen 270° unter Gasentwickelung. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Fluorenon und Fluorenalkohol (S. 663). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 70% auf 100° entsteht Tetraphenylenpinakolin.

G. *Alkohole $C_nH_{2n-36}O_2$ bis $C_nH_{2n-42}O_2$ (*S. 1107*).

Vor I. Tetraphenylcyclohexadiëndiol, Tetraphenyldioxydihydrobenzol $C_{30}H_{24}O_2$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5.C:CH.C(OH).C_6H_5 \\ C_6H_5.C:CH.C(OH).C_6H_5 \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} C_6H_5.C \quad CH \quad C.C_6H_5 \\ C_6H_5.C(OH).C(OH)(C_6H_5).CH \end{array}$$

B. Bei der Reduction des Dibenzoyldiphenylbutadiëns (Spl. zu Bd. III, S. 313) mit Eisessig und Zinkstaub (Lehmann, *A.* **302**, 205). — Monokline Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 170—171°. Spaltet leicht Wasser ab unter Bildung der Verbindung $C_{30}H_{22}O$.

Verbindung $C_{30}H_{22}O$. *B.* Aus Tetraphenyldioxydihydrobenzol durch Kochen mit Alkohol und rauchender Salzsäure, durch Uebergiessen mit Phosphoroxychlorid, Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. s. w. (L., *A.* **302**, 207). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 180—181°. Leicht löslich in Benzol, löslich in 180 Thln. siedendem Alkohol.

Kaliumsalz $C_{30}H_{23}O_2K$ entsteht aus der Verbindung $C_{30}H_{22}O$ beim Kochen mit verdünnter Kalilauge. Rothe Nadeln, die sich beim Trocknen, sowie mit Wasser und Säuren zersetzen.

I. *Alkohole $C_{32}H_{28}O_2$ (*S. 1107*).

1) ***Dypnopinakon*** $\begin{array}{l} CH_2.C(C_6H_5):CH.C(OH).C_6H_5 \\ CH_2.C(C_6H_5):CH.C(OH).C_6H_5 \end{array}$ (*S. 1107*). *B.* Aus Dypnon (Hptw. Bd. III, S. 249) durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder mit KCN (Delacre, *C.* **1900** II, 255; Gesché, *C.* **1900** II, 256). — Nadeln aus Aether oder Alkohol. Schmelzp.: 161°. Liefert durch Destillation bei 20 mm fast reines Dypnon. Geht durch Lösung in Eisessig in α-Dypnopinakolin (Hptw. Bd. II, S. 1107) über. Wandelt sich bei mehrtägigem Kochen mit alkoholischem Kali in α-Isodypnopinakolin (s. u.) und dann in den Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ (S. 131) um. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge ($^1/_{10000}$ Alkali) findet theilweise Umlagerung in α-Homodypnopinakon (S. 678) statt (D., *Bull. Belg.* [3] **32**, 448).

Isodypnopinakoline $C_{32}H_{26}O$. ***α-Isodypnopinakolin.*** *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 20 g Dypnopinakon (s. o.) mit 200 g Alkohol von 96% und 2 g reinem Kali (Delacre, *Bull. Belg.* [3] **29**, 855). Man fällt nach eintägigem Stehen durch Wasser. Aus Dypnon (Hptw. Bd. III, S. 249) und alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (Gesché, *C.* **1900** II, 256). — Tafeln aus Alkohol. Krystallisirt aus Essigsäure rhombisch-hemimorph (Cesaro, *Z. Kr.* **28**, 107). Schmelzp.: 130—131° (D.); 131,5—132° (G.). Unlöslich in kaltem Alkohol. Wandelt sich in alkoholischer oder essigsaurer Lösung an der Sonne in β-Isodypnopinakolin (s. u.) um. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ (S. 131), beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 210° aber der Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$ (S. 130). Bei der Destillation von α-Isodypnopinakolin im Vacuum entstehen Triphenylbenzol (S. 131) und ein Körper $C_{32}H_{24}O_2$ [Monoklin (C.). Schmelzp.: 163—164°; siedet oberhalb 430° unzersetzt]. Wandelt sich beim Stehen der alkoholischen Lösung am Licht in β- und γ-Isodypnopinakolin um. Beim Erhitzen mit einem Gemisch aus conc. Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 100° werden zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{32}H_{24}$ (Isodypnakolene, S. 135) gebildet. HNO_3 erzeugt in essigsaurer Lösung Dehydroisodypnopinakolin (S. 678).

β-Isodypnopinakolin. *B.* Man löst 50 g α-Isodypnopinakolin (s. o.) in 11 kg heissem Alkohol von 95% und stellt die Lösung 2—3 Wochen lang in die Sonne (Delacre, *Bull. Belg.* [3] **32**, 95). Es scheidet sich β-Isodypnopinakolin aus. Aus dem Filtrat wird durch Wasser γ-Isodypnopinakolin (s. u.) gefällt. γ-Isodypnopinakolin in Alkohol gelöst, wandelt sich an der Sonne in das β-Derivat um. — Nadeln. Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Alkohol und wenig Kali in das δ-, bei mehr Kali in das ε-Derivat (s. u.) über. Zinkäthyl erzeugt β-Isodypnopinalkohol (S. 670).

γ-Isodypnopinakolin. *B.* Siehe oben β-Isodypnopinakolin (D.). — Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 179—180°. Geht, in Alkohol gelöst, an der Sonne in das β-Derivat über. Bei 8-stdg. Kochen mit Kalilauge von 1% geht es in das ε-Derivat (s. u.) über.

δ-Isodypnopinakolin. *B.* Man kocht 8 Stunden auf dem Wasserbade 1 g β-Isodypnopinakolin (s. o.) mit 100 g Alkohol und 10 Tropfen Normalkalilauge, lässt erkalten, giebt 5 Tropfen Eisessig hinzu und lässt einige Tage stehen (D.). — Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 169—170°.

ε-Isodypnopinakolin. *B.* Man kocht 6 Stunden 3 g β-Isodypnopinakolin (s. o.) mit 300 g Alkohol und 3 g KOH, säuert nach dem Erkalten mit HCl an und fällt durch Wasser (D.). Bei 7-stdg. Kochen von γ-Isodypnopinakolin (s. o.) mit Kalilauge von 1% (D.). — Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 139,5°. Liefert mit Acetylchlorid ein Monoacetyl-

derivat (Schmelzp.: 178°) und ein Diacetylderivat $C_{32}H_{24}O(C_2H_3O)_2$ (gelbe Nadeln, Schmelzp.: 178°).

Dehydroisodypnopinakolin $C_{32}H_{24}O$. *B.* Man tröpfelt 7 g rauchende Salpetersäure in die abgekühlte Lösung von 10 g α-Isodypnopinakolin (S. 677) in 400 g Eisessig, lässt 1 Tag stehen, erhitzt darauf 1 Tag auf dem Wasserbade und fällt durch Wasser (Delacre). — Krystalle. Schmelzp.: 174°.

2) ***α-Homodypnopinakon.*** *B.* Beim Erwärmen von Dypnopinakon (S. 677) mit alkoholischer Kalilauge ($^1/_{10000}$ Alkali) auf dem Wasserbade (Delacre, *Bull. Belg.* [3] **32**, 449). — Schwach gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 128°. Kann aus Essigsäureanhydrid unverändert umkrystallisirt werden. Bei der Destillation entsteht Triphenylbenzol (S. 131) und eine Verbindung vom Schmelzp.: 263—265°. PCl_3 erzeugt α-Homodypnopinakolin (s. u.). Alkoholisches Kali (1:5000) regenerirt Dypnopinakon, welches leicht weiter verändert wird zu α-Isodypnopinakolin (S. 677). Essig-Salzsäure erzeugt: Isodypnopinakolen (S. 135), Dypnopinakolen (Hptw. Bd. II, S. 305), α-Homodypnopinakolin und Derivate des Pseudopinakolins. Bei langem Kochen mit Essigsäure wird α-Homodypnopinakolin gebildet. Bei 10-tägigem Sieden der 3,5%igen Lösung von α-Homodypnopinakon in Alkohol wird β-Homodypnopinakon (s. u.) gebildet.

α-Homodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von α-Homodypnopinakon (s. o.) mit Eisessig (Delacre, *Bull. Belg.* [3] **32**, 457). — Schmelzp.: 168°. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht α- und wahrscheinlich auch β-Isodypnopinakolin (S. 677). Essig-Salzsäure erzeugt Isodypnopinakolen (S. 135). Zinkäthyl erzeugt α-Homodypnopinalkohol (S. 670) und bei verstärkter Einwirkung Triphenylbenzol (S. 131).

3) ***β-Homodypnopinakon.*** *B.* Entsteht bei 10-tägigem Sieden einer 3.5%igen Lösung von α-Homodypnopinakon (s. o.) in Alkohol (Delacre, *Bull. Belg.* [3] **32**, 465). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 172°. Zeigt dieselben Reactionen wie α-Homodypnopinakon. Ein entsprechendes Pinakolin wurde nicht erhalten; Acetylchlorid erzeugt α-Homodypnopinakolin (s. o.). Alkoholische Kalilauge erzeugt β-Isodypnopinakolin (S. 677).

4) ***γ-Homodypnopinakon.*** *B.* Wird aus den alkoholischen Mutterlaugen der α-Verbindung (s. o.) neben γ-Dypnopinakolin (Hptw. Bd. II, S. 1107) durch Krystallisation aus Eisessig erhalten (Delacre, *C.* **1900** II, 255). — Glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 205°. Bleibt bei längerem Erwärmen mit Eisessig unverändert. Siedendes Acetylchlorid giebt ein Gemenge von Warzen und seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp.: 146°.

H. Alkohol $C_nH_{2n-52}O_2$.

Bis-Phenylanthranol $C_{40}H_{28}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{C(OH)}>C_6H_4 \quad C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{C(OH)}>C_6H_4$.

Oktomethyltetraamino-Bisphenylanthranol $C_{48}H_{48}O_2N_4 =$
$(CH_3)_2N.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4.N(CH_3)_2]}{C(OH)}>C_6H_4 \quad C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4.N(CH_3)_2]}{C(OH)}>C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Zu einer abgekühlten Lösung von 1 Thl. Dimethylanilinphtalin (Hptw. Bd. II, S. 1481) giebt man allmählich unter Kühlung eine Lösung von 1 Thl. $POCl_3$ im fünffachen Volumen Dimethylanilin, schüttelt das Reactionsproduct mit Sodalösung und bläst das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf ab (Haller, Guyot, *Bl.* [3] **25**, 319). — Blättchen (aus Toluol mit 1 Mol. $C_6H_5.CH_3$ krystallisirend, das bei 130° entweicht. Schmelzp.: gegen 275°. Wird beim Erhitzen auf etwa 200° stark phosphorescirend, wobei theilweise Oxydation zum entsprechenden Oxanthranol (Spl. zu Bd. III, S. 260) eintritt.

XV. *Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff (*S. 1107—1108*).

A. *Alkohole $C_nH_{2n-6}O_3$ (*S. 1107—1108*).

4. 4-Phenylbutantriol(1,2,4) $C_{10}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus 14 g Allylphenylcarbinol (Hptw. Bd. II, S. 1071) und 10 g $KMnO_4$, gelöst in 1 L Wasser (Fournier, *Bl.* [3] **13**, 124). — Syrup. Zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum.

Triacetat $C_{16}H_{20}O_6 = C_{10}H_{11}O_3(C_2H_3O)_3$. Dickflüssig. Kp_{20}: 221—222° (F.).

5. 4-Phenylpentantriol(1,2,4) $C_{11}H_{16}O_3 = C_6H_5.C(CH_3)(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Durch Oxydation des Allylmethylphenylcarbinols (S. 652) mit einer 1%igen wässerigen Lösung von $KMnO_4$ (auf 1 Mol. Carbinol 1 Atom Sauerstoff) (ARBUSOW, *Ж.* **33**, 42; *C.* **1901** I, 998). — In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Syrup. Beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Gemisch des Tri- und Di-Acetylesters mit einer Beimengung des Diacetylesters eines ungesättigten Glykols.

6. 4-Phenylhexantriol(1,2,4) $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_5.C(C_2H_5)(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus Allyläthylphenylcarbinol (S. 652) durch verdünntes Permanganat (BOGORODSKY, LJUBARSKY, *J. pr.* [2] **57**, 46). — Dicker Syrup. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Acetylirung entsteht neben dem Triacetat das Diacetat eines ungesättigten Glykols.

B. Alkohol $C_nH_{2n-12}O_3$.

Oxycholestendiol $C_{27}H_{42}O_3$ *s. S. 673.*

C. Alkohol $C_nH_{2n-30}O_3$.

Tetraphenylbutantriol $C_{28}H_{26}O_3 = C_6H_5.CH(OH).C(OH)(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(OH).C_6H_5$ (?). *B.* Durch elektrolytische Reduction von Benzil (Hptw. Bd. III, S. 280) in alkoholischer Natronlauge neben Benzoïnpinakon (s. u.) (KAUFFMANN, *C.* **1898** I, 1232). — Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 175°. Bildet ein Monoacetylderivat (Schmelzp.: 198°).

XVI. *Alkohole mit vier Atomen Sauerstoff (*S. 1108*).

Benzoïnpinakon (Tetraphenylerythrit) $C_{28}H_{26}O_4 = C_6H_5.CH(OH).C(OH)(C_6H_5).C(OH)(C_6H_5).CH(OH)(C_6H_5)$. *B.* Entsteht durch elektrolytische Reduction von Benzil (Hptw. Bd. III, S. 280) oder Benzoïn (Hptw. Bd. III, S. 221) in alkoholischer Natronlauge (KAUFFMANN, *C.* **1898** I, 1232). — Nadeln. Schmilzt bei ca. 235° unter Zersetzung in Benzoïn und Hydrobenzoïn (S. 674). Bildet ein Diacetylderivat (Weisse Blättchen. Schmelzp.: 198°).

XVII. *Phenolalkohole mit zwei Atomen Sauerstoff (*S. 1108—1112*).

Phenolalkohole der o- und p-Reihe liefern bei Einwirkung von Brom alkaliunlösliche Bromverbindungen, welche der Gruppe der „Pseudophenole" angehören (vgl. S. 367—368) (AUWERS, *B.* **30**, 753). Solche Producte entstehen auch unter gewissen Bedingungen durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Phenolalkohole oder deren Alkoholäther, welche mindestens ein Halogenatom im Kern enthalten (A., *A.* **301**, 205, 214).

A. *Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ (*S. 1108—1111*).

1. *Phenolalkohole $C_7H_8O_2 = HO.C_6H_4.CH_2.OH$ (*S. 1108—1110*).

1) ****o*-Oxybenzylalkohol, Saligenin*** (*S. 1108—1109*). *B.* {. . . . Phenol . . . . Formaldehyd . . . . (MANASSE, ... LEDERER, ...} D.R.P. 85588; *Frdl.* **IV**, 95). — Molekulare Verbrennungswärme: 845,4 Cal. bei constantem Volumen (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] **7**, 30). Giebt in alkoholischer Lösung mit Brom Tribromphenol (S. 373), in wässeriger, alkalischer Lösung daneben auch Tribromsaligenin (S. 681) (VISSER, *Ar.* **235**, 551). In wässeriger Lösung erzeugt Brom bei gewöhnlicher Temperatur Substitutionsproducte, bei mässig erhöhter Temperatur ein Gemisch von Tribromphenol, Tribromphenolbrom (S. 374) und Bromanil (Hptw. Bd. III, S. 337); Brom in organischen Lösungsmitteln liefert bei gewöhnlicher Temperatur 1^1,5-Dibromkresol(2) und 1^1,3,5-Tribromkresol(2) (S. 424) (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 131). Wird durch Jod und Quecksilberoxyd in wässerig-alkoholischer Lösung in ein Gemenge von Monojod- und Dijod-Saligenin (S. 681) verwandelt (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 204). Lässt sich mit Gerbstoffen zu Gerbsäureoxybenzylestern kondensiren (SELL

& Co., D.R.P. 111963; *C.* **1900** II, 650). Beim Erhitzen mit o- oder p-Phenylendiamin entstehen o-Oxybenzylphenylendiamine (Hptw. Bd. IV, S. 556, 586). Antiseptische Wirkung: COHN, *C.* **1898** I, 397. — Kaliumsalz $K.C_7H_7O_2 + 3H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 556).

*Methyläther $C_8H_{10}O_2$ (*S. 1109*). a) ***o-Methoxybenzylalkohol*** $CH_3.O.C_6H_4.CH_2.OH$ (*S. 1109*). *Darst.* Durch 3-tägiges Stehenlassen einer Lösung von 124 Thln. Saligenin in der berechneten Menge ca. 12%iger methylalkoholischer Kalilauge mit 160 bis 170 Thln. Methyljodid (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 165). — Kp: 248—250° (PSCH., W.). Kp_{250}: 180°. D^4_4: 1,0585. D^{15}_{15}: 1,0495. D^{25}_{25}: 1,0427. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,83 bei 15,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1242).

b) ***Methyl-o-Oxybenzyläther*** $HO.C_6H_4.CH_2.O.CH_3$. *B.* o-Aminobenzyl-Methyläther wird in schwefelsaurer Lösung diazotirt und die Diazolösung in eine conc. Lösung der fünf- bis sechsfachen Menge Na_2SO_4, durch die ein Dampfstrom geleitet wird, getropft (THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 110). — Dünnflüssiges, nach Guajakol riechendes Oel, das, bei gewöhnlichem Drucke destillirt, unter Abspaltung von Methylalkohol verharzt. Kp_{40}: 128—130°. Giebt mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung Rothfärbung, in wässeriger Lösung blauviolette Farbenreaction.

Dimethyläther, Saligenindimethyläther (Methyl-o-Methoxybenzyläther) $C_9H_{12}O_2 = CH_3.O.C_6H_4.CH_2.O.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Saligenin mit der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge und 2½ Mol.-Gew. CH_3J (P., W., B.). — Oel. Kp: 229—230° (corr.).

*Aethyl-o-Oxybenzyläther $C_9H_{12}O_2 = HO.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_5$ (*S. 1109*). *B.* Analog dem Methyläther (s. o.) (THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 113). — Leichtflüssiges Oel. Verharzt bei der Destillation unter Atmosphärendruck unter Abspaltung von Aethylalkohol. Kp_{20}: 111—113°. Schwerer als H_2O. Giebt mit $FeCl_3$ keine deutliche Farbenreaction.

Aethyl-o-Methoxybenzyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von o-Methoxybenzylchlorid mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (P., W., B., *B.* **33**, 167). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{754}: 230—232° (corr.).

*Saliretin $C_{14}H_{14}O_3 = HO.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_4.CH_2.OH$ (*S. 1109*). Das aus {Salicin beim Erhitzen mit verdünnten Säuren} entstehende „Saliretin" ist nicht ausschliesslich ein Verharzungsproduct des Saligenins, sondern enthält ausserdem „Saligeninglykose" (eine Verbindung von Saligenin mit Traubenzucker) (VOSWINKEL, *C.* **1900** I, 771).

*Chlorsaligenin, 2-Oxy-5-Chlorbenzylalkohol $C_7H_7O_2Cl = (HO)^2C_6H_3Cl^5(CH_2.OH)^1$ (*S. 1109*). *B.* Durch Reduction von 5-Chlorsalicylaldehyd (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 566). — Schmelzp.: 89° (R.); 93° (VISSER, *Ar.* **235**, 547). Molekulare Verbrennungswärme (constanter Druck): 801 Cal. (R.). Giebt bei der Oxydation 5-Chlorsalicylaldehyd und 5-Chlorsalicylsäure (V., *Ar.* **235**, 547).

Bromsaligenin, 2-Oxy-5-Brombenzylalkohol $C_7H_7O_2Br = OH.C_6H_3Br.CH_2.OH$. *B.* Durch Spaltung von Bromsalicin mit Emulsin (VISSER, *Ar.* **235**, 551). Neben etwas Dibromsaligenin (s. u.) aus Saligenin (10 g in 0,5 L Wasser) und Brom (13 g in 2 L Wasser) bei niedriger Temperatur (Wasserkühlung) (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 138). Durch Kochen des 1¹,5-Dibromkresol(2) mit Aceton und Wasser (A., B.). — Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 107—109° (A., B.); 113° (V.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester und heissem Wasser, etwas schwerer in Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn, mässig in kaltem Wasser. Giebt mit $FeCl_3$ blaue Färbung.

2-Oxy-5-Brombenzylacetat $C_9H_9O_3Br_2 = HO.C_6H_3Br.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Durch Kochen (1—2 Minuten) der essigsauren Lösung des 1¹,5-Dibromkresol(2) mit Natriumacetat (A., B., *A.* **302**, 146). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 100—101°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und in verdünntem, wässerigem Alkali.

Acetyldibromsaliretin $C_{16}H_{14}O_4Br_2 = C_{14}H_{11}Br_2(C_2H_3O)O_3$. *B.* Aus Acetylchlorid und Bromsaligenin (VISSER, *Ar.* **235**, 553). — Schmelzp.: 95°.

3,5-Dibromsaligenin, 2-Oxy-3,5-Dibrombenzylalkohol $C_7H_6O_2Br_2 = HO.C_6H_2Br_2.CH_2.OH$. *B.* Aus Saligenin (1 Mol.-Gew. kalte, wässerige Lösung) und Brom (2 Mol.-Gew. als Bromwasser) (A., B., *A.* **302**, 139). Aus 1¹,3,5-Tribromkresol(2) durch Kochen mit Aceton und Wasser (A., B.). — Nadeln aus Ligroïn-Benzol. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violettblau gefärbt.

1¹-Methyläther $C_8H_8O_2Br_2 = HO.C_6H_2Br_2.CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus 1¹,3,5-Tribromkresol(2) mittels siedenden Methylalkohols (A., B., *A.* **302**, 148). — Schwach gelbliches Oel. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser in Petroleumäther.

1¹-Acetylderivat $C_9H_8O_3Br_2 = HO.C_6H_2Br_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus 1¹,3,5-Tribromkresol(2) und Natriumacetat in essigsaurer Lösung (A., B., *A.* **302**, 151). — Krystalle

aus Alkohol. Schmelzp.: 110—112°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, sonst meist leicht löslich.

Diacetylderivat $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = C_2H_3O.O.C_6H_2Br_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus 2-Acetoxy-3.5-Dibrombenzylbromid und Silberacetat in Benzollösung (A., B., *A.* **302**, 150). Aus der 1[1]-Monacetylverbindung des Dibromsaligenins (s. o.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., B.). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 70—71°. Im Allgemeinen leicht löslich.

Tribromsaligenin $C_7H_5O_2Br_3 = OH.C_6HBr_3.CH_2.OH$. *B.* Durch Behandlung von Saligenin mit Brom in wässerig-alkalischer Lösung (V., *Ar.* **235**, 552). — Schmelzpunkt: 91°.

5-Jodsaligenin $C_7H_7O_2J = OH.C_6H_3J.CH_2.OH$. *B.* Durch Spaltung von Jodsalicin mit Emulsin oder durch Einwirkung von Jodjodkaliumlösung auf alkalische Saligeninlösung (Visser, *Ar.* **235**, 557). Durch Einwirkung von Jod auf Saligenin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von HgO neben Dijodsaligenin (s. u.), das durch Behandeln mit Sodalösung entfernt wird (Seidel, *J. pr.* [2] **59**, 107). — Dreieckige weisse Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beständig gegen kochende, verdünnte Schwefelsäure (im Gegensatz zu Saligenin). Giebt mit $FeCl_3$ nur schwache Blaufärbung.

Dijodsaligenin $C_7H_6O_2J_2 = OH.C_6H_2J_2.CH_2.OH$. *B.* Durch Jodirung von Saligenin in alkalischer Lösung mit Jodjodkalium (Litterscheid, *Ar.* **235**, 558). Durch Einwirkung von Jod auf Saligenin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von HgO; es wird durch Lösen in Sodalösung von Monojodsaligenin (s. o.) getrennt und mit Säure wieder ausgefällt (S., *J. pr.* [2] **59**, 107). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 106° (S.); 107° (L.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

* **Kaffeol** (*S. 1109, Z. 12 v. u.*) ist weder Oxybenzylmethyläther, noch o-Methoxybenzylalkohol (Thiele, *A.* **305**, 102).

3,5-Dibrom-2-Oxybenzylrhodanid $C_8H_5ONBr_2S = HO.C_6H_2Br_2.CH_2.SCN$. *B.* Beim Erwärmen von 1[1],3,5-Tribromkresol(2) (S. 424) und Rhodankalium in Acetonlösung (Stephani, *B.* **34**, 4284). — Nadeln aus Eisessig + Ligroïn. Schmelzp.: 111—112°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aether, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Petroleumäther. Löst sich nicht in verdünnten Alkalien, sondern färbt sich damit gelb und spaltet sofort Rhodanwasserstoff ab. Bei längerem Kochen mit Methylalkohol erfolgt Umwandlung in Oxydibrombenzyl-Methyläther $HO.C_6H_2Br_2.CH_2.O.CH_3$ (S. 680).

Acetylderivat $C_{10}H_7O_2NBr_2S = C_2H_3O.O.C_6H_2Br_2.CH_2.SCN$. *B.* Aus 2-Acetoxy-3,5-Dibrombenzylbromid (S. 424) und Rhodankalium in Alkohol (St., *B.* **34**, 4285). — Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Ligroïn und Aether.

2) ****m-Oxybenzylalkohol*** (*S. 1109—1110*). Brom erzeugt Tribrom-m-Oxybenzylbromid (S. 430) (Auwers, Richter, *B.* **32**, 3381).

2,4,6-Tribrom-3-Oxybenzylalkohol $C_7H_5O_2Br_3 = HO.C_6HBr_3.CH_2.OH$. *B.* Aus seinem Acetat (s. u.) durch Verseifung mittels alkoholischer Natronlauge (Auwers, Richter, *B.* **32**, 3382). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, mässig in Eisessig, schwer in kaltem Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Löst sich farblos in conc. Schwefelsäure und ist durch directe Einwirkung von Methyl- und Aethyl-Alkohol nur schwierig (erst bei höherer Temperatur) zu ätherificiren.

2,4,6-Tribrom-3-Oxybenzylacetat $C_9H_7O_3Br_3 = HO.C_6HBr_3.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen von Tribrom-m-Oxybenzylbromid (S. 430) in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Natriumacetat (2—3 Stunden) (A., R., *B.* **32**, 3383). — Nädelchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 133°. Schwer löslich in Ligroïn und Petroleumäther.

Diacetylderivat des Tribrom-m-Oxybenzylalkohols $C_{11}H_9O_4Br_3 = C_2H_3O.O.C_6HBr_3.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus Tribrom-3-Oxybenzylacetat (s. o.) beim Kochen mit Acetanhydrid (A., R., *B.* **32**, 3383). — Prismen (aus Aether + Petroleumäther). Schmelzp.: 83—84°. Schwer löslich in Petroleumäther.

Anhydro-m-Methoxy-p-Aminobenzylalkohol $(C_8H_9ON)_x = \left(CH_3.O.C_6H_3{<}^{NH}_{CH_2}\right)_x$. *B.* Beim Einwirkenlassen äquivalenter Mengen o-Anisidin (S. 385) und Formaldehyd in Gegenwart von Säuren (Kalle & Co., D.R.P. 96852; *C.* **1898** II, 159). — Farbloser, körniger Niederschlag, dessen Schmelzpunkt in rohem Zustande bei ca. 160°, in gereinigtem Zustande bei 205° liegt. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in Benzol. Die Lösung in verdünnten Säuren ist intensiv gelb. Nitritlösung erzeugt einen dicken, farblosen Niederschlag eines Nitrosamins.

2,4,6-Tribrom-3-Oxybenzylrhodanid $C_8H_4ONBr_3S = HO.C_6HBr_3.CH_2.SCN$. *B.* Aus Tribrom-m-Oxybenzylbromid (S. 430) und Rhodankalium in Alkohol (STEPHANI, *B.* **34**, 4285). — Nadeln aus Eisessig + Ligroïn. Schmelzp.: 121—122°. In Alkalien ohne Veränderung löslich. Wird durch Alkohol auch bei längerem Sieden nicht verändert.

Acetylderivat $C_{10}H_6O_2NBr_3S = C_2H_3O.O.C_6HBr_3.CH_2.SCN$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 115°. Schwer löslch in Ligroïn und Petroleumäther, sonst leicht löslich (ST.).

3) ****p-Oxybenzylalkohol*** (*S. 1110*). *B.* {. . . Phenol . . . Formaldehyd . . . (MANASSE, . . .; LEDERER, . . .}; D.R.P. 85588; *Frdl.* **IV**, 95). — *Darst.* Durch Reduction von p-Oxybenzamid (Hptw. Bd. II, S. 1529) in schwach saurer (Schwefelsäure), alkoholisch-wässeriger Lösung mit Natriumamalgam (AUWERS, DAECKE, *B.* **32**, 3374). — Schmelzp.: 124,5° bis 125,5°. Liefert bei Einwirkung von Brom (2 Mol.-Gew.) m,m-Dibrom-p-Oxybenzylbromid (S. 435).

***4-Methyläther, Anisalkohol** $C_8H_{10}O_2 = CH_3.O.C_6H_4.CH_2.OH$ (*S. 1110*). D^4_4: 1,1202. D^{15}_{15}: 1,1129. D^{25}_{25}: 1,1076. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,40 bei 16,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1242).

3,5-Dibrom-4-Oxybenzylalkohol $C_7H_6O_2Br_2 = HO.C_6H_2Br_2.CH_2.OH$. *B.* Aus m,m-Dibrom-p-Oxybenzylbromid (S. 435) in acetonischer Lösung durch Wasser bei Zimmertemperatur (AUWERS, DAECKE, *B.* **32**, 3377). — Tafeln oder Blättchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform.

1^1-Methyläther $C_8H_8O_2Br_2 = HO.C_6H_2Br_2.CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus m,m-Dibrom-p-Oxybenzylbromid (S. 435) und Methylalkohol (A., D., *B.* **32**, 3378). Aus 3,5-Dibrom-4-Oxybenzylalkohol und Methylalkohol bei 130—140° (A., D.). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 71—72°. Schwer löslich in Ligroïn.

1^1-Aethyläther $C_9H_{10}O_2Br_2 = HO.C_6H_2Br_2.CH_2.O.C_2H_5$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93,5—94,5° (A., D., *B.* **32**, 3378).

4-Acetylderivat, 3,5-Dibrom-4-Acetoxybenzylalkohol $C_9H_8O_3Br_2 = C_6H_2Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.OH$. *B.* Aus dem Acetat des m,m-Dibrom-p-Oxybenzyljodids (S. 436) in acetonischer Lösung durch feuchtes Silberoxyd bei Zimmertemperatur (A., D., *B.* **32**, 3379). — Zähes, hellgelbes Oel. Liefert bei der Digestion mit alkoholischer Kalilauge 3,5-Dibrom-4-Oxybenzylalkohol.

1^1-Acetylderivat, 3,5-Dibrom-4-Oxybenzylacetat $C_9H_8O_3Br_2 = C_6H_2Br_2(OH).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von m,m-Dibrom-p-Oxybenzylbromid (S. 435) in Eisessig mit wasserfreiem Natriumacetat (A., D., *B.* **32**, 3378). — Prismen oder Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114,5—115,5°. Schwer löslich in Benzol. Löst sich in sehr verdünnter Kalilauge ohne Zersetzung. Bei längerer Einwirkung entsteht eine bei 240° bis 250° schmelzende, rothbraune, amorphe Substanz. Alkohole verändern in der Kälte das Acetat nicht, bei andauerndem Kochen damit entstehen die entsprechenden Aether.

Diacetylderivat $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus jeder der beiden isomeren Monoacetylverbindungen (s. o.) sowie aus dem Dibrom-Oxybenzylalkohol selbst durch Kochen mit Acetanhydrid (A., D., *B.* **32**, 3380). Aus dem Acetat des m,m-Dibrom-p-Oxybenzylbromids (S. 436) in Benzol durch Silberacetat (A., D.). — Schiefe Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 68—70°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, Aethyl- und Methyl-Alkohol. Die Eisessiglösung liefert beim Behandeln mit HJ in der Kälte das Acetat des m,m-Dibrom-p-Oxybenzyljodids, bei 80° dagegen m,m-Dibrom-p-Oxybenzyljodid (S. 436).

4,4'-Dimethyloldiphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_4S = SO_2(C_6H_4.CH_2.OH)_2$. *B.* Bei zweitägigem Kochen von Bis-1^1-Bromtolylsulfon (S. 487) mit 2 Thln. K_2CO_3 und 40 Thln. Wasser (GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 708). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 156°. Nicht flüchtig.

3,5-Dibrom-4-Oxybenzylrhodanid $C_8H_5ONBr_2S = HO.C_6H_2Br_2.CH_2.SCN$. *B.* Aus Dibrom-p-Oxybenzylbromid (S. 435) und Rhodankalium in Aceton (STEPHANI, *B.* **34**, 4285). — Schuppen aus Ligroïn. Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroïn. Ist gegen siedenden Alkohol beständig. Alkalien spalten sofort Rhodanwasserstoff ab.

2. *Phenolalkohole $C_8H_{10}O_2$ (*S. 1110—1111*).

1) ****1-Methyl-2-Methylolphenol(4)*** *o-Methyl-m'-Oxybenzylalkohol* $CH_3.C_6H_3(OH).CH_2.OH$ (*S. 1110—1111*). Diacetat des **3,5,6-Tribromderivates** $C_{12}H_{11}O_4Br_3 = (CH_3)^1C_6Br_3^{3.5.6}(O.CO.CH_3)^4(CH_2.O.CO.CH_3)^2$. *B.* Aus dem „Oxyderivat" $C_8H_7O_2Br_3$ des Tribrom-a-o-xylenols (S. 442) beim Kochen (10 Stunden) mit Acetanhydrid (10 Thln.) und geschmolzenem Natriumacetat (2 Thle.) (AUWERS, BROICHER, *B.* **32**, 3477). — Nadeln

oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101—102°. Wird in heisser, essigsaurer Lösung durch HBr in Tribrom-m-oxy-o-xylylbromid (S. 440—441) übergeführt.

2) ***1-Aethylol(1²)-Phenol(2), o-Oxyphenäthylalkohol** $HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 1111*). ***1,2-Dihydrocumaron, Cumaran** $C_8H_8O = C_6H_4<^{O}_{CH_2}>CH_2$ (*S. 1111, Z. 10 v. o.*). Liefert durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure o-Aethylphenol (S. 439) (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **34**, 52).

2,2-Dichlorcumaran $C_8H_6OCl_2 = C_6H_4<^{O}_{CCl_2}>CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf Cumaranon (Spl. zu Bd. III, S. 733) (STÖRMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3179). — Kp_{30}: 115—120° (vgl. S., *A.* **313**, 87).

4) ***Methyl-o-Oxyphenylcarbinol*** $HO.C_6H_4.CH(OH).CH_3$. **Acetat des Dichloromethyl-o-Methoxyphenylcarbinols** $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = CH_3.O.C_6H_4.CH(O.CO.CH_3).CHCl_2$. *B.* Bei der Behandlung des Acetats des Trichloromethyl-o-Methoxyphenylcarbinols (s. u.) mit Zinkspähnen in Alkohol als Nebenproduct (LEBEDEW, *Ж.* **32**, 205; *C.* **1900** II, 326). — Schmelzp.: 108°.

Trichloromethyl-o-Methoxyphenylcarbinol $C_9H_9O_2Cl_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH(OH).CCl_3$. *B.* Bei der Einwirkung von 14 g KOH, 50 g trockenem Aether, 50 g Chloroform und etwas CaO auf 30 g Salicylaldehydmethyläther (Hptw. Bd. III, S. 66). Ausbeute 40 % (L., *Ж.* **32**, 199; *C.* **1900** II, 326). — Schmelzp.: 53°. Kp_{12}: 174°. D^0_0: 1,4473.

Acetat des Trichloromethyl-o-Methoxyphenylcarbinols $C_{11}H_{11}O_3Cl_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH(O.C_2H_3O).CCl_3$. *B.* Aus Acetylchlorid und Trichloromethyl-o-Methoxyphenylcarbinol (L., *Ж.* **32**, 199; *C.* **1900** II, 326). — Monokline (SUSCHTSCHINSKI) Prismen vom Schmelzp.: 58°. Durch Einwirkung von Zinkspähnen in Alkohol entsteht 2-Methoxy-1²,1²-Dichlorstyrol (S. 496).

5) ***1-Methyl-2-Methylolphenol(5), o-Methyl-p-Oxybenzylalkohol*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^5(CH_2.OH)^2$. *B.* Aus m-Kresol (S. 428) und Formaldehyd in verdünnter Natronlauge, neben geringen Mengen eines Isomeren, das mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung giebt (BAYER & Co., D.R.P. 85588; *Frdl.* **IV**, 96). — Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 122°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung hellgrün. Lösung in conc. Schwefelsäure himbeerroth.

3,4,6-Tribromderivat $C_8H_7O_2Br_3 = (CH_3)^1C_6Br_3{}^{3,4,6}(OH)^5(CH_2.OH)^2$. *B.* Durch Verseifung seines, bei der Reduction des Diacetylderivats (Schmelzp.: 116°) (S. 684) vom 1¹,3,4,6-Tetrabromderivat (s. u.) mit Zinkstaub in Eisessig entstehenden Diacetats mit alkoholischer Kalilauge (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3031). Durch Einwirkung von wässerigem Aceton auf Tribrom-p-Oxy-o-Xylylbromid (S. 441) (A., v. E.). — Nadeln aus Benzol, die sich unter Wasserabspaltung bei 170—180° verflüssigen. Leicht löslich in Aether und Eisessig, schwerer in Benzol und Xylol. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Tribromtoluchinon (Hptw. Bd. III, S. 358).

2¹-Methyläther $C_9H_9O_2Br_3 = (CH_3)^1C_6Br_3{}^{3,4,6}(OH)^5(CH_2.O.CH_3)^2$. *B.* Man kocht 1¹,3,5,6-Tetrabrom-1,2-Xylenol(4) (S. 441) einige Minuten mit Methylalkohol (A., ROVAART, *A.* **302**, 102). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 122—123°. Ziemlich schwer löslich.

2¹-Acetylderivat $C_{10}H_9O_3Br_3 = (CH_3)^1C_6Br_3{}^{3,4,6}(OH)^5(CH_2.O.CO.CH_3)^2$. *B.* Aus 1¹,3,5,6-Tetrabrom-1,2-Xylenol(4) (S. 441) durch Aufkochen mit Natriumacetat in heisser, essigsaurer Lösung (A., R., *A.* **302**, 104). Durch Reduction des 2¹-Acetylderivats (Schmelzp.: 154—155° (S. 684) vom 1¹,3,4,6-Tetrabromderivat (s. u.) mit Zink und Eisessig (A., v. E., *B.* **32**, 3032). — Nadeln oder Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 140—142° (A., v. E.); 142—143° (A., R.). Mässig löslich in kaltem Eisessig, schwer in Benzol, leicht in Alkohol unter Zersetzung. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge entsteht eine alkalilösliche Verbindung vom Schmelzp.: 117°.

Diacetylderivat $C_{12}H_{11}O_4Br_3 = (CH_3)^1C_6Br_3{}^{3,4,6}(O.C_2H_3O)^5(CH_2.O.C_2H_3O)^2$. Nadeln. Schmelzp.: 135—137°. Ziemlich leicht löslich (A., v. E., *B.* **32**, 3031).

1¹,3,4,6-Tetrabromderivat, 1-Bromomethyl-2-Methylol-3,4,6-Tribromphenol(5) $C_8H_6O_2Br_4 = (CH_2Br)^1C_6Br_3{}^{3,4,6}(OH)^5(CH_2.OH)^2$. *B.* Durch Einwirkung von wässerigem Aceton auf 3,5,6-Tribrom-4-Oxy-1,2-Xylylenbromid (S. 441) (A., v. E., *B.* **32**, 3019; vgl. A., *B.* **32**, 2997). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 166—167°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, sonst ziemlich leicht löslich. Wird von wässerigen Alkalien leicht gelöst und allmählich zersetzt. Geht durch Kochen mit Alkoholen in seine Alkoholäther, durch längeres Kochen mit wässerigem Aceton in 3,5,6-Tribrom-4-Oxy-1,2-Xylylenglykol (S. 696) über.

2¹-Methyläther $C_9H_8O_2Br_4 = (CH_2Br)^1C_6Br_3{}^{3,4,6}(OH)^5(CH_2.O.CH_3)^2$. *B.* Durch kurzes Kochen des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromids (S. 441) mit Methylalkohol (A., v. E., *B.* **32**, 3018; vgl. A., *B.* **32**, 2996). — Nädelchen aus Eisessig oder Methylalkohol. Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge, schwer in Ligroïn.

2^1-Aethyläther $C_{10}H_{10}O_2Br_4 = (CH_2Br)^1C_6Br_3{}^{3,4,6}(OH)^5(CH_2.O.C_2H_5)^2$. *B.* Analog dem Methyläther (s. o.) (A., v. E., *B.* **32**, 3019). — Schiefwinklige Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in kaltem Aether, Benzol, heissem Alkohol, schwer in Eisessig. Durch Einleiten von HBr in die heisse eisessigsaure Lösung wird 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromid (S. 441) zurückgebildet.

2^1-Acetylderivat $C_{10}H_8O_3Br_4 = CH_2Br.C_6Br_3(OH)(CH_2.O.CO.CH_3)$. *B.* Durch 10 bis 15 Minuten andauerndes Kochen des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromids (S. 441) mit Natriumacetat in conc. essigsaurer Lösung (A., v. E., *B.* **32**, 3023). Aus dem 1-Bromomethyl-2-Methylol-3,4,6-Tribromphenol(5) durch 4—5-stdg. Kochen mit Eisessig oder durch Einleiten von HCl in seine 50—60° warme Eisessiglösung (A., v. E.). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 154—155°. Leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol, schwerer in Eisessig und Ligroïn. Wird von siedendem Alkohol nicht verändert.

Diacetylderivat $C_{12}H_{10}O_4Br_4 = CH_2Br.C_6Br_3(O.CO.CH_3)(CH_2.O.CO.CH_3)$. *B.* Durch Kochen des 1-Bromomethyl-2-Methylol-3,4,6-Tribromphenols(5) oder seines 2^1-Monoacetylderivats (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (A., v. E., *B.* **32**, 3024). — Nadeln aus Alkohol oder Ligroïn. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich in Alkohol und Ligroïn.

Acetylderivat des 2^1-Methyläthers $C_{11}H_{10}O_3Br_4 = (CH_2Br)^1C_6Br_3{}^{3,4,6}(O.CO.CH_3)^5(CH_2.O.CH_3)^2$. *B.* Durch Kochen des 2^1-Methyläthers (S. 683) mit Essigsäureanhydrid (A., v. E., *B.* **32**, 3018). — Nadeln, die zwischen 80—90° schmelzen.

5-Carbanilsäureester des 2^1-Acetylderivates $C_{17}H_{13}O_4NBr_4 = (CH_2Br)^1C_6Br_3{}^{3,4,6}(O.CO.NH.C_6H_5)^5(CH_2.O.CO.CH_3)^2$. Prismen. Schmelzp.: 193°. Schwer löslich (A., v. E., *B.* **32**, 3024).

1-Jodomethyl-2-Methylol-3,4,6-Tribromphenol(5) $C_8H_6O_2Br_3J = (CH_2J)^1C_6Br_3{}^{3,4,6}(OH)^5(CH_2.OH)^2$. *B.* Durch Einwirkung wässerigen Acetons auf 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenjodid (S. 441—442) (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3030). — Krystallinisches Pulver aus Aceton. Schmelzp.: 193°. Leicht löslich in Alkalien, heissem Aceton, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

2^1-Aethyläther $C_{10}H_{10}O_2Br_3J = (CH_2J)C_6Br_3(OH)(CH_2.O.C_2H_5)$. *B.* Durch Kochen des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenjodids (S. 441—442) mit absolutem Alkohol (A., v. E., *B.* **32**, 3030). — Bräunliche Drusen aus Ligroïn. Schmelzp.: 110—111°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn.

2^1-Acetat $C_{10}H_8O_3Br_3J = (CH_2J)C_6Br_3(OH)(CH_2.O.CO.CH_3)$. *B.* Durch Kochen des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenjodids (S. 441—442) mit Natriumacetat in Eisessig (A., v. E., *B.* **32**, 3030). — Kryställchen aus Eisessig; schmilzt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 185—190°. Wird in der alkalischen Lösung leicht verändert.

1-Anilinomethyl-2-Methylol-3,4,6-Tribromphenol(5) $C_{14}H_{12}O_2NBr_3 = (C_6H_5.NH.CH_2)^1C_6Br_3{}^{3,4,6}(OH)^5(CH_2.OH)^1$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erwärmen des 1-Bromomethyl-2-Methylol-3,4,6-Tribromphenols(5) (S. 683) mit Anilin in Benzol (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3027). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 171° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig und Alkalien, unlöslich in Ligroïn.

Triacetylderivat $C_{20}H_{18}O_5NBr_3 = C_6H_5.N(CO.CH_3).CH_2.C_6Br_3(O.CO.CH_3).CH_2.O.CO.CH_3$. Derbe Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 179—181° unter Zersetzung. Leicht löslich in kaltem Benzol, heissem Alkohol und Aceton (A., v. E., *B.* **32**, 3028).

6) ***1-Methyl-3-Methylolphenol(6), m-Methyl-p-Oxybenzylalkohol*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^6(CH_2.OH)^3$. *B.* Aus o-Kresol (S. 422) und Formaldehyd in verdünnter Natronlauge (BAYER & Co., D.R.P. 85588; *Frdl.* **IV**, 96). — Krystalle aus Chloroform. Schmelzpunkt: 87°. Lösung in conc. Schwefelsäure himbeerroth.

2,4,5-Tribromderivat $C_8H_7O_2Br_3 = (CH_3)^1C_6Br_3{}^{2,4,5}(OH)^6(CH_2.OH)^3$. *B.* Bei langsamem Eintröpfeln von 10 ccm Wasser in die siedende Lösung von 2 g Tribromxylenolbromid (S. 444) in 12 ccm Aceton (AUWERS, ZIEGLER, *B.* **29**, 2350). Man kocht kurze Zeit. — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 174—176°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in kaltem Benzol. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Tribromtoluchinon (Hptw. Bd. III, S. 358). Mit Holzgeist bei 100° entsteht der 3^1-Methyläther.

3^1-Methyläther $C_9H_9O_2Br_3 = (CH_3)^1C_6Br_3{}^{2,4,5}(OH)^6(CH_2.O.CH_3)^3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Thl. Tribromxylenolbromid (S. 444) mit 5 Thln. Holzgeist (A., CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1131). Aus 2,4,5-Tribrom-1-Methyl-3-Methylolphenol(6) und Holzgeist bei 100° (A., Z., *B.* **29**, 2351). — Nadeln aus heissem Ligroïn. Schmelzp.: 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn. Mit HBr-Gas + Holzgeist entsteht Tribromxylenolbromid.

3^1-Aethyläther $C_{10}H_{11}O_2Br_3 = (CH_3)^1C_6Br_3{}^{2,4,5}(OH)^6(CH_2.O.C_2H_5)^3$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 110—112° (A., C., *B.* **29**, 1131).

3¹-Acetat $C_{10}H_9O_3Br_3 = (CH_3)^1C_6Br_3{}^{2.4.5}(OH)^6(CH_2.O.CO.CH_3)^3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Thl. Tribromxylenolbromid (S. 444), gelöst in Eisessig, mit ½ Thl. geschmolzenem Natriumacetat (A., Z.). — Glänzende Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 153° bis 154°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert mit HJ Tribromxylenoljodid (S. 445).

2a. Phenolalkohole $C_9H_{12}O_2$.

1) ***1-Propylol(1¹)-Phenol(4), p-Oxyphenyl-Aethylcarbinol*** $HO.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH_3$. Verbindung $CH_3.O.C_6H_4.CH(O.C_2H_5).CHBr.CH_3$ *s. S. 497, Z. 25 v. u.*

2) ***1,2-Dimethyl-4-Methylolphenol(5), o-Oxypseudocumylalkohol*** $(CH_3)_2{}^{1.2}C_6H_2(OH)^5(CH_2.OH)^4$. *B.* Aus 1,2-Xylenol(4) (S. 440) (8 g in 60 ccm 5%iger Natronlauge) durch Einwirkung von Formaldehydlösung (40%ig; 6 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur (AUWERS, DE ROVAART, *A.* **302**, 105). — Blättchen und Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 108—114° (unscharf). In der Kälte meistens schwer löslich, in der Hitze leicht löslich in Eisessig, Essigester und Xylol.

3) ***1,3-Dimethyl-4-Methylolphenol(6), m-Oxypseudocumylalkohol*** $(CH_3)_2{}^{1.3}C_6H_2(OH)^6(CH_2.OH)^4$. *B.* Aus Dibrom-m-Oxypseudocumylalkohol (s. u.) durch Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung (AUWERS, MAAS, *B.* **32**, 3473). — Blättchen (aus Benzol oder heissem Wasser). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn und Benzol, schwer in kaltem Wasser. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe. Liefert beim Bromiren ohne Verdünnungsmittel Dibrom-m-Oxypseudocumylbromid (S. 450), in essigsaurer Lösung o-Brom-m-Oxypseudocumylbromid (S. 449).

2-Bromderivat, m-Brom-m-Oxypseudocumylalkohol $C_9H_{11}O_2Br = (CH_3)_2C_6HBr(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus seinen Acetylverbindungen (s. u.) durch gelinde Digestion mit alkoholischer Natronlauge (AUWERS, MAAS, *B.* **32**, 3472). — Blättchen (aus Benzol oder verdünntem Methylalkohol). Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Liefert, in wenig Eisessig gelöst, beim Einleiten von HCl die Monoacetylverbindung, beim Kochen mit Acetanhydrid die Diacetylverbindung zurück.

4¹-Monoacetylderivat des m-Brom-m-Oxypseudocumylalkohols $C_{11}H_{13}O_3Br = (CH_3)_2C_6HBr(OH).CH_2O.C_2H_3O$. *B.* Aus der Diacetylverbindung (S. 686) des Dibrom-m-Oxypseudocumylalkohols durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig (A., M., *B.* **32**, 3472). — Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn, löslich in wässerigen Alkalien.

Diacetylderivat $C_{13}H_{15}O_4Br = (CH_3)_2C_6HBr(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus der Diacetylverbindung (S. 686) des Dibrom-m-Oxypseudocumylalkohols durch Reduction mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung (A., M., *B.* **32**, 3471). — Prismen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 65°.

4¹-Monoacetylderivat des 5-Brom-1,3-Dimethyl-4-Methylolphenols(6), Monoacetylderivat des o-Brom-m-Oxypseudocumylalkohols $C_{11}H_{13}O_3Br = (CH_3)_2C_6HBr(OH).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus o-Brom-m-Oxypseudocumylbromid (S. 449) beim Kochen mit Natriumacetat (2 Stunden) in essigsaurer Lösung (A., M., *B.* **32**, 3474). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 103°. Schwer löslich in Petroleumäther und Ligroïn.

Diacetylderivat des o-Brom-m-Oxypseudocumylalkohols $C_{13}H_{15}O_4Br = (CH_3)_2C_6HBr(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus der Monoacetylverbindung durch Kochen mit Acetanhydrid (A., M., *B.* **32**, 3474). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57°. Schwer löslich in Petroleumäther und Ligroïn.

2,5-Dibrom-1,3-Dimethyl-4-Methylolphenol(6), Dibrom-m-Oxypseudocumylalkohol $C_9H_{10}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.OH$. *B.* Aus dem Diacetat des Dibrom-m-Oxypseudocumylalkohols (Schmelzp.: 103—104°) (S. 686) durch Verseifung, weniger vortheilhaft durch Einwirkung von Wasser auf die acetonische Lösung des Dibrom-m-Oxypseudocumylbromids (S. 450) (A., M., *B.* **32**, 24, 3470). — Weisse Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol. Löst sich farblos in conc. Schwefelsäure. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht m-Oxypseudocumylalkohol.

4¹-Methyläther $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.O.CH_3$. *B.* Durch Kochen des Dibrom-m-Oxypseudocumylbromids (S. 450) mit Methylalkohol (A., *B.* **32**, 23, 3471). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in wässerigen Alkalien.

4¹-Aethyläther $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2O.C_2H_5$. *B.* Entsprechend derjenigen des Methyläthers (s. o.) (A., M., *B.* **32**, 3471). — Prismen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 63—64°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4¹-Monoacetylderivat $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2O.C_2H_3O$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von (5 g) Dibrom-m-Oxypseudocumylbromid (S. 450) in Eisessig mit

Natriumacetat (A., M., *B.* **32**, 24, 3471). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn.

Diacetylderivat $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Dibrom-2,4,5-Trimethylchinol (S. 453) beim Kochen (7—8 Stunden) mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (A., RAPP, *A.* **302**, 168; A., M., *B.* **32**, 3468). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in organischen Solventien, ausser in Ligroïn. Durch Einwirkung von HBr in Eisessig entsteht Dibrom-m-Oxypseudocumylbromid (Schmelzp.: 128°) (s. S. 450). Wird in kalter, essigsaurer Lösung durch Natriumamalgam zur Diacetylverbindung, durch Zinkstaub beim Kochen dagegen zur Monoacetylverbindung des m-Brom-m-Oxypseudocumylalkohols (S. 685) reducirt (A., M., *B.* **32**, 3471).

Acetylderivat des 4¹-Methyläthers $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus dem 4¹-Methyläther beim Kochen mit Acetanhydrid (A., M., *B.* **32**, 3471). — Nädelchen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 80—81°.

4¹-Methyläther des 3¹-Chlor-2,5-Dibrom-1,3-Dimethyl-4-Methylolphenols(6) $C_{10}H_{11}O_2ClBr_2 = (CH_3)^1(CH_2Cl)^3C_6Br_2^{2,5}(OH)^6(CH_2.O.CH_3)^4$. *B.* Aus dem Monomethyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylen-o-Glykols (S. 697) in siedendem Eisessig und Salzsäure (AUWERS, EBNER, *B.* **32**, 3464). — Nadeln (aus Ligroïn oder Eisessig). Schmelzp.: 93—95,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Geht bei gelindem Erwärmen der mit etwas Wasser versetzten acetonischen Lösung wieder in den Monomethyläther des Glykols über. Wird in ätherischer Lösung durch Zink und HCl zum Methyläther des Dibrom-m-Oxypseudocumylalkohols (S. 685) reducirt.

4) ***1,4-Dimethyl-2-Methylolphenol(5), p-Oxypseudocumylalkohol*** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_2(OH)^5(CH_2.OH)^2$. *B.* Aus p-Xylenol (je 12 g in 100 ccm 5%iger Natronlauge) und Formaldehydlösung (6,5 ccm 40%ig) bei Zimmertemperatur (3 Tage). Aus der Lösung scheidet sich die Verbindung beim Neutralisiren mit verdünnter Essigsäure als dicker, weisser Niederschlag aus (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 115). — Tafeln aus siedendem Essigester. Schmelzp.: ca. 165° beim schnellen Erhitzen. Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und CS_2, fast unlöslich in Ligroïn. Wird von conc. Schwefelsäure carminroth gefärbt. Wird durch Methylalkohol erst bei 150—160° ätherificirt, durch Halogenwasserstoff in das Condensationsproduct $(C_9H_{10}O)_2$ (s. u.) verwandelt. Wird, in Eisessig, $CHCl_3$ oder CS_2 gelöst, von (1 Mol.-Gew.) Brom in 2¹,6-Dibrompseudocumenol übergeführt (A., *B.* **30**, 753; *A.* **302**, 119).

Verbindung $(C_9H_{10}O)_2$? *B.* Aus dem p-Oxypseudocumylalkohol beim Einleiten von HBr in die essigsaure Lösung bezw. von HCl in die methylalkoholische Lösung (A., E., *A.* **302**, 110, 118). — Schweres, sandiges, bei sehr hoher Temperatur schmelzendes Pulver. Unlöslich in Alkali und den gewöhnlichen organischen Mitteln.

2¹-Methyläther des p-Oxypseudocumylalkohols $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH).CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus dem Oxyalkohol mittels Methylalkohols bei 150—160° oder durch methylalkoholisches Kali auf dem Wasserbade (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 109, 117, 118). — Nadelbüschel. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausgenommen in Ligroïn.

Dimethyläther $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(O.CH_3).CH_2.O.CH_3$. *B.* Man löst den Oxyalkohol (10 g) mit Natrium (1,5 g) in Methylalkohol (100 ccm) und erwärmt mit Methyljodid (14 g) (A., E., *A.* **302**, 117). — Schmelzp.: 88°. $Kp_{16,5}$: 129°.

6-Brom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenol(5), Monobrom-p-Oxypseudocumylalkohol $C_9H_{11}O_2Br = (CH_3)_2^{1,4}C_6HBr^6(OH)^5(CH_2.OH)^2$. *B.* Aus seiner Diacetylverbindung (S. 687) mittels alkoholischer Kalilauge (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 127). — Nadeln aus siedendem Ligroïn. Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Alkalien und den meisten organischen Mitteln, schwerer in kaltem Eisessig und Benzol, am schwersten in Ligroïn. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure intensiv carminroth. Acetylchlorid erzeugt das 2¹-Acetylderivat. Mit HBr entsteht 2¹,6-Dibrompseudocumenol.

Aether des Monobrom-p-Oxypseudocumylalkohols, Bisbromoxypseudocumyläther $C_{18}H_{20}O_3Br_2 = [(CH_3)_2C_6HBr(OH).CH_2]_2O$. *B.* Aus 2¹,6-Dibrompseudocumenol (10 g) durch Lösen in Aceton (50 ccm) und Zutropfenlassen von Wasser (50 ccm) zu der siedenden Lösung (A., E., *A.* **302**, 122). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in heissem Aether, Ligroïn und Petroleumäther, löslich in Eisessig, Essigester und Benzol, leicht in Chloroform, Alkohol und Aceton. Conc. Schwefelsäure färbt carminroth.

2¹-Acetylderivat des Monobrom-p-oxypseudocumylalkohols $C_{11}H_{13}O_3Br = (CH_3)_2^{1,4}C_6HBr^6(OH)^5(CH_2.O.C_2H_3O)^2$. *B.* Aus 2¹,6-Dibrompseudocumenol durch Kochen (einige Minuten) mit entwässertem Natriumacetat in Eisessiglösung (äquimolekulare Mengen) (A., E., *A.* **302**, 125). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 65°. An der Luft porzellan-

artig werdend. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in organischen Mitteln. Giebt mittels HCl in methylalkoholischer Lösung 2^1-Chlor-6-Brompseudocumenol.

Diacetylderivat des Aethers des Monobrom-p-Oxypseudocumylalkohols $C_{22}H_{24}O_5Br_2 = C_{18}H_{18}Br_2O_3(CO.CH_3)_2$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Benzol (A., E., *A.* **302**, 124).

Diacetylderivat des Monobrom-p-Oxypseudocumylalkohols $C_{13}H_{15}O_4Br = (CH_3)_2C_6HBr(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem 2^1-Acetylderivat (s. o.) durch gelindes Sieden (1—2 Stunden) mit Essigsäureanhydrid (doppelte Gewichtsmenge) (A., E., *A.* **302**, 126). — Flache Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausgenommen in Petroleumäther.

2^1-Acetyl-5-Isobutyrylderivat des 6-Brom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) $C_{15}H_{19}O_4Br = (CH_3)_2C_6HBr(O.C_4H_7O).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus der Isobutyrylverbindung des 2^1,6-Dibrompseudocumenols durch Digeriren mit Silberacetat und Benzol (A., E., *B.* **30**, 750; *A.* **302**, 130). — Concentrisch verwachsene Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 39—40°. Leicht löslich.

2^1-Isobutyryl-5-Acetylderivat des 6-Brom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) $C_{15}H_{19}O_4Br = (CH_3)_2C_6HBr(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_4H_7O$. *B.* Aus der Acetylverbindung des 2^1,6-Dibrompseudocumenols in benzolischer Lösung mittels isobuttersauren Silbers (äquimolekulare Menge) (A., E., *B.* **30**, 750; *A.* **302**, 129). — Prismen aus Petroleumäther. Leicht löslich, ausgenommen in Wasser und Petroleumäther.

3,6-Dibrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenol(5), Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohol, Oxydibrompseudocumenol $C_9H_{10}O_2Br_2 = (CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(OH)^5(CH_2.OH)^2$. *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln von 10 ccm Wasser in die siedende Lösung von 2 g 2^1,3,6-Tribrompseudocumenol(5) (S. 450) in 12 ccm Aceton (AUWERS, AVERY, *B.* **28**, 2915). — Bei 2-tägigem Stehen von 1 g 2,5-Dibrom-p-Xylenol(3), gelöst in 10 ccm Natronlauge von 1% mit 2 ccm Formaldehydlösung von 40% (A., BAUM, *B.* **29**, 2346). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 166°. Mässig löslich in siedendem Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Chloroform, Essigester und kochendem Wasser, leicht in Natronlauge. Wird beim Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Beim Kochen mit Alkohol entsteht der 2^1-Aethyläther (s. u.). Mit Salzsäuregas (+ Holzgeist) entsteht 2^1-Chlor-3,6-Dibrompseudocumenol; diese Reaction tritt aber nicht ein, wenn man Benzol statt Holzgeist benutzt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Dibrom-p-Xylochinon. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung entsteht eine Verbindung $C_9H_{12}O$ (s. u.). Mit Ferricyankalium + Alkali entsteht eine bei 200—205° schmelzende Verbindung $(C_9H_6Br_2O)_x$. Beim Erhitzen auf 130° mit Phenylcarbonimid entsteht das Carbanilsäurederivat $C_{16}H_{15}O_3NBr_2$ (S. 690), mit 2 Mol.-Gew. $C_6H_5.N.CO$ entstehen Diphenylharnstoff und wenig des Körpers $C_{16}H_{15}O_3NBr_2$.

Verbindung $C_9H_{12}O$(?). *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in die alkalische Lösung von Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohol (A., B., *B.* **29**, 2342). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 183—184°. Leicht löslich in Alkalien. Die Lösung in Schwefelsäure ist morgenroth gefärbt.

2^1-Methyläther des 3,6-Dibrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.O.CH_3$. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen von 2^1,3,6-Tribrompseudocumenol (1 Thl.) mit 3 Thln. Holzgeist (A., MARWEDEL, *B.* **28**, 2904). Beim Kochen des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols mit Holzgeist (A., B., *B.* **29**, 2340). — Nädelchen aus siedendem Ligroïn. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwerer in Ligroïn, spielend in Alkalien. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert.

5-Methyläther des 3,6-Dibrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.CH_3).CH_2.OH$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. des Oxyalkohols mit 1 At.-Gew. Natrium und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. CH_3J (A., B., *B.* **29**, 2338). — Nadeln aus siedendem Ligroïn. Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., etwas schwerer in Ligroïn, unlöslich in Alkalien.

Dimethyläther $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.CH_3).CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus dem 2^1-Methyläther (s. o.), CH_3J und Kali (A., B., *B.* **29**, 2339). — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von Alkohol + Salzsäure in der Kälte nicht verändert.

2^1-Aethyläther $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (s. o.) (A., M., *B.* **28**, 2904). Aus dem Acetat des 2^1,3,6-Tribrompseudocumenols(5) und alkoholischem Natron (A., SHELDON, *A.* **301**, 272). Durch Kochen des Oxyalkohols mit Alkohol (A., B., *B.* **29**, 2340). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 86—87°.

2^1-Methyl-5-Aethyläther $C_{12}H_{16}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_5).CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus dem 2^1-Methyläther (s. o.) und C_2H_5J (+ Alkali) (A., B., *B.* **29**, 2339). — Nadeln aus

Ligroïn. Schmelzp.: 98°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., nicht leicht in Holzgeist und Ligroïn.

5-Methyl-2¹-Aethyläther $C_{12}H_{16}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.CH_3).CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus dem 2¹-Aethyläther, CH_3J und Kalilauge (A., B.). — Nädelchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 39—40°. Spielend leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2¹-Isoamyläther $C_{14}H_{20}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.O.C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von 2¹,3,6-Tribrompseudocumenol mit Amylalkohol (Stephani, *B.* **34**, 4291). — Rhombische Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 84,5°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

Bisdibrom-p-oxypseudocumyläther $C_{18}H_{18}O_3Br_4 = OH.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.O.CH_2.C_6Br_2(CH_3)_2.OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3,6-Dibrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenol(5) mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid (+ Benzol) oder beim Kochen mit Eisessig (Auwers, Avery, *B.* **28**, 2918). Entsteht neben Oxydibrompseudocumenol (S. 687) und dessen 2¹-Acetylderivat (s. u.) bei allmählichem Eintragen von 10 ccm Wasser in die siedende Lösung von 8 g 2¹,3,6-Tribrompseudocumenol in 30 ccm Eisessig (A., A.). Das Diacetylderivat entsteht aus der Acetylverbindung des 3,6-Dibrom-2¹-Jodpseudocumenols beim Kochen mit Silberoxyd in Benzol (A., Traun, Welde, *B.* **32**, 3304). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 252°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w., leicht in Alkalien.

Diacetylderivat $C_{22}H_{22}O_5Br_4 = C_{18}H_{16}Br_4O_3(C_2H_3O)_2$. Krystalle aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 216° (A., A.).

2¹-Formylderivat des 3,6-Dibrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.O.CHO$. *B.* Durch kurzes Kochen von 2¹,3,6-Tribrompseudocumenol mit Natriumformiat in ameisensaurer Lösung (Stephani, *B.* **34**, 4291). — Nadeln. Schmelzp.: 150—152°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aether, schwer in Ligroïn, unlöslich in Alkali. Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht der 2¹-Methyläther des 3,6-Dibrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) (S. 687). Wird durch wässeriges Aceton in das Tetrabromderivat des 4,4′-Dioxy-2,5,2′,5′-Tetramethylstilbens (S. 606) verwandelt.

2¹-Acetylderivat, Dibrom-p-Oxypseudocumylacetat $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.O.C_2H_3O$. (Zur Constitution vgl.: Auwers, Traun, Welde, *B.* **32**, 3297.) *B.* Bei 5—10 Minuten langem Kochen von Oxydibrompseudocumenol mit Essigsäureanhydrid (A., Avery, *B.* **28**, 2919). Entsteht auch neben Bisdibrom-p-oxypseudocumyläther (s. o.) und Oxydibrompseudocumenol beim Kochen von 2¹,3,6-Tribrompseudocumenol mit Eisessig und Wasser (A., A.). Bei 1 Minute langem Kochen von 1 Thl. Tribrompseudocumenol, gelöst in Eisessig, mit $^1/_2$ Thl. Natriumacetat (A., A.). Beim Fällen der Lösung des 2¹-Amino-3,6-Dibrompseudocumenols (S. 454) in Essigsäure mit Wasser (A., Hof, *B.* **29**, 1112). — Nadeln oder Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Wasser. Wird beim Kochen mit Eisessig nicht verändert. Beim allmählichen Eintröpfeln von Wasser in die Lösung in siedendem Eisessig entsteht Bisdibrom-p-Oxypseudocumyläther. Beim Kochen mit wässerigem Aceton entsteht glatt Oxydibrompseudocumenol. Bei längerem Schütteln mit Natronlauge entsteht Tetramethyltetrabromdioxystilben (S. 606).

5-Acetylderivat, Dibrom-p-Acetoxypseudocumylalkohol $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.OH$. *B.* Durch Kochen des 2¹,5-Diacetylderivats (s. u.) in wässerigem Aceton mit genau der äquimolekularen Menge Natronlauge (A., Sheldon, *A.* **301**, 277). Aus acetylirtem 3,6-Dibrom-2¹-Jodpseudocumenol (S. 452) und feuchtem Ag_2O in acetonisch-wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (A., Traun, Welde, *B.* **32**, 3303). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 122—122,5°. Wird von siedendem Alkohol oder wässerigem Aceton nicht verändert. Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Diacetylverbindung zurückverwandelt.

Salpetersäureester des 5-Acetylderivats $C_{11}H_{11}O_5NBr_2 = (CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(O.C_2H_3O)^5(CH_2.O.NO_2)^2$. *B.* Durch Digestion von 2¹,3,6-Tribrompseudocumenol(5)-Acetat (S. 451) mit Silbernitrat in wasserfreiem Aceton (A., Schumann, *B.* **34**, 4272). — Gelblich weisse Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Ist gegen wässeriges Alkali auch in der Hitze beständig. Methylalkoholisches Natriummethylat erzeugt den 2¹-Methyläther des 3,6-Dibrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) (S. 687).

2¹,5-Diacetylderivat $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumacetat oder besser Silberacetat auf das Acetat des 2¹,3,6-Tribrompseudocumenols(5) (S. 451) oder von Essigsäureanhydrid auf das 2¹-Monoacetylderivat (s. o.) (A., Sheldon, *A.* **301**, 274; A., *B.* **30**, 745). — Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, mässig in Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird durch überschüssiges, alkoholisches Natron beim Erwärmen glatt zu Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohol verseift, durch 1 Mol.-Gew. Natriumalkoholat (auf 1 Mol.-Gew Diacetat) in das Tetramethyltetrabromdioxystilben (S. 606) umgewandelt. Giebt mit Brom

im Sonnenlichte in Eisessig Dibrom-p-Xylochinon, mit Brom bei gewöhnlichem Tageslicht in essigsaurer Lösung das Acetat des 2[1],3,6-Tribrompseudocumenols. Letztere Verbindung resultirt auch bei Einwirkung von Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in conc. essigsaurer Lösung.

5-Acetylderivat des 2[1]-Methyläthers $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn oder Eisessig). Schmelzp.: 114—114,5° (A., TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3302). Wird durch HCl in Eisessig bei 150°, in Gegenwart von $ZnCl_2$ schon bei Wasserbadtemperatur in Dibrom-p-Oxypseudocumylchlorid (S. 452), durch HBr und HJ bei gewöhnlicher Temperatur in die Acetate des 2[1],3,6-Tribrom- bezw. 2[1]-Jod-3,6-Dibrom-Pseudocumenols (S. 451, 452) übergeführt.

5-Acetylderivat des 2[1]-Aethyläthers $C_{13}H_{16}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Neben dem Aethyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols durch Erhitzen des 2[1],3,6-Tribrompseudocumenol-Acetats (S. 451) mit Alkohol (A., SHELDON, *A.* **301**, 270). Aus dem 2[1]-Aethyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols (S. 687) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., SH.). — Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 64—66°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Natronlauge.

Acetylirter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrompseudocumenols $C_{20}H_{20}O_3Br_4 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_3$. *B.* Durch Reduction des acetylirten Dibrom-p-oxypseudocumyläthers des Dibrom-p-Oxypseudocumylbromids (s. u.) in siedendem Eisessig mit Zinkstaub (A., T., W., *B.* **32**, 3330). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 204—205°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn. Wird durch Digestion mit Natriummethylatlösung in 3,6-Dibrompseudocumenol (S. 449) und den 2[1]-Methyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols (S. 687) gespalten. Durch Einleiten von HBr in eine siedende, essigsaure Lösung des Aethers entstehen Dibrom- und Tribrom-Pseudocumenol.

Acetylirter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylbromids $C_{20}H_{19}O_3Br_5 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2Br$. *B.* Durch Einwirkung von HBr bei 80° auf eine Lösung des acetylirten Dibrom-p-oxypseudocumyläthers des Dibrom-p-Oxypseudocumyläthyläthers (s. u.) in Eisessig (A., T., W., *B.* **32**, 3325; vgl.: A., SH., *A.* **301**, 273). — Nadeln (aus siedendem Eisessig oder Xylol). Schmelzp.: 219—221°. Mässig löslich in heissem Eisessig und Xylol, sehr wenig in Alkohol. Wird durch HBr bei Wasserbadtemperatur oder in siedendem Eisessig in 2[1],3,6-Tribrompseudocumenol (S. 450), übergeführt.

Acetylirter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumyljodids $C_{20}H_{19}O_3Br_4J = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2J$. *B.* Durch Einleiten von HJ bei gewöhnlicher Temperatur in eine nicht gekühlte Lösung des acetylirten Dibrom-p-oxypseudocumyläthers des Dibrom-p-oxypseudocumyläthyläthers (s. u.) in Eisessig (A., T., W., *B.* **32**, 3326). — Nadeln. Schmelzp.: 219—221° (Zersetzung). Leicht löslich in heissem Xylol und Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Wird durch HJ bei Wasserbadtemperatur in 2[1]-Jod-3,6-Dibrompseudocumenol (S. 452), durch HCl in Eisessig bei 150° in 2[1]-Chlor-3,6-Dibrompseudocumenol (S. 452) übergeführt.

Acetylirter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyl-Methyläthers $C_{21}H_{22}O_4Br_4 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.O.CH_3$. *B.* Analog derjenigen des Aethyläthers (s. u.) (A., T., W., *B.* **32**, 3326). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 202—204°. Leicht löslich in heissem Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Ligroïn.

Acetylirter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyl-Aethyläthers $C_{22}H_{24}O_4Br_4 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Durch Digestion äquimolekularer Mengen vom Acetat des 2[1],3,6-Tribrompseudocumenols (S. 451) mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (A., T., W., *B.* **32**, 3324; vgl.: A., SHELDON, *A.* **301**, 272). — Nadeln. Schmelzp.: 175—176°. Mässig löslich in heissem Ligroïn, schwer in Alkohol. Giebt beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali den 2[1]-Aethyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols (S. 687), mit HBr den acetylirten Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylbromids (s. o.), mit warmer, 10%iger Schwefelsäure Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohol und Tetrabromdioxytetramethylstilben (S. 606).

Acetylirter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyl-Isoamyläthers $C_{25}H_{30}O_4Br_4 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.O.C_5H_{11}$. *B.* Man lässt zu einer Lösung von 1 Thl. 2[1],3,6-Tribrompseudocumenol-Acetat (S. 451) in 5 Thln. Amylalkohol die äquimolekulare Menge einer 1%igen Natriumamylatlösung tropfen und erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade (A., T., W., *B.* **32**, 3327). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Ligroïn, schwer in Alkohol.

Acetylirter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des acetylirten Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols $C_{22}H_{22}O_5Br_4$ = $(CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem acetylirten Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylbromids (S. 689) und Natriumacetat und Eisessig bezw. Acetanhydrid beim Kochen (A., T., W., *B.* **32**, 3331). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 204—205°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn. Liefert bei 8-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat das Diacetylderivat des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols (Schmelzp.: 105—106°) (S. 688).

Diacetylderivat des Bisdibrom-p-oxypseudocumyläthers (vgl. S. 688) $C_{22}H_{22}O_5Br_4$ = $[C_2H_3O.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2]_2O$. Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 216° (A., A., *B.* **28**, 2918).

2¹-Isobutyrylderivat des 3,6-Dibrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) $C_{13}H_{16}O_3Br_2$ = $(CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.O.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. isobuttersaurem Kalium, gelöst in Isobuttersäure, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. 2¹,3,6-Tribrompseudocumenol (S. 450) in 2 Thln. Isobuttersäure (A., *B.* **29**, 2347). — Schüppchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 103—105°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Alkalien erzeugen Tetramethyltetrabromdioxystilben (S. 606) und eine damit isomere, gegen 230° schmelzende, in Alkali unlösliche Verbindung.

5-Isobutyrylderivat des 2¹-Aethyläthers $C_{15}H_{20}O_3Br_2$ = $(CH_3)_2C_6Br_2(O.C_4H_7O).CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Neben dem isobutyrylirten Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyl-Aethyläthers durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Isobutyrat des 2¹,3,6-Tribrompseudocumenols (S. 451) (A., T., W., *B.* **32**, 3328). — Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol). Schmelzp.: 74—75°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Isobutyrylirter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylbromids $C_{22}H_{23}O_3Br_5$ = $(CH_3)_2C_6Br_2(O.C_4H_7O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2Br$. *B.* Aus dem isobutyrylirten Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyl-Aethyläthers (s. u.), gelöst in Eisessig, und HBr bei 50° (A., T., W., *B.* **32**, 3328). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—193°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in heissem Eisessig.

Isobutyrylirter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyläthyl-Aethers $C_{24}H_{28}O_4Br_4$ = $(CH_3)_2C_6Br_2(O.C_4H_7O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Neben dem 5-Isobutyrylderivat des 2¹-Aethyläthers vom Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohol (s. o.) aus dem Isobutyrat des 2¹,3,6-Tribrompseudocumenols (S. 451) und einem Aequivalent Natriumäthylat in absolutem Alkohol (A., T., W., *B.* **32**, 3327). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in heissem Alkohol und Eisessig.

2¹-Acetyl-5-Isobutyrylderivat des 3,6-Dibrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) $C_{15}H_{18}O_4Br_2$ = $(CH_3)_2C_6Br_2(O.C_4H_7O).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Isobutyrat des 2¹,3,6-Tribrompseudpcumenols (S. 451) mit Silberacetat in Benzollösung (A., Sheldon, *A.* **301**, 281). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 90—91°. Leicht lölich in den meisten Mitteln.

2¹-Isobutyryl-5-Acetylderivat des 3,6-Dibrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) $C_{15}H_{18}O_4Br_2$ = $(CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_4H_7O$. *B.* Aus dem Acetat des 2¹,3,6-Tribrompseudocumenols (S. 451) in Benzollösung mittels isobuttersauren Silbers (äquimolekulare Menge) (A., S., *A.* **301**, 279). — Theils rhombische, theils sechsseitige Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 79—80°. Leicht löslich in den meisten Mitteln.

Carbanilsäurederivat des 3,6-Dibrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) $C_{16}H_{15}O_3NBr_2$ = $C_9H_9Br_2O.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf 130° von 1 Mol.-Gew. Oxydibrompseudocumenol mit 1 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (S. 183) (A., Avery, *B.* **28**, 2916). — Krystalle aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 135°.

2¹-Carbanilsäureester des 5-Methyläthers $C_{17}H_{17}O_3NBr_2$ = $(CH_3)_2C_6Br_2(O.CH_3).CH_2.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. des 5-Methyläthers (S. 687) mit 1 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (S. 183) (+ Benzol) (A., Baum, *B.* **29**, 2339). — Säulen aus Benzol + wenig Ligroïn. Schmelzp.: 157—158°. Mässig löslich in warmem Benzol und Alkohol, schwer in siedendem Ligroïn.

2¹-Methyläther des 1¹,3,6-Tribrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) $C_{10}H_{11}O_2Br_3$ = $(CH_2Br)^1(CH_3)^4C_6Br_2^{3,6}(OH)^5(CH_2.O.CH_3)^2$. *B.* Aus 1¹,2¹,3,6-Tetrabrompseudocumenol(5) (S. 451—452) und Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur oder bei kurzem Kochen (Auwers, Ebner, *B.* **32**, 3462). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 107—108°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Ligroïn, schwierig in Methylalkohol. Wird durch Zinkstaub und Eisessig zum 2¹-Methyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols (S. 687) reducirt.

Bisbromoxypseudocumylsulfid $C_{18}H_{20}O_2Br_2S = [(CH_3)_2{}^{1,4}C_6HBr^6(OH)^5.CH_2{}^2.]_2S$. *B.* Aus 2^1,6-Dibrompseudocumenol (S. 449) durch Schütteln mit wässeriger Schwefelkaliumlösung und Ausfällen mittels Kohlensäure (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 124). — Nadeln aus siedendem Benzol. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Aceton, sonst schwer löslich.

O-Methyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylmercaptans $C_{10}H_{12}OBr_2S = (CH_3)_2{}^{1,4}C_6Br_2{}^{3,6}(O.CH_3)^5(CH_2.SH)^2$. *B.* Bei der Einwirkung von methylalkoholischem Natriummethylat auf den Methyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylrhodanids (s. u.) (A., SCHUMANN, *B.* **34**, 4278). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp: 94—95°. Leicht löslich. Bei der Einwirkung von Brom in Aether entsteht das Disulfid.

Bisdibromoxypseudocumylsulfid $C_{18}H_{18}O_2Br_4S = [(CH_3)_2{}^{1,4}C_6Br_2{}^{3,6}(OH)^5.CH_2{}^2.]_2S$. *B.* Beim Schütteln von 2^1,3,6-Tribrompseudocumenol (S. 450) mit wässeriger Na_2S-Lösung (A., BAUM, *B.* **29**, 2346). Bei der Einwirkung von alkoholischem Natron oder Natriummethylat oder Natriumsulfid auf Dibrom-p-Acetoxypseudocumylrhodanid (s. u.) (A., SCHUMANN, *B.* **34**, 4274). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 245° (rasch erhitzt). Fast unlöslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether u. s. w. Beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht 2,5-Dibromphloron (Hptw. Bd. III, S. 363).

Dimethyläther $C_{20}H_{22}O_2Br_4S = [(CH_3)_2C_6Br_2(O.CH_3).CH_2.]_2S$. *B.* Aus dem Sulfid mit KOH, Holzgeist und CH_3J (A., B.). Aus dem O-Methyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylmercaptans (s. o.), Natriumäthylat und dem Methyläther des 2^1,3,6-Tribrompseudocumenols (A., SCH., *B.* **34**, 4279). — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 188—189° (A., SCH.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Diacetat $C_{22}H_{22}O_4Br_4S = [(CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.]_2S$. *B.* Aus dem Sulfid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., SCH.). — Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 232—233°.

Dimethyläther des Bisdibrom-p-oxypseudocumyldisulfids $C_{20}H_{22}O_2Br_4S_2 = [(CH_3)_2{}^{1,4}C_6Br_2{}^{3,6}(O.CH_3)^5.CH_2{}^2.]_2S_2$. *B.* Bei der Einwirkung von methylalkoholischem Natriummethylat auf den Methyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylrhodanids (s. u.) (AUWERS, SCHUMANN, B. **34**, 4278). Aus dem O-Methyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylmercaptans (s. o.) und Brom in Aether (A., SCH.). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 187° bis 188°. Leicht löslich in warmem Benzol, schwerer in Eisessig, sehr wenig in Petroleumäther. Beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig entsteht der O-Methyläther des Mercaptans.

Dibrom-p-Oxypseudocumylrhodanid $C_{10}H_9ONBr_2S = (CH_3)_2{}^{1,4}C_6Br_2{}^{3,6}(OH)^5.(CH_2.SCN)^2$. *B.* Man erhitzt Dibrom-p-Oxypseudocumylbromid (S. 450) in Acetonlösung mit Rhodankalium (AUWERS, SCHUMANN, *B.* **34**, 4276). — Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Digeriren mit Methylalkohol entsteht der 2^1-Methyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylalkohols (S. 687). Derselbe Aether entsteht beim Erwärmen mit Natriummethylat. In wässeriger Natronlauge löst sich das Rhodanid nur langsam auf; es bildet sich hierbei das Dioxy-Tetramethyl-Tetrabromstilben (S. 606).

Methyläther $C_{11}H_{11}ONBr_2S = (CH_3)_2C_6Br_2(O.CH_3).CH_2.SCN$. *B.* Beim Digeriren von Dibrom-p-Methoxypseudocumylbromid mit Rhodankalium in Alkohol (A., S., *B.* **34**, 4278). — Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 107—108°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich in warmem Alkohol, Eisessig und Ligroïn, schwer in kaltem Ligroïn und Aether. Ist gegen wässeriges Alkali auch in der Hitze beständig. Alkoholisches Natriummethylat erzeugt nebeneinander das Disulfid $[CH_3O.C_6(CH_3)_2Br_2.CH_2.]S_2$ (s. o.) und den O-Methyläther $CH_3.O.C_6(CH_3)_2Br_2.CH_2.SH$ (s. o.) des Mercaptans.

Dibrom-p-Acetoxypseudocumylrhodanid $C_{12}H_{11}O_2NBr_2S = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.SCN$. *B.* Man kocht das Acetat des 2^1,3,6-Tribrompseudocumenols (S. 451) und Rhodankalium in alkoholischer Lösung (A., S., *B.* **34**, 4276). — Blättchen. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn und Aether. Wird von wässerigem Alkali auch in der Hitze nicht angegriffen. Alkoholische Natronlauge oder Natriummethylat erzeugt das Bisdibromoxypseudocumylsulfid (s. o.). Auch Natriumsulfid in heisser alkoholischer Lösung erzeugt diese Verbindung.

5) ***1,3-Dimethyl-5-Methylolphenol(2)*** $(CH_3)_2{}^{1,3}C_6H_2(OH)^2(CH_2.OH)^5$. **4,6-Dibromderivat, Dibrom-p-Oxymesitylalkohol** $C_9H_{10}O_2Br_2 = (CH_3)_2{}^{1,3}C_6Br_2{}^{4,6}(OH)^2CH_2.OH)^5$. *B.* Aus seinem Diacetylderivat (S. 692) mittels alkoholischer Kalilauge (AUWERS, ALLENDORFF, *A.* **302**, 94). Neben Bis-Dibromoxymesityläther (S. 692) durch Erhitzen des 4,6,5^1-Tribrommesitols (S. 456) (4 g) in Aceton (24 ccm) (zum Sieden) und Zutropfen von Wasser (20 ccm) (A., A.). Aus 4,6-Dibrom-1,3-Xylenol(2) (S. 443) und Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge (A., TRAUN, *B.* **32**, 3315). — Krystalle (aus Xylol). Schmelzpunkt: 186° (Aufschäumen). Leicht löslich in Alkohol, Aether und kaltem Eisessig, sonst schwer löslich. Geht beim Erhitzen auf 160—170° unter Wasserverlust in Bis-Dibrommesityläther über. Wird in Eisessig bei Wasserbadtemperatur mittels HBr in 4,6,5^1-Tribrommesitol zurückverwandelt.

5^1-Methyläther $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus 4,6,$5^1$-Tribrommesitol (S. 456) und überschüssigem Methylalkohol beim Kochen (A., T., WELDE, *B.* **32**, 3304). — Monokline Tafeln (SALOMON, *C.* **1900** I, 713) (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn und Methylalkohol.

5^1-Aethyläther $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus 4,6,$5^1$-Tribrommesitol (S. 456) durch Kochen mit absolutem Alkohol (A., A., *A.* **302**, 88). Aus dem Acetat des 4,6,5^1-Tribrommesitols (S. 456) mittels alkoholischer Kalilauge (A., A.). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkalien, Alkohol, Aether u. s. w.

Bis-Dibromoxymesityläther $C_{18}H_{18}O_3Br_4 = [(CH_3)_2{}^{1,3}C_6Br_2{}^{4,6}(OH)^2.CH_2{}^5.]_2O$. *B.* Aus Dibrom-p-Oxymesitylalkohol durch 2-stdg. Erhitzen auf 160—170° (A., T., *B.* **32**, 3316). Neben Dibrom-p-Oxymesitylalkohol durch Erhitzen des 4,6,5^1-Tribrommesitols (S. 456) mit wässerigem Aceton (A., A., *A.* **302**, 94; A., T., *B.* **32**, 3309). — Schmelzp.: 256° (Bräunung, Aufschäumen). Schwer löslich in heissem Eisessig, spurenweise löslich in allen anderen organischen Lösungsmitteln.

Bis-Dibrommethoxymesityläther $C_{20}H_{22}O_3Br_4 = [(CH_3)_2C_6Br_2(O.CH_3).CH_2.]_2O$. *B.* Aus Bis-Dibromoxymesityläther durch Digestion mit Methyljodid und Natriummethylat (A., T., *B.* **32**, 3317). — Nädelchen (aus Ligroïn oder absolutem Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 205—206°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn.

2-Acetylderivat des 4,6-Dibrom-1,3-Dimethyl-5-Methylolphenols(2), Dibrom-p-Acetoxymesitylalkohol $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.OH$. *B.* Aus dem Acetat des 4,6-Dibrom-5^1-Jodmesitols(2) (S. 457) und feuchtem Ag_2O in acetonisch-wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (A., T., W., *B.* **32**, 3305). — Nädelchen (aus Ligroïn + wenig Aceton). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn. Wird durch HBr-Gas in kalter Eisessiglösung in 4,6,5^1-Tribrommesitol übergeführt.

Salpetersäureester des Dibrom-p-Acetoxymesitylalkohols $C_{11}H_{11}O_5NBr_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.NO_2$. *B.* Durch Digestion des Acetats vom 4,6-Dibrom-5^1-Jodmesitol mit $AgNO_3$ (A., BROICHER, *B.* **34**, 4273 Anm.). — Nadeln. Schmelzp.: 153—154°.

5^1-Acetylderivat des 4,6-Dibrom-1,3-Dimethyl-5-Methylolphenols(2), Dibrom-p-Oxymesitylacetat $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus 4,6,$5^1$-Tribrommesitol mittels Natriumacetats (etwas mehr als die äquimolekulare Menge) in heisser essigsaurer Lösung oder in der Kälte mittels Silberacetats und Eisessig (A., A., *A.* **302**, 84). — Prismen. Schmelzp.: 165—166°. Leicht löslich in organischen Mitteln, mit Ausnahme von Petroleumäther und Eisessig. Giebt mit Natronlauge das Tetrabromderivat des 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-Tetramethyl-Stilbens (Schmelzp.: 232°).

2,5^1-Diacetylderivat $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem 5^1-Acetylderivat durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (A., A., *A.* **302**, 86). Aus dem Acetat des Dibrom-p-Oxymesitylbromids durch Einwirkung von Silberacetat in Benzol (A., A.). — Nadeln aus heissem Eisessig. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausgenommen in Ligroïn und Essigsäure. Wird in essigsaurer Lösung durch HBr-Gas zunächst in das Acetat des Dibrom-p-Oxymesitylbromids, dann in dieses selbst verwandelt, durch alkoholisches Kali unter Bildung des Dibrom-p-Oxymesitylalkohols verseift.

2-Acetylderivat des 5^1-Methyläthers $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.CH_3$. Täfelchen. Schmelzp.: 109—110° (A., T., W., *B.* **32**, 3305).

2-Acetylderivat des 5^1-Aethyläthers $C_{13}H_{16}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus dem 5^1-Aethyläther (s. o.) mittels Essigsäureanhydrids (A., A., *A.* **302**, 81). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln.

Acetylirter Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-Oxymesitylbromids $C_{20}H_{19}O_3Br_5 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2Br$. *B.* Man leitet in eine Mischung von 1 g acetylirtem Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-oxymesityl-Aethyläthers (s. u.) und 80 ccm Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur HBr, bis die Flüssigkeit stark raucht und erwärmt dann etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade (A., T., W., *B.* **32**, 3325). — Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 254—255°.

Acetylirter Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-oxymesityl-Methyläthers $C_{21}H_{22}O_4Br_4 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.O.CH_3$. *B.* Analog derjenigen des Aethyläthers (s. u.) (A., T., W., *B.* **32**, 3326). Aus dem 5^1-Methyläther des Dibrom-p-Oxymesitylalkohols (s. o.) und dem Acetat des Dibrom-p-Oxymesitylbromids in Gegenwart von Natriummethylat (A., T., W., *B.* **32**, 3327). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 220—221°. Leicht löslich in heissem Benzol, Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroïn.

Acetylirter Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-oxymesityl-Aethyläthers $C_{22}H_{24}O_4Br_4 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Durch Digestion

äquimolekularer Mengen von acetylirtem Dibrom-p-Oxymesitylbromid und Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung (A., T., W., *B.* **32**, 3324; vgl. A., A., *A.* **302**, 92). — Schmelzp.: 217—218°. Leicht löslich in heissem Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn. Verhält sich analog dem entsprechenden Pseudocumylderivat (S. 689).

Acetylirter Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-oxymesityl-Isoamyläthers $C_{25}H_{30}O_4Br_4 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.O.C_5H_{11}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen des Acetats vom Dibrom-p-Oxymesitylbromid und Natriumamylat in Amylalkohol (A., T., W., *B.* **32**, 3327). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). Schmelzp.: 163—164°.

Diacetylderivat des Bis-Dibromoxymesityläthers $C_{22}H_{22}O_5Br_4 = [(CH_3)_2C_6Br_2(O.C_2H_3O).CH_2.]_2O$. *B.* Aus dem Acetat des Dibrom-p-Oxymesitylbromids mittels frisch dargestellten Silberoxyds in benzolischer Lösung (A., A., *A.* **302**, 90). Aus Bis-Dibromoxymesityläther (S. 692) durch Essigsäureanhydrid (A., T., *B.* **32**, 3316). — Nadeln aus Ligroïn-Benzol. Schmelzp.: 228—229°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, schwer in kaltem Eisessig und Ligroïn.

Isobutyrylirter Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-oxymesityl-Aethyläthers $C_{24}H_{28}O_4Br_4 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.CO.C_3H_7).CH_2.O.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Isobutyrat des Dibrom-p-Oxymesitylbromids (S. 456) in absolut alkoholischer Lösung (A., T., W., *B.* **32**, 3328). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 182—183°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether und Ligroïn.

2-Carbanilsäurederivat des Dibrom-p-Oxymesitylacetates $C_{18}H_{17}O_4NBr_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.CO.NH.C_6H_5).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Dibrom-p-Oxymesitylacetat (S. 692) und Phenylisocyanat (S. 183) in Benzol bei 100° (A., T., W., *B.* **32**, 3308). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: (unscharf) 163—164°. Schwer löslich in Ligroïn.

2b. 1-Butylol(1³)-Phenol(2) $C_{10}H_{14}O_2 = (HO)^2C_6H_4[CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3]^1$.

Anhydrid, 2-Methyl-2,3-Didihydrobenzopyran $C_{10}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ O\text{—}CH.CH_3\end{matrix}$.
B. Bei 24-stdg. Kochen von 50 g Methyldihydrocumarketon (Hptw. Bd. III, S. 149), gelöst in 500 ccm Alkohol mit 150 g Zinkstaub und 200 ccm rauchender Salzsäure (Harries, Busse, *B.* **28**, 502). — Flüssig. Kp_{762}: 223—226°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3. *Alkohole $C_{11}H_{16}O_2$ (*S. 1111*).

2) ***Carvacrotinalkohol, 1-Methyl-4-Methoäthyl-3-Methylolphenol(6)*** $(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_2(OH)^6(CH_2.OH)^3$. *B.* Aus Carvacrol (S. 458) und Formaldehyd in verdünnter Natronlauge (Bayer & Co., D.R.P. 85588; *Frdl.* **IV**, 96). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 97°. Lösung in conc. Schwefelsäure himbeerroth.

4. Hexylol(1³)-Phenol(2) $C_{12}H_{18}O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH(OH).C_3H_7$

Anhydrid, 2-Propyl-2,3-Dihydrobenzopyran $C_{12}H_{16}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ O\text{—}CH.C_3H_7\end{matrix}$.
B. Bei 24-stdg. Kochen von 10 g Propyldihydro-o-Cumarketon (Hptw. Bd. III, S. 154), gelöst in Alkohol mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure (Harries, Busse, *B.* **29**, 377). — Flüssig. Kp: 254—257°. D: 0,9946. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol u. s. w.

B. *Phenolalkohole $C_nH_{2n-8}O_2$ bis $C_nH_{2n-16}O_2$ (*S. 1111—1112*).

Vor 1. Phenolalkohole $C_9H_{10}O_2$.

1) ***1-Propen(1¹)-ylol(1¹)-Phenol(4)*** $OH.C_6H_4.C(OH):CH.CH_3$. **4-Methyl-1¹-Aethyläther** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3.O.C_6H_4.C(O.C_2H_5):CH.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Anetholdibromid (S. 497) mit überschüssigem Natriumäthylat (Hell, Hollenberg, *B.* **29**, 687). — Oel. Kp: 258—260°. Kp_{13}: 135—138°. Wird von verdünnten Säuren rasch in Propionylanisol (Hptw. Bd. III, S. 141) umgewandelt.

4-Methyl-1¹-Aethyläther des 1-Propenylol-3-Bromphenols(4) $C_{12}H_{15}O_2Br = CH_3.O.C_6H_3Br.C(O.C_2H_5):CH.CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Bromanetholbromid (S. 448) mit überschüssigem Natriumäthylat (H., H., *B.* **29**, 683). — Flüssig. Kp_{16}: 180—182°. Zerfällt beim Destilliren an der Luft in Aethylen und das Ketonderivat $CH_3.O.C_6H_3Br.CO.C_2H_5$ (Hptw. Bd. III, S. 142, Z. 1 v. o.). Dieses entsteht auch beim Stehen des Aethers und sofort beim Zusammenbringen mit conc. Säuren.

2) ***1-Propen(1¹)-ylol(1³)-Phenol(2)*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.OH$ *s. o-Cumaralkohol, Hptw. Bd. II, S. 1099.*

I. *Phenolalkohole $C_{10}H_{12}O_2$ (*S. 1111*).

1) *Die im Hptw. S. 1111, Z. 25 v. u. als* ***Methyl-o-Cumaralkohol*** *aufgeführte Verbindung ist Methyldihydrocumarketon $HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ und daher hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. III, S. 149.*

2) ***1-Methyl-4-Methoäthenylol(4²)-phenol(3)*** $CH_3.C_6H_3(OH).C(CH_3):CH.OH$. **3-Essigsäure-4²-Salpetersäure-Ester des 2,4²,5,6-Tetrabromderivats** $C_{12}H_9O_5NBr_4 = CH_3.C_6Br_3(O.CO.CH_3).C(CH_3):CBr.O.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von Silberacetat + Silbernitrat auf Pentabromdehydrothymolacetat (Spl. zu Bd. III, S. 480) in Alkohol (Baeyer, Villiger, *B.* **34**, 49). — Schmelzp.: 89°.

2. *Phenolalkohole $C_{13}H_{12}O_2$ (*S. 1111*).

2) ***o-Oxybenzhydrol, Phenyl-o-Oxyphenylcarbinol*** $HO.C_6H_4.CH(OH).C_6H_5$. Anhydrid, Cyclophenylenbenzylidenoxyd $C_{13}H_{10}O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH.C_6H_5\\ \vdots\\ O\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt 5 g 7-Amino-2-Oxydiphenylmethan (S. 539) mit 5 g conc. Salzsäure und 15 ccm H_2O 3 Stunden auf 135° und dann 7 Stunden auf 170° (Cohn, *M.* **16**, 273). — Gelbe, monokline Nädelchen. Schwärzt sich bei 200° und ist bei 210° dickflüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroïn, Wasser und verdünnten Säuren, löslich in verdünnten Alkalien. Die Zersetzung durch HJ liefert 1,2,3-Triphenylpropan (S. 128) und andere complicirte Kohlenwasserstoffe (C., *C.* **1898** II, 284). — $Na.C_{13}H_9O$. Braunes Pulver, erhalten aus $C_{13}H_{10}O$ mit Natriumäthylat und Aether.

Aethylderivat $C_{15}H_{14}O = C_{13}H_9O.C_2H_5$. *B.* Aus Cyclophenylenbenzylidenoxyd, KOH und C_2H_5J (C., *M.* **16**, 279). — Kryställchen. Wird bei 168—170° dickflüssig. Unlöslich in Alkohol und Alkalien, leicht löslich in heissem Benzol und Chloroform.

Acetylderivat $C_{15}H_{12}O_2 = C_{13}H_9O.C_2H_3O$. Nädelchen. Ist bei 190° dickflüssig (C., *M.* **16**, 281). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Aether, fast unlöslich in Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Alkalien.

Benzoylderivat $C_{20}H_{14}O_2 = C_{13}H_9O.C_7H_5O$. Krystallpulver. Wird bei 190° dickflüssig (C.). Unlöslich in Alkohol und Ligroïn, leicht löslich in Chloroform.

4. Oxynaphtyläthyl-Dimethylcarbinol $C_{15}H_{18}O_2 = HO.C_{10}H_6.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.OH$.

Anhydride von Oxynaphtyläthyl-Dimethylcarbinolen sind die Lapachane $C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \vdots\\ O - C(CH_3)_2\end{matrix}$ (Spl. zu Bd. III, S. 403).

5. Phenyldihydro-o-Cumaralkohol, 1-Phenyl-3-o-Oxyphenylpropanol(1) $C_{15}H_{16}O_2$

$= OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Bei der Reduction von o-Oxybenzalacetophenon (Harries, Busse, *B.* **29**, 379) oder von o-Oxybenzylacetophenon (Feuerstein, Musculus, *B.* **34**, 411) mit Natriumamalgam. — Mikroskopische Nädelchen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 96—97°. 1 g löst sich in 2,3 ccm siedendem Benzol. Beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht das Anhydrid (s. u.).

Anhydrid, Flavan (vgl. F., M., *B.* 34, 412), **2-Phenyl-2,3-Dihydrobenzopyran** $C_{15}H_{14}O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \vdots\\ O - CH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 2 g Phenyldihydro-o-Cumaralkohol mit 10 g methylalkoholischer Salzsäure von 2% (H., B., *B.* **29**, 380). — Krystalle aus Holzgeist. Schmelzp.: 44—45°. 1 g löst sich bei 18° in 7 ccm Alkohol. Sehr leicht löslich in Aether u. s. w.

C. *Phenolalkohole $C_nH_{2n-18}O_2$ bis $C_nH_{2n-26}O_2$ (*S. 1112*).

I. *Phenolalkohole $C_{14}H_{10}O_2$ (*S. 1112*).

1) **α-Oxyanthranol, 3,9-Dioxyanthracen*** (*S. 1112, Z. 15 v. o.*). Constitution:

$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(OH)-\\ CH-\end{matrix}$ [Ring mit OH] (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* **31**, 2794).

2) *2,9-Dioxyanthracen* $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CH}>C_6H_3(OH)$. *B.* Durch Lösen von 4'-Oxydiphenylmethancarbonsäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1698) in conc. Schwefelsäure (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2793). — Gelbliche, prismatische Nädelchen aus Alkohol, die sich von 180° an rosa bis rothbraun färben und bei 221° schmelzen. Leicht löslich in heissem Eisessig, Alkohol und Benzol, sehr wenig in $CHCl_3$. Die gelbe Lösung in verdünnter Kalilauge färbt sich leicht roth.

Diacetylderivat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8O_2(C_2H_3O)_2$. Büschelförmige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 141—142°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol (B., Y. D. S., *B.* **31**, 2794). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 2-Acetoxyanthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 418, Z. 2 v. u.).

1a. 4-Methyl-2,9-Dioxyanthracen $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CH}>C_6H_2(CH_3)(OH)$. *B.* Durch Verreiben von 4'-Oxy-2'-Methyldiphenylmethancarbonsäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1700) mit conc. Schwefelsäure (B., Y. D. S., *B.* **31**, 2795). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 224°. In Alkohol nicht ganz leicht, in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

Diacetylderivat $C_{19}H_{16}O_4 = C_{15}H_{10}O_2(C_2H_3O)_2$. Mikroskopische Blättchen oder Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 172—173° (B., Y. D. S., *B.* **31**, 2795).

2. *Phenolalkohole $C_{19}H_{16}O_2$ (*S. 1112*).

1) *o-Oxytriphenylcarbinol* $(HO.C_6H_4)(C_6H_5)_2C.OH$. Farbstoffe vom Typus: $HO.C_6H_4.C[C_6H_4.N(CH_3)_2]:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ entstehen beim Erwärmen der Anilide von o-Oxysäuren mit Dimethylanilin (S. 148) und $POCl_3$ (NÖLTING, *B.* **30**, 2589).

2) *m-Oxytriphenylcarbinol* $(OH.C_6H_4)(C_6H_5)_2C.OH$. **m-Oxy-p',p''-Bisdiäthylaminotriphenylcarbinol, m-Oxybrillantgrünleukohydrat** $C_{27}H_{34}O_2N_2 = (HO.C_6H_4)[(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2C.OH$. *B.* Aus dem Patentblau (s. u.) durch Kochen (66 Stunden) mit starker Salzsäure (E. u. H. ERDMANN, *A.* **294**, 377). — Grünes Pulver.

Säure des Patentblaus, Oxybrillantgrünsultonsulfonsäure $C_{27}H_{32}O_7N_2S_2 = SO_3H.C_6H_2(OH).C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.N(C_2H_5)_2}{C_6H_4:N(C_2H_5)_2}$ (mit Brücke SO_3). *B.* Aus 3-Oxyleukobrillantgrünsulfonsäure(4) (S. 544) durch Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydrid und darauffolgende Oxydation mit Bleisuperoxyd (Höchster Farbw., D.R.P. 46384; *Frdl.* **II**, 31; E. u. H. E., *A.* **294**, 386). — Bei der Oxydation mit CrO_3 oder Eisensalzen entstehen in Wasser mit indigoblauer Farbe lösliche Farbstoffe (H. F., D.R.P. 60961; *Frdl.* **III**, 152). Geht durch Erhitzen mit starker Salzsäure unter Abspaltung der Sulfongruppen in m-Oxy-Bisdiäthylaminotriphenylcarbinol (s. o.) über. Spaltet schon beim Destilliren mit 5%iger Natronlauge den Stickstoff vollständig als Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) ab und geht in einen sehr leicht löslichen, rosolsäureähnlichen Farbstoff über (E. u. H. E., *A.* **294**, 376). — Das Magnesiumsalz $Mg(C_{27}H_{31}O_7N_2S_2)_2 + 3H_2O$ ist das Patentblau des Handels (E. u. H. E., *A.* **294**, 376). Blaugrüne Blättchen. Sehr hygroskopisch.

XVIII. *Phenolalkohole mit drei Atomen Sauerstoff

(*S. 1112—1116*).

A. *Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_3$ (*S. 1112—1113*).

I. *Phenolalkohole $C_7H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3(CH_2.OH)$ (*S. 1112—1113*).

1) **1-Methylolphendiol(3,4)* (*S. 1112—1113*). * **3-Methyläther, Vanillylalkohol** $C_8H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH_2.OH$ (*S. 1112—1113*). *B.* Aus Guajakol (S. 546) und Formaldehyd in verdünnter Natronlauge (MANASSE, *B.* **27**, 2411; BAYER & Co., D.R.P. 85588; *Frdl.* **IV**, 96). — Liefert mit überschüssigem Formaldehyd + verdünnter Natronlauge die Verbindung $C_8H_{10}O_3 + CH_2O$ (s. u.).

Verbindung mit Formaldehyd $C_8H_{10}O_3 + CH_2O$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Formaldehyd in 1 Mol.-Gew. Guajakol, gelöst in etwas mehr als 1 Mol.-Gew. verdünnter Natronlauge (M., *B.* **27**, 2411). — Zerfällt beim Erhitzen in $C_8H_{10}O_3$ und CH_2O.

Glykovanillylalkohol *s. Hptw. Bd. III, S. 577.*

2. Phenolalkohole $C_8H_{10}O_3 = HO.C_6H_3(CH_2.OH)_2$.

1) ***1,2-Dimethylolphenol(4), 4-Oxy-1,2-Xylylenglykol*** $(HO)^4C_6H_3(CH_2.OH)^{1,2}$.
3,5,6-Tribrom-4-Oxy-1,2-Xylylenglykol $C_8H_7O_3Br_3 = HO.C_6Br_3(CH_2.OH)_2$. *B.* Durch langes Kochen des 1-Bromomethyl-2-Methylol-3,4,6-Tribromphenols(5) (S. 683) mit wässerigem Aceton (Auwers, v. Erggelet, *B.* **32**, 3020; vgl.: A., *B.* **32**, 2997). — Gelbe Kryställchen aus Benzol. Schmelzp.: 185°. Wird beim Kochen mit Alkoholen ätherificirt, durch HBr in Eisessig in 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromid (S. 441) übergeführt.

2¹-Monomethyläther $C_9H_9O_3Br_3 = HO.C_6Br_2(CH_2.OH)(CH_2.O.CH_3)$. *B.* Durch Verseifen des aus dem Diacetylderivat (S. 684) des 1-Bromomethyl-2-Methylol-3,4,6-Tribromphenols(5) und (wasserfreiem) Methylalkohol bei 140—150° entstehenden Diacetates (A., Broicher, *B.* **32**, 3479). — Nadeln (aus Toluol und Benzol). Schmelzp.: 176—178°.

1¹,2¹-Dimethyläther $C_{10}H_{11}O_3Br_3 = HO.C_6Br_3(CH_2.O.CH_3)_2$. *B.* Durch 16-stdg. Kochen des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenglykols mit Methylalkohol (A., v. E., *B.* **32**, 3021). — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn.

1¹,2¹-Diäthyläther $C_{12}H_{15}O_3Br_3 = HO.C_6Br_3(CH_2.O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen des 2¹-Aethyläthers (S. 684) vom 1-Bromomethyl-2-Methylol-3,4,6-Tribromphenol(5) mit Alkohol auf 125—135° (A., v. E., *B.* **32**, 3022). Durch 6—7-stdg. Erhitzen des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromids (S. 441) (5 g) mit absolutem Alkohol (50 ccm) auf 130—140° (A., v. E.). — Prismen und Würfel aus Alkohol. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich.

Triacetylderivat $C_{14}H_{13}O_6Br_3 = (CH_3.CO.O)C_6Br_3(CH_2.O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des 4-Acetoxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenbromids (S. 441) mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung (A., v. E., *B.* **32**, 3025). Durch Erwärmen des Diacetylderivats (S. 684) vom 1-Bromomethyl-2-Methylol-3,4,6-Tribromphenol(5) mit Silberacetat in Eisessig (A., v. E.). Durch 1—2-stdg. Kochen des 4-Oxy-3,5,6-Tribrom-1,2-Xylylenglykols mit Essigsäureanhydrid (A., v. E.). — Nädelchen aus Methylalkohol oder Ligroïn. Schmelzp.: 133° bis 134°. Ziemlich schwer löslich in Methylalkohol und Ligroïn, sonst leicht löslich.

4,2¹-Diacetylderivat des 1¹-Methyläthers $C_{13}H_{13}O_5Br_3 = C_2H_3O.O.C_6Br_3(CH_2.O.CH_3)(CH_2.O.C_2H_3O)$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen des 2¹-Methyläthers vom 1-Bromomethyl-2-Methylol-3,4,6-Tribromphenol(5) (S. 683) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (A., v. E., *B.* **32**, 3018). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich.

4,2¹-Diacetylderivat des 1¹-Aethyläthers $C_{14}H_{15}O_5Br_3 = C_2H_3O.O.C_6Br_3(CH_2.O.C_2H_5)(CH_2.O.C_2H_3O)$. *B.* Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 105—107° (A., v. E.).

2) ***1,3-Dimethylphenol(4), 4-Oxy-1,3-Xylylenglykol*** $(HO)^4C_6H_3(CH_2.OH)^{1,3}$.
2,5,6-Tribrom-4-Oxy-1,3-Xylylenglykol $C_8H_7O_3Br_3 = HO.C_6Br_3(CH_2.OH)_2$. *B.* Durch Einwirkung von wässerigem Aceton auf 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenbromid (Auwers, Hampe, *B.* **32**, 3010; vgl.: A., *B.* **32**, 2990). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol.

1¹,3¹-Dimethyläther $C_{10}H_{11}O_3Br_3 = HO.C_6Br_3(CH_2.O.CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenbromid durch Einwirkung von Methylalkohol (A., Campenhausen, *B.* **29**, 1131). — Schmelzp.: 93—94° (A., H., *B.* **32**, 3010). Bromwasserstoff, in die essigsaure Lösung eingeleitet, regenerirt das Oxytribromxylylenbromid.

4,1¹,3¹-Trimethyläther $C_{11}H_{13}O_3Br_3 = CH_3.O.C_6Br_3(CH_2.O.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des 1¹,3¹-Dimethyläthers mit Methyljodid, Natriummethylat und Methylalkohol auf 100—120° (A., H., *B.* **32**, 3011). — Nädelchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich. Bei der Einwirkung von HBr entsteht 4-Methoxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenbromid.

1¹,3¹-Diäthyläther $C_{12}H_{15}O_3Br_3 = HO.C_6Br_3(CH_2.O.C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethyläther (A., C., *B.* **29**, 1132). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 62—64°.

1¹ oder 3¹-Monoacetylderivat $C_{10}H_9O_4Br_3 = HO.C_6Br_3(CH_2.OH)(CH_2.O.CO.CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung wässerigen Acetons auf das 1¹,3¹-Diacetylderivat (s. u.) (A., H., *B.* **32**, 3008). — Krystalle aus Ligroïn, die sich bei 170° verändern und bei 230—232° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich in Benzol und Alkohol.

Eine anscheinend isomere Verbindung $HO.C_6Br_3(CH_2.OH)(CH_2.O.CO.CH_3)$ bildet sich bei der Einwirkung von 2%iger wässerig-alkoholischer Natronlauge auf das 1¹,3¹-Diacetylderivat (A., H., *B.* **32**, 3008). Leicht lösliches, krystallinisches Pulver aus Ligroïn. Schmelzp.: 60°.

1¹,3¹-Diacetylderivat $C_{12}H_{11}O_5Br_3 = (HO)^4C_6Br_3(CH_2.O.C_2H_3O)_2{}^{1,3}$. *B.* Aus 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenbromid oder dessen Acetylderivat durch Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig (A., Ziegler, *B.* **29**, 2355; Zincke, *J. pr.* [2] **56**, 176). Durch Einwirkung von kaltem Essigsäureanhydrid auf das 4-Oxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenglykol (A., H., *B.* **32**, 3010). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 172—173°. Schwer

löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Mit HCl-Gas + Eisessig entsteht $1^1,3^1$-Dichlor-2,5,6-Tribromxylenol. HBr regenerirt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Oxy-Tribromxylylenbromid. Durch Einwirkung von Alkalien entsteht ein rothes Pulver von der Zusammensetzung $C_8H_7O_3Br_3$ (A., H., *B.* **32**, 3007; vgl.: A., *B.* **32**, 2993). Salpetersäure oxydirt zu 2,5,6,ω-Tetrabromtoluchinon.

Triacetylderivat $C_{14}H_{13}O_6Br_3 = (CH_3.CO.O)C_6Br_3(CH_2.O.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch 6 stdg. Kochen des 4-Acetoxy-2,5,6-Tribrom-1,3-Xylylenbromids mit Eisessig + Natriumacetat (A., H., *B.* **32**, 3009). — Schmelzp.: 98—99°.

4-Acetylderivat des $1^1,3^1$-Dimethyläthers $C_{12}H_{13}O_4Br_3 = (CH_3.CO.O)C_6Br_3(CH_2.O.CH_3)_2$. Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich (A., H., *B.* **32**, 3011).

3. Phenolalkohole $C_9H_{12}O_3$.

1) ***1-Propylol(1¹)-Phendiol(3,4)*** $(OH)_2^{3,4}C_6H_3[CH(OH).CH_2.CH_3]^1$. **$1^2$-Brom-Propylolphendiol-3-Methyläther-4,1^1-Diäthyläther** $C_{14}H_{21}O_3Br = CH_3.O.C_6H_3(O.C_2H_5).CH(O.C_2H_5).CHBr.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1,3 g Natrium, gelöst in Alkohol, in die Lösung von 20 g Isoeugenoläthylätherdibromid in Alkohol (Hell, Portmann, *B.* **29**, 678). — Oel. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und 1^2-Brompropenylphendiol-3-Methyl-4-Aethyläther.

2) ***1-Methyl-3,4-Dimethylolphenol(6), p-Oxypseudocumylen-o-Glykol*** $(HO)^6C_6H_2(CH_3)^1(CH_2.OH)_2^{3,4}$. **$4^1$-Monomethyläther des 2,5-Dibrom-p-Oxypseudocumylen-o-Glykols** $C_{10}H_{12}O_3Br_2 = HO.C_6Br_2(CH_3)(CH_2.OH).CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus dem Oxykörper $C_9H_9O_2Br_3$ (S. 453), welcher aus Dibrompseudocumenolbromid durch HNO_3 entsteht, durch Einwirkung von überschüssigem Alkali in Methylalkohol (Auwers, Ebner, *B.* **32**, 3459). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Eisessig und Methylalkohol, schwer in Benzol und Ligroïn, löslich in wässerigem Alkali. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe.

$3^1,4^1$-Dimethyläther $C_{11}H_{14}O_3Br_2 = HO.C_6Br_2(CH_3)(CH_2.O.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dibrom-p-Oxypseudocumylen-o-Bromid (S. 451) oder dem 2^1-Methyläther des 1^1,3,6-Tribrom-1,4-Dimethyl-2-Methylolphenols(5) (S. 690) und Methylalkohol bei 130—140° bezw. 100° (A., E., *B.* **32**, 3463). — Prismen (aus verdünntem Methylalkohol). Schmelzp.: 79° bis 80°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4^1-Monoäthyläther $C_{11}H_{14}O_3Br_2 = HO.C_6Br_2(CH_3)(CH_2.OH).CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Analog derjenigen des Methyläthers (A., E.). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 113—114°.

4^1-Methyl-3^1-Aethyläther $C_{12}H_{16}O_3Br_2 = HO.C_6Br_2(CH_3)(CH_2.O.C_2H_5)(CH_2.O.CH_3)$. *B.* Aus dem 4^1-Methyläther des 3^1-Chlor-2,5-Dibrom-1,3-Dimethyl-4-Methylolphenols(6) (S. 686) durch Digestion mit alkoholischer Natronlauge (A., E., *B.* **32**, 3464 Anm.). — Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 80°.

3^1-Acetylderivat des 4^1-Methyläthers $C_{12}H_{14}O_4Br_2 = HO.C_6Br_2(CH_3)(CH_2.O.CH_3).CH_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus dem 4^1-Methyläther des 3^1-Chlor-2,5-Dibrom-1,3-Dimethyl-4-Methylolphenols(6) (S. 686) beim Kochen in essigsaurer Lösung mit Natriumacetat (A., E., *B.* **32**, 3461). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110—111°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn und Petroleumäther. Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in die Diacetylverbindung (s. u.) über. Wird von Alkoholen in der Kälte nicht angegriffen und von verdünnter Natronlauge zunächst gelöst, bei längerer Einwirkung jedoch verändert. Durch HBr entsteht Dibrom-p-Oxypseudocumylen-o-Bromid.

6,3^1-Diacetylderivat des 4^1-Methyläthers $C_{14}H_{16}O_5Br_2 = C_2H_3O.O.C_6Br_2(CH_3)(CH_2.O.CH_3)(CH_2.O.C_2H_3O)$. *B.* Beim Kochen des 4^1-Monomethyläthers mit Acetanhydrid (A., E., *B.* **32**, 3460). — Schwach gelblich gefärbte Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 107—108°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Methylalkohol und Ligroïn. Wird durch verdünnte, alkoholische Natronlauge wieder zum Methyläther verseift.

6,3^1-Diacetylderivat des 4^1-Aethyläthers $C_{15}H_{18}O_5Br_2 = C_2H_3O.O.C_6Br_2(CH_3)(CH_2.O.C_2H_3O)(CH_2.O.C_2H_5)$. *B.* Beim Kochen des Aethyläthers mit Acetanhydrid (A., E., *B.* **32**, 3461). — Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4. 1-o-Oxyphenyl-2,2-Dimethylpropandiol(1,3) $C_{11}H_{16}O_3 = HO.C_6H_4.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.OH$.

Methyläther $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.OH$. *B.* Durch Condensation von Isobutyraldehyd mit Methyläthersalicylaldehyd durch alkoholische Kalilauge (Herzog, Kruh, *M.* **21**, 1104). — Flüssig. Kp_{16}: 182—190°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{13}H_{20}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2.OH$. *B.* Durch Condensation von Isobutyraldehyd mit Aethyläthersalicylaldehyd bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge (H., K., *M.* **21**, 1102). Durch Reduction des 1-o-Aethoxyphenyl-2,2-Di-

methylpropanol(1)-al(3) mit Aluminiumamalgam (H., K., *M.* **21**, 1109). — Kp_{14}: 198°. Kp_{16}: 203—205°.

Diacetylderivat des Methyläthers $C_{16}H_{22}O_5 = CH_3.O.C_6H_4.CH(O.CO.CH_3).C(CH_3)_2.CH_2.O.CO.CH_3$. Oel. Kp_{18}: 187° (H., K., *M.* **21**, 1105).

Diacetylderivat des Aethyläthers $C_{17}H_{24}O_5 = C_2H_5.O.C_6H_4.CH(O.CO.CH_3).C(CH_3)_2.CH_2.O.CO.CH_3$. Oel. Kp_{17}: 192—193° (H., K., *M.* **21**, 1105).

B. *Phenolalkohole $C_nH_{2n-8}O_3$ (*S. 1113—1114*).

1. *3,4-Phendiolpropenylol $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3.C_3H_4.OH$ (*S. 1113*).

*3-Methyläther, Coniferylalkohol $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_3(OH).C_3H_4.OH$. Coniferin *s. Hptw. Bd. III, S. 577.*

S. 1113, Z. 15 v. u. statt: „3,4-Methyläther" lies: „3.4-Methylenäther".
S. 1113, Z. 7 v. u. statt: „Schunck" lies: „Schuck".

2. 1-Methylol-3-Propen(3²)-yl-Phendiol(5,6) $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_2:CH.CH_2)^3C_6H_2(OH)_2^{5,6}(CH_2.OH)^1$.

5-Methyläther, Eugenotinalkohol $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_2:CH.CH_2)(CH_3O)(OH)C_6H_2(CH_2.OH)$. *B.* Aus Eugenol (S. 587) und Formaldehyd in verdünnter Natronlauge (BAYER & Co., D.R.P. 85588; *Frdl.* **IV**, 96). — Krystalle. Schmelzp.: 37—39° (COHN, *C.* **1898** I, 397). — Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung blau. Lösung in conc. Schwefelsäure bordeauxroth. — Natriumsalz (Antisepticum „Eugenoform"). Farblose Blätter. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

C. *Phenolalkohole $C_nH_{2n-14}O_3$ bis $C_nH_{2n-18}O_3$ (*S. 1114—1115*).

4. *Desoxyalizarin $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_4<\overset{C(OH)}{\underset{CH}{\vdots}}>C_6H_2(OH)_2$ (*S. 1114—1115*). Dibromderivat $C_{14}H_8O_3Br_2 = C_6H_4<\overset{C(OH)}{\underset{CBr}{\vdots}}>C_6HBr(OH)_2$. *B.* Durch Bromirung von Desoxyalizarin (BAYER & Co., D.R.P. 117923; *C.* **1901** I, 600). — Löst sich in Natronlauge unter vorübergehender Grünfärbung mit gelber Farbe, die nach und nach in Violett übergeht unter Bildung von Monobromalizarin (Hptw. Bd. III, S. 422). Condensirt sich leicht mit Phenolen unter Entwikelung von HBr zu krystallisirten Farbstoffen, welche Chrombeizen in braungelben oder auch olivgrünen Nuancen anfärben (B. & Co., D.R.P. 117894; *C.* **1901** I, 487).

D. *Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_3$ (*S. 1115—1116*).

1. *Phenolalkohole $C_{19}H_{16}O_3$ (*S. 1115*).

1) ****Phenyldiphenolcarbinol, 4,4'-Dioxytriphenylcarbinol*** $(HO.C_6H_4)_2C(C_6H_5).OH$ (*S. 1115*). Phenolsulfonphtaleïn, Phenolsulfureïn $C_{19}H_{14}O_5S = C_6H_4<\overset{C(C_6H_4.OH)_2}{\underset{SO_2}{}}>O$. *B.* Aus Sulfobenzoësäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1295) und Phenol bei 130—138° (SOHON, *Am.* **20**, 263). — Hellrothes, krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in Alkali mit rother Farbe, unlöslich in Aether. Krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, roth bei durchfallendem, blaugrün bei auffallendem Licht. Durch Reduction mit Zinkstaub entsteht wahrscheinlich das entsprechende Phtalin. Beim Schmelzen mit Alkali entsteht p-Dioxybenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 198).

Dibromderivat $C_{19}H_{12}O_5Br_2S$. *B.* Durch Bromiren des Sulfonphtaleïns in Eisessiglösung (S., *Am.* **20**, 264). — Purpurrothes, körnig krystallinisches Pulver, das in Alkalien blauroth löslich ist. Die saure Lösung ist gelb.

2) ***2,2'-Dioxytriphenylcarbinol*** $(OH.C_6H_4)_2C(C_6H_5).OH$. m-Aminophenolsulfureïn $C_{19}H_{14}O_4N_2S$. *B.* Aus m-Aminophenol (S. 393) und Sulfobenzoësäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1295) (SOHON, *Am.* **20**, 268). — Rothbraunes Pulver. Löslich in Alkali.

Tetramethyldiaminoderivat des 2,2'-Dioxytriphenylcarbinols *s. Tetramethylrosamin Hptw. Bd. II, S. 1115, Z. 21 v. u.*

Tetraäthyl-m-Aminophenolsaccharein $C_{27}H_{31}O_3N_3S = C_6H_4.C\langle{}^{C_6H_3.N(C_2H_5)_2}_{C_6H_3.N(C_2H_5)_2}\rangle O$; C_6H_4 and C further linked through $SO_2.NH$.

B. 100 g m-Diäthylaminophenol (S. 394) werden 36 Stunden mit 200 g Saccharin (Hptw. Bd. II, S. 1296) auf 165° erhitzt (MONNET, KÖTSCHET, *Bl.* [3] **17**, 697). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 243°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, sehr leicht in Chloroform, unlöslich in Ligroïn. — Chlorhydrat. Kleine, grüne Krystalle mit metallischem Reflex. Die wässerige Lösung wird beim Kochen unter Ausfällen der Base entfärbt.

N-Aethylderivat $C_{29}H_{35}O_3N_3S = C_6H_4\langle{}^{C\langle{}^{C_6H_3.N(C_2H_5)_2}_{C_6H_3.N(C_2H_5)_2}\rangle O}_{SO_2.N.C_2H_5}$. Farblose, krystallinische Verbindung. Schmelzp.: 220—222°. Schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in Benzol. Die Salze sind wenig beständig, ihre wässerigen Lösungen werden beim Kochen unter Ausscheidung der Base zersetzt (M., K., *Bl.* [3] **17**, 700).

N-Acetylderivat $C_{29}H_{33}O_4N_3S = C_6H_4\langle{}^{C\langle{}^{C_6H_3.N(C_2H_5)_2}_{C_6H_3.N(C_2H_5)_2}\rangle O}_{SO_2.N.CO.CH_3}$. *B.* Durch Kochen von Tetraäthyl-m-Aminophenolsaccharein mit Essigsäureanhydrid (M., K., *Bl.* [3] **17**, 699). — Fast farbloses Krystallpulver. Schmelzp.: 230—232°. Löslich in warmem, angesäuertem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird beim Kochen mit wässerigen Alkalien nicht verseift, erst Kochen mit alkoholischer Kalilauge spaltet die Acetylgruppe ab. Die Salze bilden grüne Krystalle mit metallischem Reflex, sind leicht löslich in Wasser mit violetter Fluorescenz. Ihre Lösungen werden beim Kochen nicht entfärbt.

3) ***3,3'-Dioxytriphenylcarbinol*** $(OH.C_6H_4)_2C(C_6H_5).OH$. **4,4'-Diamino-3,3'-Dimethoxytriphenylcarbinol, Rosanisidin** $[NH_2.C_6H_3(O.CH_3)]_2C(C_6H_5).OH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1115, Z. 25 v. u.*

S. 1115, Z. 22 v. u. füge hinzu: „O. Fischer, B. ***15****, 682.*

2. *Phenolalkohole $C_{20}H_{18}O_3$ (*S. 1115*).

2) ***Bis-p-oxyphenyl-p-Tolylcarbinol*** $(HO.C_6H_4)_2C(OH).C_6H_4.CH_3$. **Phenol-p-Methylsulfurein** $C_{20}H_{16}O_5S + 3H_2O = (OH.C_6H_4)_2C.C_6H_3(CH_3) + 3H_2O$ (C and C_6H_3 linked through $O.SO_2$). *B.* Beim Erhitzen auf 150—170° von 1 Mol.-Gew. 3-Sulfo-p-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1354) mit 2 Mol.-Gew. Phenol (LYMAN, *Am.* **16**, 514). — Dunkelrothes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Tribromderivat $C_{20}H_{13}O_5Br_3S$. *B.* Aus Phenolmethylsulfurein und Brom, gelöst in Eisessig (L.). — Braunes Pulver.

3. *Dioxydimethyltriphenylcarbinol, Bis-o-oxytolyl-Phenylcarbinol $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5.C(OH)[C_6H_3(CH_3).OH]_2$ (*S. 1115—1116*).

o-Kresolsulfurein $C_{21}H_{18}O_5S = C_6H_4\langle{}^{C[C_6H_3(CH_3).OH]_2}_{SO_2}\rangle O$. *B.* Aus o-Kresol (S. 422) und Sulfobenzoësäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1295) bei 130—138° (SOHON, *Am.* **20**, 265). — Krystalle aus Wasser. Carminroth bei durchscheinendem, grün bei auffallendem Licht. Die alkalische Lösung ist roth, die neutrale oder saure gelb.

Dibromderivat $C_{21}H_{16}O_5Br_2S$ (S., *Am.* **20**, 266).

XIX. *Phenolalkohole mit vier Atomen Sauerstoff

(*S. 1116—1122*).

A. *Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_4$ (*S. 1116—1117*).

2. *Phenolalkohole $C_9H_{12}O_4$ (*S. 1116—1117*).

1 und 2) Die im Hptw. Bd. II, S 1116 sub Nr. 1 und 2 aufgeführten Phenolalkohol-Formeln $(HO)_2^{3,4}C_6H_3[CH_2.CH(OH).CH_2.OH]^1$ *sind identisch; daher sind die unter Nr. 1 und 2 gebrachten Angaben über die gleichartigen Derivate zu vereinigen.*

3) ***1-Propyldiol(1¹, 1²)-Phendiol(3,4)*** $(HO)_2C_6H_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$.
3,4-Dimethyläther, Isoeugenolglykolmethyläther $C_{11}H_{16}O_4 = (CH_3O)_2C_6H_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$. *B.* Entsteht in zwei Modificationen beim Behandeln von Isoeugenolmethyläther (S. 589) mit $KMnO_4$-Lösung bei 0° (KOLATOW, *Ж.* **29**, 24).

a) ***α-Derivat.*** Rhombische (?) Tafeln. Schmelzp.: 123°. Löst sich viel schwerer in Wasser, Alkohol und Aether als das β-Derivat. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Essigsäure und Veratrumsäure (Hptw. Bd. II, S. 1741) und in Gegenwart von Kali Dimethoxylphenylglyoxylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1946).

Diacetat $C_{15}H_{20}O_6 = C_6H_3(OCH_3)_2.C_3H_5(C_2H_3O_2)_2$. Flüssig. Kp_{14}: 208—209°. $D^{17}{}_0$: 1,159 (K., *Ж.* **30**, 27). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b) ***β-Derivat.*** *B.* Siehe oben. Entsteht in grösserer Menge. — Rhombische (GLINKA, *Ж.* **29**, 26) Tafeln (aus Aether). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Ligroïn und Aether. Siedet unzersetzt im Vacuum. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Essigsäure und Veratrumsäure. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetat des α-Derivats (s. o.).

B. *Phenolalkohole $C_nH_{2n-8}O_4$ bis $C_nH_{2n-18}O_4$ (*S. 1117—1119*).

S. 1117, Z. 20 v. o. statt: „B. 40" lies: „A. 40".

2. *Phenolalkohole $C_{14}H_{14}O_4$ (*S. 1117—1119*).

3) ****Di-p-oxy-Isohydrobenzoïn*** $(HO)^4C_6H_4.C^1H(OH).CH^1(OH).C_6H_4(OH)^4$ (*S. 1118 bis 1119*). *Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 1118*). a) ****Hydroanisoïn*** (*S. 1118*). *B.* Aus Anisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81) durch Einwirkung von Alkohol im Lichte (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 100). — Schmelzpunkte: 174°.

3. *Chinizarinhydrür, 1,4,9,10-Tetraoxyanthracen, Leukochinizarin II $C_{14}H_{10}O_4$

$= C_6H_4<{C(OH) \atop C(OH)}>C_6H_2<{OH\,(1) \atop OH\,(4)}$ (*S. 1119*). *B.* Durch Reduction von 50 Thln. Purpurin (Hptw. Bd. III, S. 433) in 250—400 Thln. Eisessig mit 50 Thln. Zinkstaub bei 70—80° (BAYER & Co., D.R.P. 89027; *Frdl.* **IV**, 322). Durch Reduction der aus Purpurin durch Einwirkung aromatischer Basen entstehenden Producte $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H{<}{OH\,(1) \atop {NHR\,(2) \atop OH\,(4)}}$ (B. & Co., D.R.P. 95271, 95494; *C.* **1898** I, 814, 815). — Schmelzp.: 150°. Geht, mit conc. Schwefelsäure erhitzt, erst bei ca. 130° in Chinizarin (Hptw. Bd. III, S. 426) über. Durch Erhitzen mit Anilin in Eisessig auf 120—125° entsteht Leukochinazarinmonanilid (Schwarze Nadeln. Schmelzp.: 135°) (B. & Co., D.R.P. 93223; *Frdl.* **IV**, 320). Durch Erhitzen mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Borsäure entstehen bei Luftzutritt oder bei Zusatz von Chinizarin blaugrüne bis gelbgrüne Farbstoffe (B. & Co., D.R.P. 91149, 91150; *Frdl.* **IV**, 315, 316); wird Oxydation vermieden, so entstehen die entsprechenden Leukoverbindungen (vgl. Leukochinizarindi-p-toluidid (S. 607) (B. & Co., D.R.P. 91152; *Frdl.* **IV**, 318).

C. *Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_4$ (*S. 1119—1122*).

1. *Phenolalkohole $C_{19}H_{16}O_4$ (*S. 1119—1121*).

1) ****Tris-p-oxyphenylcarbinol*** $(HO.C_6H_4)_3C.OH$ (*S. 1119—1121*). *Anhydrid, Aurin $C_{19}H_{14}O_3$ (*S. 1119—1120*). *B.* Aus Phenol und CCl_4 (Spl. Bd. I, S. 33) bei Gegenwart von $AlCl_3$, $ZnCl_2$ u. s. w. durch 4-stdg. Erhitzen auf 140—160° (HEUMANN, D.R.P. 68976; *Frdl.* **III**, 103). — *Darst.* Siehe S. 701 bei Phenolcorallin.

*Aurintriacetat $C_{25}H_{22}O_7 = HO.C_{19}H_{12}(O.C_2H_3O)_3$ (*S. 1120*). a) ****α-Derivat*** (*S. 1120, Z. 24 v. u.*). *B.* Entsteht neben dem β-Derivat (HERZIG, *M.* **17**, 193) {durch Kochen von Aurin mit Essigsäureanhydrid}. Man krystallisirt das Product aus Alkohol um, wobei das β-Derivat in den Mutterlaugen zurückbleibt. — Bei mehrtägigem Stehen des β-Derivates mit Eisessig (H.).

b) ***β-Derivat.*** *B.* Siehe das α-Derivat (H., *M.* **17**, 193). — Krystalle aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 145—148°. Geht beim Stehen mit Eisessig in das α-Derivat über.

Trijodaurin $C_{19}H_{11}O_3J_3$. *B.* Durch Einwirkung von Jod auf Aurin in alkalischer

Lösung (Classen, D.R.P. 85929; *Frdl.* **IV**, 1098). — Rothes Pulver. Leicht löslich, ausser in Ligroïn und Wasser.

*Phenolcorallin (*S. 1121*). *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch von 1 kg reinem Phenol und 0,6 kg Vitriolöl einige Stunden auf dem Wasserbade, trägt dann 200 g entwässerte Oxalsäure ein und erhitzt den Kolben am Kühler auf 120—125°. Man wiederholt im Laufe von 5—6 Tagen den Zusatz von je 200 g Oxalsäure noch zweimal, sobald jedesmal die Gasentwickelung beendet ist. Man giesst die Schmelze in heisses Wasser und kocht das Ungelöste wiederholt mit Wasser aus, filtrirt aber immer erst nach dem Erkalten ab. Der Rückstand (1 Thl.) wird dann in eine heisse Lösung von 0,25 Thln. NaOH in 20 Thln. Wasser eingetragen und die klar abgegossene Lösung durch CO_2 gefällt. Den abgesogenen Niederschlag vertheilt man in essigsäurehaltigem Wasser, und wäscht ihn schliesslich mit Wasser; 1 Theil wird in 20 Thln. kochenden Alkohols gelöst und zur Lösung $^1/_4$ des Volumens heissen Wassers gegossen; es krystallisirt jetzt Aurin $C_{19}H_{14}O_3$ aus. Das Filtrat von dem durch CO_2 bewirkten Niederschlag fällt man durch Salzsäure, löst den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag in Natronlauge und leitet SO_2 ein. Hierbei fällt das α-Aurinoxyd (s. u.) aus, das man rasch abfiltrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Stehen das β-Aurinoxyd aus. Fernere Nebenproducte (s. u.) sind eine Verbindung $C_{20}H_{16}O_4 + H_2O$ und eine Verbindung $C_{22}H_{16}O_5 + H_2O$ (Zulkowski, *M.* **16**, 363).

Nebenproducte der Reaction zwischen Oxalsäure und reinem Phenol.

α-Aurinoxyd $C_{19}H_{14}O_4 + 2H_2O$. *Reindarst.* Man löst 1 Thl. des, wie oben angegeben, entstehenden Productes in $^1/_4$ Thl. NaOH und 20 Thln. Wasser, sättigt mit CO_2 und neutralisirt die abfiltrirte Lösung mit Salzsäure (Z., *M.* **16**, 369). — Tafeln aus Alkohol von 5%.

Diacetat $C_{23}H_{18}O_6 = C_{19}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$. Prismen aus Alkohol (Z.).

β-Aurinoxyd $C_{19}H_{14}O_4$. Amorphes Pulver (Z., *M.* **16**, 372).

Diacetat $C_{23}H_{18}O_6 = C_{19}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$. Warzen (Z.).

Verbindung $C_{20}H_{16}O_4 + H_2O$. Rothes Krystallpulver mit grünem Metallglanz. Löslich in Alkalien, wird daraus durch CO_2 und Essigsäure gefällt (Z., *M.* **16**, 378). Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure ein krystallisirendes Hydroderivat $C_{20}H_{18}O_4$.

Verbindung $C_{22}H_{16}O_5 + H_2O$. Bräunlichgelber, flockiger Niederschlag, der beim Zusammenballen grünen Metallglanz annimmt. Wird aus der Lösung in Alkalien durch Salzsäure, aber nicht durch CO_2 oder Essigsäure gefällt (Z.). Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure ein Hydroderivat $C_{22}H_{18}O_5$.

Verbindungen, welche aus käuflichem Corallin, das mit o-kresolhaltigem Phenol dargestellt wird, isolirt wurden.

Rosol $C_{24}H_{20}O_4 + H_2O$. Braunrothe, feine Prismen mit grünem Metallglanz. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt (Zulkowski, *M.* **16**, 385). Beim Erhitzen mit Wasser auf 240° entsteht Dioxybenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 198 ff.). Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure ein krystallisirtes Hydroderivat $C_{24}H_{22}O_4$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und darauffolgendem Zusatz von Wasser fällt einen Körper $C_{24}H_{22}O_7$ aus.

Verbindung $C_{22}H_{18}O_4 + H_2O$. Scheidet sich aus verdünntem Alkohol in grünen, würfelförmigen Krystallen aus (Z., *M.* **16**, 390).

Verbindung $C_{20}H_{16}O_5 + 2^1/_2H_2O$. Stahlblaue Nadeln aus verdünntem Alkohol (Z., *M.* **16**, 392).

Verbindung $C_{20}H_{16}O_4 + H_2O$. Krystalle von tiefgrünem Metallglanz aus verdünntem Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkohol (Z., *M.* **16**, 393).

2) ***Tris-o-oxyphenylcarbinol*** $(HO.C_6H_4)_3C.OH$. **Tris-dimethylamino-Tris-oxyphenylcarbinol** $C_{25}H_{31}O_4N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_3(OH)]_3C.OH$. **Salzsaures Trioxy-Hexamethylpararosanilin-Anhydrid** $C_{25}H_{28}O_2N_3Cl = (CH_3)_2N.C_6H_3{<}^{O}_{C}{>}C_6H_3{:}N(CH_3)_2Cl$.

$$\dot{C} \quad OH.C_6H_3.N(CH_3)_2$$

B. Beim Erhitzen von m-Dimethylaminophenol (S. 394) mit $COCl_2$ (Spl. Bd. I, S. 219) auf 160° (v. Meyenburg, *B.* **29**, 510). — Roth. Wird durch conc. Natronlauge intensiv violett gefärbt. — $C_{25}H_{28}O_2N_3Cl.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag.

2. *Phenolalkohole $C_{20}H_{18}O_4$ (*S. 1121—1122*).

1) ****Diphenolkresolcarbinol*** $CH_3.C_6H_3(OH).C(C_6H_4.OH)_2.OH$ (*S. 1121—1122*). *Anhydrid, **Rosolsäure** $C_{20}H_{16}O_3$ (*S. 1121—1122*). *B.* {.... Rosanilin .... salpetriger Säure

(Caro, Wanklyn) .... (C., Gräbe ....}. Zulkowsky (*M.* **16**, 395) erhielt beim Behandeln eines Handels-Fuchsins mit salpetriger Säure die Verbindungen Methylrosol $C_{25}H_{22}O_4 + H_2O$ (stahlblaue Körner aus Alkohol) und die Verbindung $C_{23}H_{20}O_4 + H_2O$ (Nadeln mit grasgrünem Metallglanz aus Alkohol).

Rosolsäure liefert durch Erhitzen mit aromatischen Hydrazinen rothe Farbstoffe („Rhodazine") (Vidal, D.R.P. 98436; *C.* **1898** II, 948; Ville, D.R.P. 100555; *C.* **1899** I, 716).

S. 1121, Z. 17 v. u. statt: „J. pr. [2]" lies: „J. pr. [1]".

Trijodrosolsäure $C_{20}H_{13}O_3J_3$. *B.* Durch Einwirkung von Jod auf alkalische Rosolsäurelösungen (Classen, D.R.P. 85929; *Frdl.* **IV**, 1098).

XX. *Phenolalkohole mit fünf Atomen Sauerstoff

(*S. 1122—1124*).

A. *Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_5$ (*S. 1122—1123*).

I. *Phenyldiphenyldiolmethanol, Tetraoxytriphenylcarbinol $C_{19}H_{16}O_5 = [(HO)_2C_6H_3]_2C(C_6H_5).OH$ (*S. 1122—1123*).

1) ****2,4,2',4'-Tetraoxytriphenylcarbinol*** (*S. 1122—1123*). ***Anhydrid, Resorcinbenzeïn** (*S. 1123*). Einwirkung von PCl_5 und Umsetzung des entstehenden Chlorids (Schmelzp.: 149°) mit Dimethylamin, Diäthylamin oder aromatischen Aminen zu rothen bis blauvioletten Farbstoffen (Rosindaminen): vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 51348, 52030; *Frdl.* **II**, 64, 65.

S. 1123, Z. 12 v. o. statt: „[(OH)₂C₆H₂]₂.CH.C₆H₅" lies: „[(OH)₂C₆H₃]₂CH.C₆H₅".

Resorcinsulfureïn $C_{19}H_{12}O_6S = C_6H_4.C\overset{\cdot}{}{<}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}{>}O$, SO_2-O. *B.* Beim Erhitzen von Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. III, S. 200) auf 160—180° (Remsen, Linn, *Am.* **11**, 78; Blackshear, *Am.* **14**, 471). Aus α- oder β-Sulfobenzoësäurechlorid (Spl. zu Bd. II, S. 1295) und 2 Mol.-Gew. Resorcin (S. 564) bei 75° (R., Mackie, *Am.* **18**, 802). Beim Erhitzen von Resorcin und Sulfonbenzoësäureanhydrid (Sohon, *Am.* **20**, 266). — *Darst.* 18 g Saccharin (Hptw. Bd. II, S. 1296) werden mit 22 g Resorcin und 60 g conc. Schwefelsäure 3 Stunden auf 150—180° erhitzt (Sisley, *Bl.* [3] **17**, 822). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser mit röthlicher Färbung und grünem Dichroismus, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Chloroform und Aether. Mit starker Fluorescenz in Alkalien löslich.

Dibromderivat $C_{19}H_{10}O_6Br_2S + H_2O$. *B.* Durch Abdampfen der Lösung von Resorcinsulfureïn und Brom in Eisessig (Remsen, Hayes, *Am.* **9**, 377; White, *Am.* **17**, 547). — Gelbe Krystalle. Die Lösung in Alkalien fluorescirt grau.

Tetrabromderivat $C_{19}H_8O_6Br_4S$. Rothe Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien mit gelber Fluorescenz. Färbt Seide ähnlich wie Eosin. Die Färbung ist wenig lichtbeständig, gegen Alkalien beständiger (S., *Bl.* [3] **17**, 823).

Resorcinsacchareïn $C_{19}H_{13}O_5NS + H_2O = C_6H_4.C{<}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}{>}O + H_2O$, SO_2-NH. *B.* 18 g Saccharin (Hptw. Bd. II, S. 1296) werden mit 22 g Resorcin (S. 564) und 2,2 g $AlCl_3$ 7 Stunden auf 200—220° erhitzt. Das Rohproduct wird acetylirt, das Acetylderivat wieder verseift (Monnet, Kötschet, *Bl.* [3] **17**, 694; vgl. Gilliard, Monnet et Cartier, D.R.P. 100779; C. **1899** I, 718). — Lachsfarbene Krystallblättchen. Schmelzp.: 265—267°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Giebt durch Bromirung ein krystallinisches, in Alkalien roth lösliches Product, durch Jodirung ein Product, das in Alkalien violettroth löslich ist. Aehnelt in seinen Färbeeigenschaften dem Fluoresceïn.

Triacetylderivat $C_{25}H_{19}O_8NS = C_{19}H_{10}(C_2H_3O)_3O_5NS$. Gelbliches, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: gegen 286°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. Leicht verseifbar (M., K., *Bl.* [3] **17**, 694).

2) ***2,5,2',5'-Tetraoxytriphenylcarbinol*** $[(HO)_2C_6H_3]_2C(C_6H_5).OH$. **Hydrochinonsulfureïn** $C_{19}H_{14}O_7S$. *B.* Aus Hydrochinon (S. 571) und Sulfobenzoësäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1295) (Sohon, *Am.* **20**, 268). — Dunkelbraun. Die alkalische, gelbbraune Lösung fluorescirt nicht.

XXI. *Phenolalkohole mit sechs Atomen Sauerstoff

(*S. 1124*).

***Bisphenyldiol(3,4)-Aethandiol** $C_{14}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_3(OH)_2$ (*S. 1124*).

Dimethylenäther, Hydropiperoïn $CH_2:O_2:C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_3:O_2:CH_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 103.*

Leukoalizarinbordeaux, 1,2,5,8,9,10-Hexaoxyanthracen $C_{14}H_{10}O_6 = (OH)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{C(OH)}>C_6H_2(OH)_2$ bezw. $(OH)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(OH)}>C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Reduction von Alizarinbordeaux (Hptw. Bd. III, S. 437) mit Zinkstaub und Alkali (BAYER & Co., D.R.P. 90722; *Frdl.* **IV**, 324). — Kryställchen (aus Eisessig). In Natronlauge braungelb löslich. Oxydirt sich in alkalischer Lösung an der Luft, sowie beim Erhitzen in conc. Schwefelsäure zu Alizarinbordeaux.

Pentaoxytriphenylcarbinol $C_{19}H_{16}O_6 = [(HO)_2C_6H_3]_2C(OH).C_6H_4.OH$.

p-Methoxyresorcinsulfureïn $C_{20}H_{14}O_7S = CH_3.O.C_6H_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(OH)}{C_6H_3(OH)}>O$ (SO_2, O). *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. 4-Methoxy-2-Sulfobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1542) mit 2 Mol.-Gew. Resorcin (S. 564) unter Rühren auf 110—115° und reinigt das Product durch Lösen in Alkali und Fällen mit Säure (MOALE, *Am.* **20**, 295). — Rothbraune, körnige Masse. Ausser in Alkalien in allen Lösungsmitteln unlöslich. Die alkalische Lösung fluorescirt rothgrün.

Tetrakisoxyphenyl-Aethandiol $C_{26}H_{22}O_6 = (HO.C_6H_4)_2C(OH).C(OH)(C_6H_4.OH)_2$.

Tetramethoxytetraphenyläthylenoxyd $C_{30}H_{28}O_5 = (CH_3.O.C_6H_4)_2C—C(C_6H_4.O.CH_3)_2$ (über O verbunden) *s. S. 633.*

XXII. *Phenolalkohole mit sieben Atomen Sauerstoff

(*S. 1124—1126*).

Phenolalkohole $C_nH_{2n-14}O_7$.

3,4,5,3',4',5'-Hexaoxydiphenylcarbinol $C_{13}H_{12}O_7 = [(HO)_3C_6H_2]_2CH.OH$.

Anhydrid, Formopyrogallaurin $C_{13}H_{10}O_6 = O:C_6H_2(OH)_2:CH.C_6H_2(OH)_3$. *B.* Beim Lösen von Methylendipyrogallol (S. 636) in conc. Schwefelsäure (KAHL, *B.* **31**, 145). — Schwarzes, metallisch glänzendes Pulver. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol, löslich in kohlensauren Alkalien mit braungrauer, in ätzenden mit grüner Farbe, die bald in ein schmutziges Grau übergeht. Färbt gechromte Wolle violett.

*Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_7$ (*S. 1124—1126*).

1. *Phenolalkohole $C_{19}H_{16}O_7$ (*S. 1124*).

2) ***Phenyl-Bis-trioxyphenyl-Carbinol*** $[(HO)_3C_6H_2]_2C(C_6H_5).OH$. Pyrogallolsulfureïn $C_{19}H_{12}O_8S$. *B.* Aus Pyrogallol (S. 611) und Sulfobenzoësäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1295) (SOHON, *Am.* **20**, 268). — Bläulich-braunes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

2. *Phenolalkohole $C_{20}H_{18}O_7$ (*S. 1124*).

Die im Hauptwerk an dieser Stelle als *Gallol $C_{20}H_{16}O_6$ aufgeführte Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_7$ und ist identisch mit Gallin (Hptw. Bd. II, S. 2086) (ORNDORFF, BREWER, *Am.* **23**, 425).

Die als *Pentacetat behandelte Verbindung ist identisch mit Tetracetylgallin (Hptw. Bd. II, S. 2086).

XXIII. *Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff

(*S. 1126—1483*).

A. *Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (*S. 1126—1129*).

1. *Hexahydrobenzoësäure, Cyclohexancarbonsäure $C_7H_{12}O_2$ = $CH_2<\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH.CO_2H$ (*S. 1126—1127*). *B.* Beim Behandeln von Aethyläthersalicylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1494) mit Natrium und Fuselöl (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 264).

Chlorid $C_7H_{11}OCl = C_6H_{11}.COCl$. *B.* Aus Hexahydrobenzoësäure und PCl_5 (V. MEYER, SCHARVIN, *B.* **30**, 1941). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 179°.

Anilid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_{11}.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei der Umsetzung des aus β-Hexahydrobenzophenonoxim (Spl. zu Bd. III, S. 167) und PCl_5 entstehenden Chlorides mit Wasser (S., *B.* **30**, 2863). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 130—131°. Leicht zu Hexahydrobenzoësäure und Anilin verseifbar.

1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexancarbonsäure(1), Benzoësäure-Hexachlorid $C_7H_6O_2Cl_6 = C_6H_5Cl_6.CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Amid (s. u.) und der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (MATTHEWS, *Soc.* **77**, 1276). — Krystalle aus Benzol. Liefert beim Kochen mit Wasser ein Chlorbenzoltetrachlorid.

Amid $C_7H_7ONCl_6 = C_6H_5Cl_6.CO.NH_2$. *B.* Aus dem zugehörigen Nitril (s. u.) und conc. Schwefelsäure bei 170—180° (M., *Soc.* **77**, 1275). — Prismen aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 187—188°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser. Beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge entstehen Gemische von Trichlorbenzoësäuren.

Nitril $C_7H_5NCl_6 = C_6H_5Cl_6.CN$. *B.* Durch directe Einwirkung von Chlor auf Benzonitril (Hptw. Bd. II, S. 1210) unter Wasser im Sonnenlicht (M., *Soc.* **77**, 1274). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 157°. Zersetzt sich beim Erhitzen in Salzsäure und Trichlorbenzonitril. Liefert mit alkoholischer Natronlauge erst Trichlorbenzonitril und dann Trichlorbenzoësäuren. Durch Behandlung mit Chinolin entsteht fast quantitativ das 2,3,5-Trichlorbenzonitril (Spl. zu Bd. II, S. 1221) (M., *Soc.* **79**, 43). Mit conc. Schwefelsäure bei 170—180° entsteht Hexachlorcyclohexancarbonsäureamid (s. o.).

Aminohexahydrobenzoësäure** $C_7H_{13}O_2N = NH_2.C_6H_{10}.CO_2H$ (*S. 1127*). a) ***o-Derivat, 2-Aminocyclohexancarbonsäure(1), Hexahydroanthranilsäure (*S. 1127*). {*B.* ..... EINHORN, MEYENBERG .....} D.R.P. 82441; *Frdl.* **IV**, 1317. — Chlorhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 203—204°. Giebt mit salpetriger Säure Hexahydrosalicylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1483).

***Aethylester** $C_9H_{17}O_2N = NH_2.C_6H_{10}.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1127*). Geht schon beim Stehen an der Luft in die Säure über. — $(C_9H_{17}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Schuppen (E., BULL, *A.* **295**, 204). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Verpufft bei 219—220°.

Amid $C_7H_{14}ON_2 = NH_2.C_6H_{10}.CO.NH_2$. *B.* Durch 8-stdg. Erwärmen auf 145° von 10 g des Aethylesters (s. o.) mit 20 g bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak (E., B., *A.* **295**, 207). — Nädelchen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 153,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Essigester, Aether und Benzol. Mit Alkalihypobromit entsteht eine Verbindung $C_7H_{12}ON_2$ (s. u.). — $(C_7H_{14}ON_2)_2 2HCl.PtCl_4$. Blassorangefarbene Schuppen. Verpufft bei 234—237°. Kaum löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_{14}ON_2.HBr$. Prismatische Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 257—259°.

Verbindung $C_7H_{12}ON_2$, vielleicht $C_6H_{10}<\frac{NH}{C(:NH)}>CO$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäureamid, Brom und Kalilauge (E., B., *A.* **295**, 189, 209). — Nadeln oder Blättchen aus Wasser oder Essigester. Schmelzp.: 231—232°. Löslich in Alkohol, Essigester, Wasser und Chloroform, unlöslich in Benzol und Aether. Wird durch Säuren in der Wärme in CO_2 und Hexahydro-o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 481) zersetzt. — Die Nitrosoverbindung $C_7H_{11}ON_2(NO)$ verpufft bei 65°. — Die Benzoylverbindung $C_7H_{11}ON_2(CO.C_6H_5)$ schmilzt bei 187°.

o,p-Dinitrophenyl-2-Aminocyclohexancarbonsäure $C_{13}H_{15}O_6N_3 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_6H_{10}.CO_2H$. *B.* Bei 1½-stdg. Kochen von 1 g Hexahydroanthranilsäure mit 1,72 g 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50), 0,96 g K_2CO_3 und 30 ccm Alkohol (E., B., *A.* **295**, 204). — Orangefarbige Körner aus Alkohol + etwas Eisessig. Schmelzp.: 241°.

Aethylester $C_{15}H_{19}O_6N_3 = C_{13}H_{14}N_3O_6.C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäureester (S. 704) und 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) bei 100° (E., B.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 136—137°.

N-Carboxäthyl-2-Aminocyclohexancarbonsäure $C_{10}H_{17}O_4N = CO_2H.C_6H_{10}.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen von 2 g Hexahydroanthranilsäure, gelöst in verdünnter Natronlauge, bei 0° mit 4 g Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) (B., GERNSHEIM, *A.* **295**, 201). — Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 158,5°.

Aethylester $C_{12}H_{21}O_4N = C_{10}H_{16}NO_4.C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäureester (S. 704), Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) und Natronlauge (B., G., *A.* **295**, 201). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 59—60°.

Thiocarbonyl-Bis-2-aminocyclohexancarbonsäureäthylester $C_{19}H_{32}O_4N_2S = CS(NH.C_6H_{10}.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 100° von 2 g Hexahydroanthranilsäureester (S. 704) mit 5 g CS_2 und 5 g absolutem Alkohol (EINHORN, B., *A.* **295**, 206). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 133°.

N-Thiocarbanilsäurederivat des 2-Aminocyclohexancarbonsäureäthylesters $C_{16}H_{22}O_2N_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_{10}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Versetzen von 1 g Hexahydroanthranilsäureester (S. 704) mit 0,79 g Phenylsenföl (S. 193), beide gelöst in Aceton (E., B., *A.* **295**, 205). — Mikroskopische Nadeln aus Aceton + Ligroïn. Schmelzpunkt: 162—163°.

N-Benzolsulfonyl-2-Aminocyclohexancarbonsäureäthylester $C_{15}H_{21}O_4NS = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_{10}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäureester, Benzolsulfochlorid (S. 69) und verdünnter Natronlauge (B., GERNSHEIM, *A.* **295**, 202). — Prismen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigester.

b) ****p-Derivat, 4-Aminocyclohexancarbonsäure(1)*** (*S. 1127*). Das Bromhydrat des Aethylesters bildet Blättchen aus Alkohol + Essigester vom Schmelzp.: 152—155° (EINHORN, D.R.P. 82441; *Frdl.* **IV**, 1317).

***Hexahydro-p-Dimethylaminobenzoësäure, 4-Dimethylaminocyclohexancarbonsäure(1)** $C_9H_{17}O_2N = (CH_3)_2N.C_6H_{10}.CO_2H$ (*S. 1127*). {*B.* .... (EINHORN, MEYENBERG ....}; D.R.P. 82441; *Frdl.* **IV**, 1318).

2. * Säuren $C_8H_{14}O_2$ (*S. 1127—1129*).

1) ****Hexahydro-o-Toluylsäure, 1-Methylcyclohexancarbonsäure(2)*** $CH_3.C_6H_{10}.CO_2H$ (*S. 1127*). a) ****trans-Säure*** (*S. 1127, Z. 22 v. u.*). *B.* cis-Hexahydro-o-Toluylsäure (Spl. Bd. I, S. 200) geht beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° theilweise in die trans-Säure über (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **67**, 127). Aus der o-Diäthylbenzylamincarbonsäure mittels metallischen Natriums in siedender, amylalkoholischer Lösung unter Entwickelung von Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) [neben cis- und trans-1^1-Diäthylamino-1-Methylcyclohexancarbonsäure(2) (S. 706), o-Methylolhexahydrobenzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1484) und trans-Hexahydrophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1731)] (EINHORN, *A.* **300**, 161, 171, 179). — Schmelzp.: 52°. Giebt bei der Destillation mit Chlorzink unter Entwickelung von Kohlensäure Hexahydrotoluol (S. 3).

Anilid $C_{14}H_{19}ON = CH_3.C_6H_{10}.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 148° (G., P.); 153° (SERNOW, *B.* **32**, 1173).

b) ***cis-Säure*** *s. Hptw. Bd. I, S. 519 u. Spl. Bd. I, S. 200.*

Anilid der cis-Säure $C_{14}H_{19}ON$ *s Spl. Bd. II, S. 179 und Berichtigungsverzeichniss zu Spl. Bd. II, S 179.*

1-Chloromethylcyclohexancarbonsäure(2)-Aethylester $C_{10}H_{17}O_2Cl = CH_2Cl.C_6H_{10}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der o-Methylolhexahydrobenzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1484) durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure (EINHORN, *A.* **300**, 177). — Schwach gelbliches Oel von brennendem Geschmack und angenehmem Fruchtgeruch. Kp_{15}: 145° bis 147°.

2-Brom-1-Methylcyclohexancarbonsäure(2) $C_8H_{13}O_2Br = CH_3.C_6H_9Br.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen ihres Bromids, welches aus Hexahydrotoluylsäure durch Brom und Phosphor entsteht, mit conc. Ameisensäure (SERNOW, *B.* **32**, 1168). — Monokline Krystalle aus Petroleumäther + Aceton. Schmelzp.. 97°. D: 1,574. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in Benzol und Ameisensäure, unlöslich in Wasser und conc. Bromwasserstoffsäure.

2,3-Dibrom-1-Methylcyclohexancarbonsäure(2) $C_8H_{12}O_2Br_2 = CH_3.C_6H_8Br_2.CO_2H$. *B.* Aus 1-Methylcyclohexen(2)-carbonsäure(2) (S. 710) und Brom in CS_2 (S., *B.* **32**, 1172). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 155—156° (unter Gasentwickelung).

1¹-Diäthylamino-1-Methylcyclohexancarbonsäure(2) $C_{12}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N.CH_2.C_6H_{10}.CO_2H$. a) ***cis-Modification:***

$CO.O.N(C_2H_5)_2H$ / CH_2

B. Aus der o-Diäthylbenzylamincarbonsäure in geringer Ausbeute mittels metallischen Natriums in siedender, methylalkoholischer Lösung neben der trans-Modification und einigen stickstofffreien Säuren. Wird von der trans-Verbindung mittels wässerigen Alkalis, in welchem diese löslich ist, getrennt (Einhorn, *A.* **300**, 157; D.R.P. 91812; *Frdl.* **IV**, 1319). — Braungelbes, basisches, betäubend riechendes Oel. Leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Alkalien. Zersetzt sich bei der Destillation. — $C_{12}H_{23}O_2N.HCl$. Nadeln aus Alkohol auf Zusatz von Essigäther. Schmelzp.: 236—238°. — Platindoppelsalz. Nadeln. Schmelzp.: 198°. — Golddoppelsalz. Prismen aus salzsäurehaltigem Wasser. Schmelzp.: 190°.

$CO.OH$ / $CH_2.N(C_2H_5)_2$

b) ***trans-Modification:***
B. Siehe oben die cis-Modification (E., *A.* **300**, 157, 166, 167). — Nadelwarzen aus Essigäther und Aceton. Schmelzp.: 101°. Erweicht bei 97°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Mineralsäuren und Alkalien. Geruchlos. Geht durch Kochen mit amylalkoholischem Kali theilweise in die cis-Säure über. — $C_{12}H_{23}O_2N.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe, mikroskopische Säulchen aus verdünnter Salzsäure. Schmelzp.: 128°. — Pikrat $C_{12}H_{23}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 125°.

Aethylester $C_{14}H_{27}O_2N = (C_2H_5)_2N.CH_2.C_6H_{10}.CO_2.C_2H_5$. Farbloses Oel. Kp_{25}: 165° (E., *A.* **300**, 167). — Golddoppelsalz. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 93° (E.).

2) ****Hexahydro-m-Toluylsäure, 1-Methylcyclohexancarbonsäure(3)*** $CH_3.C_6H_{10}.CO_2H$ (*S. 1127—1128*).

S. 1127, Z. 9 v. u. statt: „Hagmann“ lies: „Hagemann“.

Brom-Hexahydro-m-Tolulylsäure $C_8H_{13}O_2Br = CH_3.C_6H_9Br.CO_2H$. a) ***α-Verbindung*** (Br in 3?). *B.* Aus dem Product, welches aus Hexahydro-m-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1127) durch Erhitzen mit Brom und Phosphor entsteht, durch Zersetzung mit Wasser (Sernow, *Ж.* **29**, 486; *C.* **1898 I**, 498). — Tafeln (aus Aceton-Petroleumäther). Monoklin. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton, sehr wenig in Benzol.

b) ***β-Verbindung*** (Br in 1?). *B.* Aus dem Product, welches aus Hexahydro-m-Toluylsäure durch Erhitzen mit Brom und Phosphor entsteht, durch Erhitzen mit Ameisensäure (S., *Ж.* **29**, 486; *C.* **1898 I**, 499). — Tafeln des triklinen Systems. Schmelzpunkt: 142°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton, sehr wenig in Benzol.

3 u. 4) ****Hexahydro-p-Toluylsäure, 1-Methylcyclohexancarbonsäure(4)*** $CH_3.C_6H_{10}.CO_2H$ (*S. 1128*). **1¹-Aminoderivat, Hexahydro-p-Benzylamincarbonsäuren** $C_8H_{15}O_2N = NH_2.CH_2.C_6H_{10}.CO_2H$. *B.* Das Gemisch der stereoisomeren Säuren (α u. β) entsteht aus salzsaurer p-Benzylamincarbonsäure durch 2-stdg. Reduction in siedendem Fuselöl mit Natrium (Einhorn, *B.* **29**, 1593; D.R.P. 91812; *Frdl.* **IV**, 1319; E., Ladisch, *A.* **310**, 194). Die Trennung erfolgt an den Chlorhydraten durch Methylalkohol, welcher das β-Chlorhydrat kaum, das α-Chlorhydrat leicht löst.

a) ***α-Verbindung.*** Würfelförmige Krystalle aus Alkohol durch Aceton. Erweicht bei 270°. In verdünntem Alkohol nicht leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich, in Alkalien löslich. — $C_8H_{15}O_2N.HCl$. Krystallblättchen. Schmelzp.: ca. 260°. Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Aether. — $(C_8H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 260°. — Golddoppelsalz. Salmiakähnliche Gebilde aus Wasser. Zersetzt sich bei ca. 150—160°.

Methylester $C_9H_{17}O_2N = C_8H_{14}NO_2.CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Verestern der α-Säure mit Methylalkohol + HCl (E., L., *A.* **310**, 199). — $C_9H_{17}O_2N.HCl$. Krystallblättchen aus Essigester. Schmelzp: 195—200°.

b) ***β-Verbindung*** $O.CO.C_6H_{10}.CH_2.NH_3$ (ringförmig verbunden). Hygroskopische Würfel aus Alkohol durch Aceton. Schmelzp.: 220—229°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, schwer in Aether und Chloroform, unlöslich in Kali. Wird durch Natriumamylat in siedendem Amylalkohol zum Theil in die α-Säure verwandelt. Liefert in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure eine Säure $C_8H_{14}O_3N_2$ (s. u.) (E., L., *A.* **310**, 196). — $C_8H_{15}O_2N.HCl$. Würfel. Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem Methylalkohol. Zersetzt sich bei 260—268°. — $C_8H_{15}O_2N.HBr$. Würfel aus Methylalkohol durch Essigester. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_8H_{15}O_2N.HJ + 2H_2O$. Kleine Würfel aus Eisessig. Zersetzt sich bei 130—135°. —

$(C_8H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 234°. — $C_8H_{15}O_2N.HCl.AuCl_3$. Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 208—223°.

Säure $C_8H_{14}O_3N_2$. *B.* Aus salzsaurer β-Hexahydro-p-Benzylamincarbonsäure durch Natriumnitrit in der Wärme (E., L., *A.* **310**, 202). — Weisse Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 183° (unter Zersetzung). Wird durch siedendes Wasser nur langsam zersetzt. Löslich in Soda. Zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Nitroso-Reaction. Conc. Salzsäure liefert beim Kochen eine chlorhaltige, stickstofffreie Verbindung (Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 262°).

1¹-Diäthylamino-1-Methylcyclohexancarbonsäure(4) $C_{12}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N.CH_2.C_6H_{10}.CO_2H$. *B.* Aus Diäthylbenzylamincarbonsäure durch Natrium in siedendem Fuselöl. Beim Durchschütteln mit Wasser geht die trans-Säure in die alkalische Flüssigkeit, während die cis-Säure im Amylalkohol bleibt (EINHORN, *B.* **29**, 1594; D.R.P. 91812, *Frdl.* **IV**, 1319; E., PAPASTAVROS, *A.* **310**, 211).

a) ***cis-Säure*** (H, CO(OH) / H, $CH_2.NH(C_2H_5)_2$ am Cyclohexanring). *B.* Auch aus der trans-Säure durch Natrium in siedendem Amylalkohol (E., P., *A.* **310**, 212). — *Darst.* Das salzsaure Salz wird dem Amylalkohol (vgl. o.) durch verdünnte Salzsäure entzogen und durch Kali zersetzt (E., P.). — Farbloses, betäubend riechendes Oel. Kp: 275—280°. Unlöslich in Alkalien. — $C_{12}H_{23}O_2N.HCl$. Nadeln aus Alkohol durch Aether. Schmelzp.: 166°. — $C_{12}H_{23}O_2N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. — Pikrat $C_{12}H_{23}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 163°.

Aethylester $C_{14}H_{27}O_2N = (C_2H_5)_2N.CH_2.C_6H_{10}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Alkohol und HCl in der Wärme. Der freie Ester wird durch K_2CO_3 abgeschieden (E., P., *A.* **310**, 214). — Oel. Kp: im Vacuum 200°. Unlöslich in Wasser. Wird durch verdünnte Salzsäure verseift.

b) ***trans-Säure*** (HO_2C, H / H, $CH_2.N(C_2H_5)_2$ am Cyclohexanring). Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt: 85—90° (E., P.). Lagert sich durch Natrium in siedendem Amylalkohol in die cis-Säure um. — $C_{12}H_{23}O_2N.HCl$. Hygroskopische Blättchen. Schmelzpunkt: 195°. — $C_{12}H_{23}O_2N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 153°. — Pikrat $C_{12}H_{23}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 163—164°.

cis-1¹-Diäthylamino-1-Methylcyclohexancarbonsäure(4)-Methylammoniumoxydhydrat $C_{13}H_{27}O_3N$ = (CO_2H, H / H, $CH_2.N(C_2H_5)_2(CH_3).OH$ am Cyclohexanring). *B.* Aus dem Aethylester der cis-Säure entsteht mit CH_3J ein öliges Jodmethylat, das durch Ag_2O zum Methyloxydhydrat der freien Säure verseift wird (E., P., *A.* **310**, 215). — Nadeln aus Alkohol oder Essigester. Schmelzp.: 142°. Das Jodhydrat und das Hydrat werden durch verdünnte Kalilauge nicht verändert. Letzteres liefert aber mit heisser, höchst conc. Kalilauge neben basischen Oelen eine Säure, $C_8H_{10}O_2$, Methylentetrahydrobenzoësäure(?) (S. 711).

5) *Die im Hptw. S. 1128 als **Aethylcyclopentanmethylsäure** aufgeführte Säure (von Einhorn und Willstätter) ist identisch mit Suberancarbonsäure $C_7H_{13}.CO_2H$ und daher hier zu streichen (vgl. Spl. Bd. I, S. 201).*

7) ***Heptanaphtencarbonsäure** (S. 1129) s. auch Spl. Bd. I, S. 200.*

3. Säuren $C_9H_{16}O_2$.

1) ***1,2-Dimethylcyclohexancarbonsäure(4), Hexahydro-a-o-Xylylsäure*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_9(CO_2H)^4$. *B.* Durch Behandlung von 1,2-Dimethylbenzoësäure(4) (Hptw. Bd. II, S. 1375) mit Natrium in Isoamylalkohol. Wird mittels ihres Anilids oder durch ihre Beständigkeit gegen $KMnO_4$ von der gleichzeitig entstehenden Tetrahydrosäure (S. 710) getrennt (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 170). — Oel. Kp_{748}: 251°.

Aethylester $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9.CO.O.C_2H_5$. *B.* Durch Behandlung des Chlorids mit Alkohol (B., P., *Soc.* **71**, 171). — Angenehm riechendes Oel. Kp_{758}: 224°. Leichter als Wasser.

Chlorid $C_9H_{15}OCl = (CH_3)_2C_6H_9.COCl$. *B.* Durch Erwärmung der Säure mit PCl_3 (B., P., *Soc.* **71**, 170). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 110°.

Anilid $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9.CO.NH.C_6H_5$. Prismen. Schmelzp.: 115° (B., P.).

Brom-1,2-Dimethylcyclohexancarbonsäure(4)-Aethylester $C_{11}H_{19}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_8Br.CO.O.C_2H_5$. *B.* Durch Behandlung von 1,2-Dimethylcyclohexancarbonsäure(4)

mit PBr_5 und Brom und Eingiessen des Products in Alkohol (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 171). — Schweres Oel. Kp_{55}: 170—180°.

Dibrom-1,2-Dimethylcyclohexancarbonsäure(4) $C_9H_{14}O_2Br_2$ = $(CH_3)_2C_6H_7Br_2(CO_2H)$. *B.* Aus der Tetrahydro-a-o-Xylylsäure (S. 710) durch Behandlung mit Brom in Chloroform (B., P., *Soc.* **71**, 168). — Farblose Tafeln. Schmelzp.: 124°.

2) ***1,3-Dimethylcyclohexancarbonsäure(2), Hexahydro-v-m-Xylylsäure*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_9(CO_2H)^2$. *B.* Aus 1,3-Dimethylbenzoësäure(2) (Hptw. Bd. II, S. 1375) durch Natrium in Amylalkohol (NOYES, *Am.* **22**, 2). — Schmelzp.: 72°. Kp: 250—252°. Leicht löslich in Ligroïn und Benzol.

2-Bromderivat $C_9H_{15}O_2Br$ = $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_8Br^2(CO_2H)^2$. *B.* Aus der Hexahydroxylylsäure durch Brom + PCl_5 u. s. w. (N., *Am.* **22**, 2). — Blättchen (aus Ameisensäure). Schmelzp.: 150—151°. Löslich in kalter Natronlauge ohne Zersetzung. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht Tetrahydro-v-m-Xylylsäure (S. 710).

3) ***1,3-Dimethylcyclohexancarbonsäure(4), Hexahydro-a-m-Xylylsäure*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_9(CO_2H)^4$. *B.* Das Gemisch der beiden stereoisomeren Modificationen (Kp_{30}: 154—157°) entsteht bei 6 Wochen langem Stehen von Camphersäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 342) mit Aluminiumchlorid in Chloroformlösung, sowie neben anderen Verbindungen bei der Reduction der Oxyhexahydroxylylsäurelactone (Spl. zu Bd. II, S. 1484) mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 180° (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 356). Die trans-Säure wurde auch aus dem Producte der Reduction von 1,3-Dimethylbenzoësäure(4) (Hptw. Bd. II, S. 1375) mit Natrium und Fuselöl erhalten (BENTLEY, P., *Soc.* **71**, 173).

a) ***trans-Säure.*** Krystallisirt aus dem Gemisch bei starker Kühlung; Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 73—75°. Kp: 250—255°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Benzol. — $Ag.C_9H_{15}O_2$. Gelatinöser, beim Erwärmen krystallinischer Niederschlag.

b) ***cis-Säure.*** Wird aus den öligen Rückständen der trans-Säure durch fractionirte Krystallisation des Amids (s. u.) und Verseifung der leicht löslichen Fractionen vom Schmelzp.: 140—142° erhalten. — Oel. Kp: 250—252°.

Amide $C_9H_{17}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_9(CO.NH_2)$. *B.* Das Gemisch der beiden stereoisomeren Säuren wird mit Phosphorpentachlorid behandelt und das Product in bei 0° gesättigte Ammoniakflüssigkeit gegossen. Beide Amide werden durch häufige fractionirte Krystallisation erst aus Wasser, dann aus Alkohol getrennt (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 359).

a) ***trans-Amid.*** Nadeln vom Schmelzp.: 188—189°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

b) ***cis-Amid.*** Nadeln vom Schmelzp.: 140—142°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Anilid der trans-Säure $C_{15}H_{21}ON$ = $C_8H_{15}.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in kaltem Ligroïn, schwer in Alkohol und Benzol (B., P.).

1-Brom-1,3-Dimethylcyclohexancarbonsäure(4)-Methylester $C_{10}H_{17}O_2Br$ = $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_8Br^1(CO_2.CH_3)^4$. *B.* Aus dem Reactionsproduct von Oxyhexahydroxylylsäurelacton (Spl. zu Bd. II, S. 1484) mit Phosphorpentabromid beim Eingiessen in Methylalkohol (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 350). — Oel. Kp_{30}: 160—165°. Liefert beim Kochen mit Diäthylanilin (S. 153) Tetrahydro-a-m-Xylylsäureester (S. 710, Nr. 6).

4-Brom-1,3-Dimethylcyclohexancarbonsäure(4)-Methylester $C_{10}H_{17}O_2Br$ = $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_8Br^4(CO_2.CH_3)^4$. *B.* Man behandelt trans-Hexahydro-a-m-Xylylsäure erst mit PCl_5 und dann mit Brom und giesst dann in Methylalkohol (L., P., *Soc.* **79**, 358). — Oel. Kp_{35-38}: 143—146°. Bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge entsteht Tetrahydroxylylsäure (S. 710, Nr. 5).

4-Brom-1,3-Dimethylcyclohexancarbonsäure(4)-Aethylester $C_{11}H_{19}O_2Br$ = $C_8H_{14}Br.CO_2.C_2H_5$. Kp_{40}: 160—170° (BENTLEY, P., *Soc.* **71**, 174).

4. Säuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1) ***1-Methoäthylcyclohexancarbonsäure(4), Hexahydrocuminsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2CH.C_6H_{10}.CO_2H$. *B.* Durch zweimalige Reduction der Cuminsäure (15 g) (Hptw. Bd. II, S. 1384) mittels Natrium (90 g) in 700 g Amylalkohol. Wird durch Behandlung mit $KMnO_4$ in Sodalösung von den unvollkommen hydrirten Beimengungen befreit (MARKOWNIKOW, *J. pr.* [2] **57**, 95). — Monokline Krystalle (WERNADSKY). Schmelzp.: 94—95°. Sehr leicht löslich in Benzol, Aether und Petroleumäther, unlöslich in kaltem Wasser. Sehr schwache Säure. Schon die Alkalisalze werden durch Wasser theilweise zerlegt. Die Lösung des Natriumsalzes reagirt auf blaues wie auf rothes Lakmuspapier. Bei der Destillation der Säure scheint Umlagerung in eine isomere Säure zu erfolgen. — $Ca(C_{10}H_{17}O_2)_2$ + $2C_{10}H_{18}O_2$. Beim Erhitzen der in Wasser suspendirten Säure mit Kalkwasser auf dem Wasserbade. Nädelchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unter 100° schmel-

zend. — $Ca(C_{10}H_{17}O_2)_2$. — Ag.Ā + $^1/_2H_2O$. Bei längerem Trocknen auf 100° sich zersetzend.

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure durch CH_3J (M.). — Kp: 234—235°. D^{20}_0: 0,9465.

Amid $C_{10}H_{19}ON = C_{10}H_{17}O.NH_2$. *B.* Aus dem Methylester durch Erhitzen (20 Stunden) mit starkem Ammoniak auf 100° (M.). — Schmelzp.: 167—168°.

Anilid $C_{16}H_{23}ON = C_{10}H_{17}O.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen der Säure (20 Stunden) mit überschüssigem Anilin (M.). — Nadeln. Schmelzp.: 201—202°.

2) ***1,1,3-Trimethylcyclohexancarbonsäure(2).*** 3,4-Dibromderivat $\begin{matrix}CH_2.C(CH_3)_2.CH.CO_2H\\ CH_2.CHBr-CBr.CH_3\end{matrix}$ *ist das Isogeraniumsäuredibromid, Spl. Bd. I, S. 205, Nr. 12;* vgl. dazu Tiemann, *B.* **33**, 3703, 3713.

B. *Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ (*S. 1129—1131*).

I. *Tetrahydrobenzoësäuren, Cyclohexencarbonsäuren $C_7H_{10}O_2 = C_6H_9.CO_2H$ (*S. 1129—1130*).

1) *Δ^1-**Tetrahydrobenzoësäure, Cyclohexen(1)-Carbonsäure(1)*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH\end{matrix}>C.CO_2H$ (*S. 1129*). *Darst.* Durch 6-stdg. Kochen der Δ^2-Säure (s. u.) mit alkoholischem Kali (Braren, Buchner, *B.* **33**, 3455).

Aethylester $C_9H_{14}O_2 = C_6H_9.CO.O.C_2H_5$. Oel. Kp: 206—208°. Liefert durch Erhitzen mit Diazoessigester (Spl. Bd. I, S. 844) cis-Norcaran-1,2-Dicarbonsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 1733) (B., B., *B.* **33**, 3455).

2) *Δ^2-***Tetrahydrobenzoësäure, Cyclohexen(2)-Carbonsäure(1)*** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH:CH\end{matrix}>CH.CO_2H$ (*S. 1129—1130*). Geht durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in die Δ^1-Säure (s. o.) über (Braren, Buchner, *B.* **33**, 3455).

Aethylester $C_9H_{14}O_2 = C_7H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: ca. 190° (Einhorn, Meyenberg, *B.* **27**, 2471).

3) *„***Methylenhexahydrobenzoësäure***" (*S. 1130, Z. 14 v. o. irrthümlich unter Säuren $C_7H_{10}O_2$ statt unter Säuren $C_8H_{12}O_2$ aufgeführt*).

* **Methylen-p-Dihydrobenzoësäuretetrabromid** $C_8H_8O_2Br_4$ (*S. 1130*). *Die Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit dem Isophenylessigsäuretetrabromid (— einer Tetrabromcycloheptencarbonsäure —) vom Schmelzp.: 176—178° s. Spl. Bd. I, S. 211, Z. 1 v. o.*

2. *Säuren $C_8H_{12}O_2$ (*S. 1130—1131*).

1) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1130, Z. 22 v. o. als $\Gamma\alpha$-Δ^2-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure aufgeführte Säure ist als* ***Cyclohepten(2)-Carbonsäure(1)*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\CH_2.CH:CH\end{matrix}>CH.CO_2H$ *erkannt worden* (Buchner, Jacobi, *B.* **31**, 2005; B., *B.* **31**, 2243; Willstätter, *B.* **31**, 2503). — *B.* Durch Reduction der β-Isophenylessigsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1355) mit Natriumamalgam (Braren, B., *B.* **33**, 687). Aus 2-Bromcycloheptancarbonsäure(1) durch Erwärmen mit Chinolin [neben viel Cyclohepten(1)-Carbonsäure(1) (Spl. Bd. I, S. 210)] (Willstätter, *B.* **34**, 134). — Schmelzp.: 18—20°. Kp_{735}: 250—253°. K = 0,002715 (Roth, *B.* **33**, 2035). Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Cyclohepten(1)-Carbonsäure(1) (Spl. Bd. I, S. 210) umgelagert. — Calciumsalz $(C_8H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$.

***Amid** $C_8H_{13}ON = C_7H_{11}.CO.NH_2$ (*S. 1130, Z. 33 v. o.*). Schmelzp.: 159° (B., B.); 157—159° (W.).

2) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1130, Z. 37 v. o. als $\Gamma\beta$-Δ^2-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure aufgeführte Säure ist als* ***Cycloheptencarbonsäure*** *erkannt worden* (Buchner, Jacobi, *B.* **31**, 2005; B., *B.* **31**, 2243; Willstätter, *B.* **31**, 2503).

3) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1130, Z. 16 v. u. als Δ^1-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure aufgeführte Säure ist als* ***Cyclohepten(1)-Carbonsäure(1)*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2.CH\end{matrix}>C.CO_2H$ *erkannt worden; die Säure ist identisch mit der im Hptw. Bd. I, S. 533 und Spl. Bd. I, S. 210 behandelten Suberencarbonsäure.* Vgl. Willstätter, *B.* **31**, 2503; Buchner, *B.* **33**, 689). — Dissociationsconstante (Rothmund) K = 0,000830 (W., *B.* **32**, 1640).

***Amid** $C_8H_{13}ON = C_7H_{11}.CO.NH_2$ (*S. 1130*) *s. Spl. Bd. I, S. 708.*

5) ***1-Methylcyclohexen(1)-Carbonsäure(4)*** $CH_3.C{<}^{CH_2.CH_2}_{CH-CH_2}{>}CH.CO_2H$.

*4,6-Dibromderivat, p-Toluylsäuredihydrobromid (Dibromtetrahydro-p-Toluylsäure) $C_8H_{10}O_2Br_2 = CH_3.C{<}^{CHBr.CH_2}_{CH-CH_2}{>}CBr.CO_2H$ (*S. 1131, Z. 5 v. o.*). *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von α-Isophenylessigsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1355) in mit HBr gesättigtem Eisessig auf 100°, neben Tribromcycloheptancarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 201) (BUCHNER, *B.* **31**, 2246).

6) ***1-Methylcyclohexen(2)-Carbonsäure(2), Tetrahydro-o-Toluylsäure*** $CH_3.CH{<}^{C(CO_2H):CH}_{CH_2-CH_2}{>}CH_2$. *B.* Aus 2-Brom-1-Methylcyclohexancarbonsäure(2) (S. 705) durch andauerndes Kochen mit Wasser oder Alkalien, Erhitzen mit Ameisensäure auf 100° oder mit Chinolin auf 150° (SERNOW, *B.* **32**, 1171). — Nadeln. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Petroleumäther, Aceton und Alkohol, schwerer in conc. Ameisensäure. 1000 g Wasser von 15,5° lösen 0,73 g Säure. Wird durch Erhitzen mit Kalilauge nicht verändert. Vereinigt sich mit HBr zu einem (wahrscheinlich nicht einheitlichen) Hydrobromid vom Schmelzp.: 100—104°.

3. *Säuren $C_9H_{14}O_2$ (*S. 1131*).

1) ****Tanacetogensäure*** $C_9H_{14}O_2$ (*S. 1131*). {*B.* ..... (SEMMLER, ...}; vgl. auch D.R.P. 69426; *Frdl.* III, 887).

2) ***1,2-Dimethylcyclohexen(x)-Carbonsäure(4), Tetrahydro-a-o-Xylylsäure*** $(CH_3)_2C_6H_7.CO_2H$. *B.* Neben der Hexahydrosäure (S. 707) durch Reduction von 1,2-Dimethylbenzoësäure(4) (Hptw. Bd. II, S. 1375) mit Natrium in Amylalkohol (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 168). — Prismen. Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Alkohol. Reducirt Permanganat in Sodalösung in der Kälte. Giebt mit Brom eine Dibromhexahydroxylylsäure.

3) ***1,2-Dimethylcyclohexen(3 oder 4)-Carbonsäure(4).*** Aethylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Brom-1,2-Dimethylcyclohexancarbonsäure(4)-Aethylesters (S. 707—708) mit Diäthylanilin (S. 153) (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 172). — Süsslich riechendes Oel. Kp_{60}: 155°. Giebt bei der Verseifung eine Säure $C_9H_{12}O_2$ vom Schmelzp.: 135—140° [Dihydroxylylsäure(?) (S. 711)].

4) ***1,3-Dimethylcyclohexen(1)-Carbonsäure(2), Tetrahydro-v-m-Xylylsäure*** $CH_2{<}^{CH_2.C.CH_3}_{CH_2.CH.CH_3}{>}C.CO_2H$. *B.* Aus 2-Brom-Hexahydro-v-m-Xylylsäure (S. 708) durch Erwärmen in alkoholische Kalilauge (NOYES, *Am.* **22**, 3). — Schmelzp.: 89—90°. Entfärbt in Sodalösung Permanganat nur langsam.

5) ***1,3-Dimethylcyclohexen(3 oder 4)-Carbonsäure(4), Tetrahydro-a-m-Xylylsäure*** $(CH_3)_2C_6H_7.CO_2H$. *B.* Durch Reduction von 1,3-Dimethylbenzoësäure(4) (Hptw. Bd. II, S. 1375) mit Natrium in Isoamylalkohol (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 173). — Tafeln. Schmelzp.: 106°. Kp: 254—255° (LEES, P., *Soc.* **79**, 339, 359). Reducirt in der Kälte in Sodalösung Permanganat, addirt Brom.

Aethylester (zur vorstehenden Säure gehörig?) $C_{11}H_{18}O_2 = C_8H_{13}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Diäthylanilin (S. 153) auf 4-Brom-1,3-Dimethylcyclohexancarbonsäure(4)-Aethylester (S. 708) (B., P., *Soc.* **71**, 175). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{752}: 228°. Bei der Verseifung entsteht eine Säure vom Schmelzp.: 98—110°.

6) ***1,3-Dimethylcyclohexen(1 oder 6)-Carbonsäure(4), Tetrahydro-a-m-Xylylsäure*** $(CH_3)_2C_6H_7.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht beim Kochen von 1-Brom-1,3-Dimethylcyclohexancarbonsäureester(4) (S. 708) mit Diäthylanilin (S. 153), sowie neben diesem Ester bei der folgeweisen Einwirkung von Phosphorpentabromid und Methylalkohol auf Oxyhexahydroxylylsäurelacton (Spl. zu Bd. II, S. 1484). Der Ester wird mit methylalkoholischer Kalilauge verseift (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 351). — Kp_{20}: 147—149°. Ist wahrscheinlich ein Gemisch stereoisomerer Säuren. Beim Abkühlen krystallisirt die A-Säure: Platten aus verdünntem Alkohol; Schmelzp.: 72° (bei raschem Erhitzen); sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Flüssigkeiten; liefert mit Schwefelsäure bei 80° Xylylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1375, Nr. 12).

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{13}O_2(CH_3)$. Oel. Kp_{750}: 212—213° (L., P.).

Anilid $C_{15}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_7.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus der Säure und Anilin bei mehrtägigem Digeriren (L., P., *Soc.* **79**, 354). — Krystalle vom Schmelzp.: 131—132°. Sie stellen das Anilid der A-Säure dar.

4. Säuren $C_{10}H_{16}O_2$.

1) ***1-Methoäthylcyclohexen(1)-Carbonsäure(4)*** $(CH_3)_2CH.C{<}{}^{CH.CH_2}_{CH_2.CH_2}{>}CH.CO_2H$. 4-Bromderivat, Bromtetrahydrocuminsäure $C_{10}H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH.C{<}{}^{CH.CH_2}_{CH_2.CH_2}{>}CBr.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von bei 0° gesättigter Eisessigbromwasserstoffsäure (5 Mol.-Gew. HBr) in die Lösung von Nopinsäure (Spl. Bd. I, S. 262) in wenig Eisessig (BAEYER, VILLIGER, *B.* **29**, 1925). — Blätter aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzpunkt: 175° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine bei 125° schmelzende Säure (Dihydrocuminsäure?).

2) ***Trimethylcyclohexencarbonsäuren*** *s. Isogeraniumsäure Spl. Bd. I, S. 215;* vgl. dazu ferner TIEMANN, *B.* **33**, 3703, 3710, 3713.

C. *Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$ (*S. 1131—1132*).

2. *Säuren $C_8H_{10}O_2$ (*S. 1131—1132*).

Die Structurformel des Anhydroecgoninmethylbetaïns (*S. 1132, Z. 2 v. o.*) *ist nach den heutigen Ansichten über die Constitution des Anhydroecgonins* (*vgl. Spl. zu Bd. III, S. 870*) *zu schreiben*:

```
 CH2.CH————CH.CO.O
 |        |
 N(CH3)2  ———————|
 |        |
 CH2.CH . CH : CH
```

S. 1132, Z. 14 v. o. vor „entsteht“ schalte ein: „und darauffolgender Behandlung mit Kaliumcarbonat“.

4) ***Methylentetrahydrobenzoësäure*** $CH_2:C_6H_7.CO_2H$ (?). *B.* Aus cis-Hexahydro-p-Diäthylbenzylamincarbonsäure-Methylammoniumoxydhydrat (S. 707) durch heisse, höchst conc. Kalilauge (EINHORN, PAPASTAVROS, *A.* **310**, 216). — Leicht sublimirbare Nadeln aus Ligroïn. Entfärbt Permanganat in Sodalösung und Brom in Chloroform.

3. 1,2-Dimethylcyclohexadiëncarbonsäure(4), Dihydro-a-o-Xylylsäure $C_9H_{12}O_2$

$= (CH_3)_2C_6H_5.CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen des Aethylesters der 1,2-Dimethylcyclohexen(3 oder 4)-carbonsäure(4) (S. 710) mit KOH, gelöst in Holzgeist (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 172). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 135—140°.

4. 1-Methoäthylcyclohexadiëncarbonsäure(4), Dihydrocuminsäure $C_{10}H_{14}O_2$ =

$= (CH_3)_2CH.C_6H_6.CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 2 g Nopinsäure (Spl. Bd. I, S. 262) mit 80 ccm Wasser und 80 ccm Schwefelsäure von 25% (BAEYER, VILLIGER, *B.* **29**, 1926). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 130—133°. Kp_{14}: 176°. Leicht löslich in Aether, Essigester, Chloroform und Alkohol, ziemlich leicht in Ligroïn, sehr wenig in Wasser. Bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz + Natronlauge entsteht Cuminsäure (Hptw. Bd. II, S. 1384). — Ag.Ā. Nädelchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

5. Säuren $C_{13}H_{20}O_2$.

1) ***Abieninsäure.*** *V.* Im „Strassburger Terpentin“ (Spl. zu Bd. III, S. 563) (TSCHIRCH, WEIGEL, *Ar.* **238**, 416). — *Darst.* Durch Ausschütteln der ätherischen Terpentinlösung mit 1%iger Ammoncarbonatlösung (F., W.). — Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 114—115°. Optisch inactiv.

2) ***Piceapimarinsäure.*** *V.* Im Juraterpentin (Spl. zu Bd. III, S. 563) (TSCHIRCH, BRÜNING, *Ar.* **238**, 620). — Amorphes, weisses Pulver. Geruch- und geschmacklos. Schmelzp.: 130—132°. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Giebt ähnliche Reactionen wie das Cholesterin (S. 654).

3) ***Santalensäure.*** *B.* Durch Oxydation von Sandelholzöl mit kalter 5%iger Kaliumpermanganatlösung (CHAPMAN, *Soc.* **79**, 137). — Durchsichtige Platten aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 76°. Kp_{28}: 189° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: + 18,05° (c = 10 in 90%igem Alkohol). Giebt Niederschläge mit Lösungen von Cu, Ni, Zn, Ag, Hg und Fe. — Ammoniumsalz. Dissociirt beim Eindampfen. — $Na.C_{13}H_{19}O_2$. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Cu.\bar{A}_2$. — Ag.Ā.

Methylester $C_{14}H_{22}O_2 = C_{13}H_{19}O_2.CH_3$. Farbloses Oel. Kp_{35}: 232—234°. D^{15}_{15}: 1,0132. $[\alpha]_D$: — 18° 13′ (100 mm) (CH., *Soc.* **79**, 137).

6. Pimarinsäure $C_{14}H_{22}O_2$. *V.* Im Bordeauxterpentin (Spl. zu Bd. III, S. 563) (Tschirch, Brüning, *Ar.* **238**, 633). — *Darst.* Durch Extrahiren des Terpentins mit 1%iger Ammoniumcarbonatlösung. — Schmelzp.: 118—119°.

7. Säuren $C_{25}H_{44}O_2$.

1) ***α-Piceapimarolsäure.*** *V.* Im Juraterpentin (Spl. zu Bd. III, S. 563) (Tschirch, Brüning, *Ar.* **238**, 626). — Amorphes, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Schmelzp.: 94—95°. — Bleisalz. Unlöslich in Alkohol (Trennung von der β-Säure, s. u.). Giebt Reactionen wie das Chlolesterin (S. 654).

2) ***β-Piceapimarolsäure.*** *V.* Im Juraterpentin (Tschirch, Brüning, *Ar.* **238**, 626). — Bleisalz. Löslich in Alkohol (Trennung von der α-Säure, s. o.).

D. *Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ (*S. 1132—1401*).

**Bildungsweisen aromatischer Carbonsäuren* (*S. 1132—1135*).

5. *Synthese mittels Harnstoffchlorids (S. *1134*). Man leitet bei 30—40° in eine mit $AlCl_3$ versetzte CS_2-Lösung des Kohlenwasserstoffes Harnstoffchlorid — durch Ueberleiten von HCl über erhitzte Cyanursäure erzeugt — und zersetzt, nach dem Abgiessen des CS_2, das Reactionsproduct mit Eiswasser; das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Amid wird in siedender 20—30%iger Schwefelsäure gelöst und durch Einfliessenlassen von 5—10%iger $NaNO_2$-Lösung (das 1½—2-fache der Theorie) verseift (Gattermann, *B.* **32**, 1117).

8. Aus den entsprechenden Arylglyoxylsäuren durch Lösen in conc. Schwefelsäure und Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der CO-Entwickelung ($R.CO.CO_2H = R.CO_2H + CO$) (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 365).

*Darstellung aus den Nitrilen (*S.1135*). Nach Sudborough (*Soc.* **67**, 602) erhitzt man 1 Thl. des Nitrils mit 25—30 Thln. Schwefelsäure von 90% eine Stunde auf 125°.

Substitutionsproducte der aromatischen Carbonsäuren.

Orthojodirte Säuren gehen durch Auflösen in rauchender Salpetersäure, Kochen mit angesäuerter $KMnO_4$-Lösung, energische Behandlung ihrer Jodidchloride mit Alkalien in Jodosoderivate über; meta- und parajodirte Säuren zeigen dies Verhalten nicht, falls nicht weitere negative Gruppen im Molekül vorhanden sind (V. Meyer, *B.* **28**, 83).

Nitrirung. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Amide der Benzoësäure, Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure bei kurzer Dauer und niedriger Temperatur entsteht nur ein Derivat mit einer Nitrogruppe im Kern und zwar in m-Stellung im Benzamid, in p-Stellung in den beiden anderen Verbindungen (Taverne, *R.* **16**, 256).

α-Aminosäuren können durch folgeweise Condensation von aromatischen Aldehyden mit Hippursäure (S. 744), Reduction und Abspaltung des Benzoylrestes erhalten werden, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CHO \\ + \\ CH_2.CO_2H \\ NH.C_7H_5O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH:C.CO_2H \\ NH.C_7H_5O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH.CO_2H \\ NH.C_7H_5O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH.CO_2H \\ NH_2 \end{matrix}$$

(vgl. Erlenmeyer jun., Halsey, *A.* **307**, 138). — o-Aminosäuren verbinden sich beim Erhitzen mit Säureamiden zu 4-Oxychinazolinderivaten (v. Niementowski, *J. pr.* [2] **51**, 564).

Verhalten der aromatischen Carbonsäuren.

Abspaltung von Carboxyl. Diejenigen Carbonsäuren spalten besonders leicht, z. B. beim Kochen mit Phosphorsäure, CO_2 ab, deren Carboxylgruppe beiderseits von o-Substituenten umgeben ist; ähnlich wirken Salzsäure und speciell Jodwasserstoffsäure (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1555).

Die Bildung von Salzen mit organischen Basen, die ein hohes Molekulargewicht besitzen, wird durch die Gegenwart zweier Orthosubstituenten im Molekül der Säure nicht gehindert (Lloyd, Sudborough, *Soc.* **75**, 580).

Esterbildung. o-Substitutionsproducte der Benzoësäure haben eine kleinere Esterificirungsgeschwindigkeit als die Benzoësäure (Goldschmidt, *B.* **28**, 3226) und die entsprechenden m- und p-Substitutionsproducte. Die jodhaltigen Säuren werden langsamer, die chlorhaltigen schneller als die bromhaltigen esterificirt (V. Meyer, *Ph. Ch.* **24**, 219; Kellas, *Ph. Ch.* **24**, 219). Vergleichende Versuche über die Verseifungsgeschwindigkeit der substituirten Benzoësäureester: K., *Ph. Ch.* **24**, 243. Ueber die Esterificirungsverhinderung durch zwei Orthosubstituenten (Hptw. Bd. II, S. 1136, Z. 1—4 v. o.), vgl. ferner:

V. M., *B.* **28**, 182, 1254, 1798 Anm., 2773, 3197; **29**, 831; V. M., SUDBOROUGH, *B.* **27**, 3146; WEGSCHEIDER, *B.* **28**, 1468, 2535; **29**, 2301; VAN LOON, V. M., *B.* **29**, 839; ANGELI, *C.* **1896** I, 787.

Die Esterificirung mittels Diazomethans (Spl. Bd. I, S. 843) erfolgt — im Gegensatz zur Esterificirung mittels Alkohol + HCl — mit Leichtigkeit, auch wenn die Orthostellungen zur CO_2H-Gruppe besetzt sind (v. PECHMANN, *B.* **31**, 501).

Salzsaure Aminosäuren mit CO_2H in der Seitenkette (nicht im Kern) werden durch blosses Kochen mit Alkohol esterificirt (SALKOWSKI, *B.* **28**, 1922).

Vergleichende Untersuchungen über die Reactionsfähigkeit substituirter Benzoylchloride: SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 587.

Vergleichende Untersuchungen über die Verseifbarkeit von substituirten Benzamiden: REMSEN, *Am.* **19**, 319; R., REID, *Am.* **21**, 281; S., JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 229. Die orthosubstituirten Amide sind relativ schwer verseifbar. Verseifungsgeschwindigkeit aromatischer Säureamide vgl. ferner: REID, *Am.* **24**, 397. Ueber den Einfluss der Constitution auf Geschwindigkeit der Esterificirung und Amidbildung vgl.: MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1428.

I. *Benzoësäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5.CO_2H$ (*S. 1136—1309*). *B.* Durch Behandlung von Benzotrichlorid (S. 27) mit Bleiacetat (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 332). Durch Behandeln der Sulfobenzoësäuren (Hptw. Bd. II, S. 1294, 1298, 1300) mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart eines Ueberschusses an conc. Schwefelsäure (FAHLBERG, D.R.P. 101682; *C.* **1899** I, 1173). — *Darst.* Durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Wasser auf 90—95° in Gegenwart geringer Mengen von Eisen, Ferribenzoat, $FeCl_3$ oder $Fe(OH)_3$ (SCHULTZE, D.R.P. 82927, 85493; *Frdl.* **IV**, 143, 145). Gewinnung aus dem Benzonitril (Hptw. Bd. II, S. 1210) des Steinkohlentheers: Act.-Ges. f. Theer- und Erdöl-Ind., D.R.P. 109122; *C.* **1900** II, 359. — Krystallform: NEGRI, *G.* **26** I, 63. 1 L der bei 25° gesättigten wässerigen Lösung enthält 0,02793 Grammmoleküle (NOYES, CHAPIN, *Am. Soc.* **20**, 751). Auflösungsgeschwindigkeit: NOYES, WHITNEY, *Ph. Ch.* **23**, 691; BRUNER, TOLLOCZKO, *Ph. Ch.* **35**, 286. Lösungswärme und Neutralisationswärme in Alkohol: TANATAR, *Ph. Ch.* **27**, 172. Die abnorme Gefrierpunktserniedrigung in Benzol rührt nicht von der Bildung fester Lösungen her (BECKMANN, *Ph. Ch.* **22**, 610). Ebullioskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 398. Elektrisches Leitvermögen: KORTRIGHT, *Am.* **18**, 369; SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 497. — Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 686. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 298. Beim Zusammenschmelzen mit Quecksilberacetat entsteht Oxymercuribenzoësäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1713) (PESCI, *R. A. L.* [5] **9** I, 255). Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221.

Quantitative Bestimmung in Estern: R. und H. MEYER, *B.* **28**, 2965.

S. 1137, Z. 32 v. o. statt: „Bl. 7, 100" lies: „Bl. 7, 106".

*Benzoësaure Salze (*S. 1138—1139*), Hydroxylaminsalz $NH_3O.C_7H_6O_2$. Sehr wenig löslich in Wasser (SSABANEJEW, *Ж.* **31**, 380; *C.* **1899** II, 32). — $Hg(C_7H_5O_2)_2$. Krystallisirt wasserfrei aus Chloroform in Nädelchen vom Schmelzp.: 165°. Wandelt sich bei 170° in o-Oxymercuribenzoësäureanhydrid um unter Sublimation von Benzoësäure (DIMROTH, *C.* **1901** I, 454). — *$Ag.C_7H_5O_2$. 1 L der bei 25° gesättigten wässerigen Lösung enthält 0,01144 Grammmoleküle (NOYES, SCHWARTZ, *Am. Soc.* **20**, 742). *Löslich in 5910 Thln. kaltem, 2150 Thln. siedendem Alkohol* (LIEBERMANN, *B.* **35**, 1094). — Anilinsalz $C_6H_5.CO.O.NH_3.C_6H_5$. Nadeln aus Petroläther-Anilin. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in heissem Wasser (LLOYD, SOUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 596).

Verbindung der Benzoësäure mit Schwefelsäure $C_7H_6O_2 + H_2SO_4$. *B.* Beim Abkühlen einer Lösung von Benzoësäure in der 5-fachen Menge H_2SO_4 (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 213). — Nadeln.

*Benzoyläthylnitrolsäure $C_9H_8O_4N_2 = CH_3.C(NO_2):N.O.CO.C_6H_5$ (*S. 1139*). *B.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natrium-Isonitroäthan (JONES, *Am.* **20**, 8).

*Verbindungen (Ester) der Benzoësäure mit Alkoholen und Kohlenhydraten (*S. 1139—1145*).

***Methylester** $C_8H_8O_2 = C_6H_5.CO_2.CH_3$ (*S. 1139*). Kp: 198,6° (i. D.). D^4_4: 1,1035. D^{15}_{15}: 1,0942. D^{25}_{25}: 1,0869. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,76 bei 11,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237). Dampfspannungscurve: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 612. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *W.* **66**, 394. Wird durch reinste HNO_3 in m-Nitrobenzoësäureester neben wenig o-Nitrobenzoësäureester verwandelt: TAVERNE, *R.* **17**, 96. Giebt mit conc. Orthophosphorsäure eine krystallinische Verbindung, während die Benzoësäureester der homologen Alkohole diese Erscheinung nicht zeigen (RAIKOW, *Ch. Z.* **24**, 368).

*Aethylester $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1139*). *B.* Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch ein auf 120—140° erhitztes Gemisch von Benzoësäure und einer aromatischen Sulfonsäure (KRAFFT, ROOS, D.R.P. 76574; *Frdl.* **IV**, 18). — *Darst.* Man kocht 3 Stunden lang 50 g Benzoësäure mit 100 g absolutem Alkohol und 10 g conc. Schwefelsäure (E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3253). — D^{25}: 1,04843 (LINEBARGER, *Am.* **18**, 438). D^4_4: 1,0614. D^{15}_{15}: 1,0523. D^{25}_{25}: 1,0452. Magnetisches Drehungsvermögen: 13,86 bei 12,9° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237). Absorptionsspectrum: SPRING, *R.* **16**, 1. Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *W.* **66**, 394.

S. 1139, Z. 15 v. u. statt: „β-Chloräthyläther" lies: „β-Chloräthylester".

Tribenzoat des Triäthylolamins $C_{27}H_{27}O_6N = (C_6H_5.CO.O.CH_2.CH_2)_3N$. *B.* Aus Triäthylolamin (Spl. Bd. I, S. 648) und Benzoylchlorid in wässerig-alkalischer Lösung (KNORR, *B.* **30**, 920). — Zähflüssiger Syrup.

***Propylester** $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.C_3H_7$ (*S. 1140*). Kp: 230,7° (i. D.). D^{15}_{15}: 1,0276. D^{25}_{25}: 1,0208. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,87 bei 15,4° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1237).

***Isopropylester** $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 1140*). Kp: 218,5° (i. D.). D^4_4: 1,0263. D^{15}_{15}: 1,0172. D^{25}_{25}: 1,0103. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,95 bei 14,2° (P., *Soc.* **69**, 1237).

***Ester des 1,3-Dichlorpropanols(2), Benzodichlorhydrin** $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_7H_5O_2.CH(CH_2Cl)_2$ (*S. 1140*). *B.* {..... (FRITSCH, ...}; D.R.P. 58396; *Frdl.* **III**, 981).

Butylester** $C_{11}H_{14}O_2 = C_7H_5O_2.C_4H_9$ (*S. 1140*). a) ****Normalbutylester (*S. 1140*). Kp: 249° (i. D.). D^4_4: 1,0198. D^{15}_{15}: 1,0111. D^{25}_{25}: 1,0048. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,95 bei 16,1° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238).

b) ****Isobutylester*** (*S. 1140*). Kp: 241,5° (i. D.). D^4_4: 1,0123. D^{15}_{15}: 1,0035. D^{25}_{25}: 0,9971. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,05 bei 13,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238). Dielektricitätsconstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *W.* **66**, 394.

Ester** $C_{12}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_5H_{11}$ (*S. 1140—1141*). a) ****Isoamylester (*S. 1140 bis 1141*). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *W.* **66**, 394.

c) ***Ester des activen*** ($[\alpha]_D$: —4,4°) ***Amylalkohols*** (vgl. Spl. Bd. I, S. 75—76). $n_D^{20,8}$: 1,4943. $[\alpha]_D^{22}$: +4,96° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 291). $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Temperaturen (GUYE, ASTON, *C. r.* **124**, 196).

***Oktylester** $C_{15}H_{22}O_2 = C_7H_5O_2.C_8H_{17}$ (*S. 1141*). Kp_{210}: 259,4° (i. D.). D^4_4: 0,9758. D^{15}_{15}: 0,9679. D^{25}_{25}: 0,9621. Magnetisches Drehungsvermögen: 19,98 bei 18,1° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238).

Ester des Diamylalkohols (vgl. Spl. Bd. I, S. 77) $C_{17}H_{26}O_2 = C_6H_5.CO.O.C_{10}H_{21}$. Kp_{40}: 210—212° (GUERBET, *C. r.* **128**, 1003).

***Allylester** $C_{10}H_{10}O_2 = C_7H_5O_2.C_3H_5$ (*S. 1141*). D^4_4: 1,0671. D^{15}_{15}: 1,0578. D^{25}_{25}: 1,0511. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,72 bei 15,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1247).

Ester des Aethylallylcarbinols (Spl. Bd. I, S. 83) $C_{13}H_{16}O_2 = C_7H_5O.O.CH(C_2H_5).CH_2.CH:CH_2$. Kp: 259—261°. Kp_{110}: 190—192°. D^{20}: 0,990 (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 886).

Ester des Allylisobutylcarbinols (vgl. Spl. Bd. I, S. 84) $C_{15}H_{20}O_2 = C_7H_5O.O.CH(C_3H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$. Kp: 274—277°. Kp_{110}: 208—211°. D^{20}: 0,966 (F.).

Ester des Lanolinalkohols (vgl. Spl. Bd. I, S. 87) $C_{19}H_{28}O_2 = C_7H_5O_2.C_{12}H_{23}$. Wachsartig. Schmelzp.: 65—66° (MARCHETTI, *G.* **25** I, 47). Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol.

Benzoat des Aethylenglykolmonophenyläthers $C_7H_5O_2.CH_2CH_2.O.C_6H_5$. *o-Nitro- und o-Amino-Derivat s. Hptw. Bd. II, S. 1145, Z. 23 u. 29 v. o.*

Sulfone $C_7H_5O_2.CH_2.CH_2.SO_2.C_2H_5$, $C_7H_5O_2.C_2H_4.SO_2.C_6H_5$ und $C_7H_5O_2.C_2H_4.SO_2.C_7H_7$ **des Aethylenmonothioglykolbenzoats** *s. Hptw. Bd. II, S. 1139, Z. 4 und 2 v. u. und S. 1140, Z. 4 v. o.*

*S. 1141, Z. 15 v. u. statt: „B. **17**" lies: „B. **15**".*
S. 1141, Z. 13 v. u. statt: „100°" lies: „112°".

Benzoat des β-Phenylsulfon-n-Propylalkohols (vgl. S. 469) $C_{16}H_{16}O_4S = CH_3.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.O.C_7H_5O$. Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 71—72° (OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 289).

***Dimethylpropandiol(1,3)-Dibenzoat** $C_{19}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C(CH_2.O.C_7H_5O)_2$ (*S. 1142*). Krystalle aus Alkohol. {Schmelzp.: 53° (APEL, TOLLENS, *B.* **27**, 1089}; *A.* **289**, 41).

Ester des Propanolons $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3.CO.CH_2.O.C_7H_5O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1141, Z. 24 v. o.*

Ester des Pentanol(1)-ons(4) $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.O.C_7H_5O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1141, Z. 29 v. o.*

Ester des Hexanol(1)-ons(5) (vgl. Spl. Bd. I, S. 93—94) $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3.CO.C_3H_6.CH_2.O.C_7H_5O$. Flüssig (LIPP, *A.* **289**, 193). Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft.

Benzoat des Glycerinformals $C_7H_5O_2.CH<^{CH_2.O}_{CH_2.O}>CH_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1153 u. Spl. Bd. II, S. 721.*

* **Tribenzoylglycerin, Tribenzoïn** $C_{24}H_{20}O_6 = C_3H_5(O.C_7H_5O)_3$ (*S. 1142*). *B.* {. . . . (Fritsch, ...}; D.R.P. 58396; *Frdl.* **III**, 982). Aus Glycerin (Spl. Bd. I, S. 98) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin (Einhorn, Holland, *A.* **301**, 101). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 76° (E., H.). Verseifung: Henriques, *Z. Ang.* **1898**, 339.

Dibenzoat des βγ-Dioxypropylphenylsulfons (vgl. S. 468) $C_{23}H_{20}O_6S = CH_2(O.C_7H_5O).CH(O.C_7H_5O).CH_2.SO_2.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 86—87° (Otto, *A.* **283**, 190). Leicht löslich in warmem Alkohol.

Phenylirte Glycerinbenzoate *s. ferner Hptw. Bd. II, S. 1146, Z. 22—15 v. u.*

Benzoat des Oxymethylenacetylacetons (vgl. Spl. Bd. I, S. 102) $C_{13}H_{12}O_4 = CH_3.CO.C(:CH.O.C_7H_5O).CO.CH_3$. Prismen und Tafeln aus warmem Alkohol. Schmelzp.: 71°. Schwer löslich in kaltem Aether (Claisen, *A.* **297**, 64).

* **Ester des Erythrits** (*S. 1142*).

Dibenzoat $C_{18}H_{18}O_6 = C_4H_6(OH)_2(O.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Erythrit (Spl. Bd. I, S. 102) und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (neben der Tri- und Tetrabenzoylverbindung) (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 102). — Nädelchen aus Benzol + Alkohol. Schmelzp.: 154° bis 157°. Leicht löslich in Eisessig.

Tribenzoat $C_{25}H_{22}O_7 = C_4H_6(OH)(O.CO.C_6H_5)_3$. *B.* Vgl. oben das Dibenzoat (E., H., *A.* **301**, 102). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 108—110°.

Benzoat des Adonitdiformals $(CH_2)_2O_4C_5H_7.O.C_7H_5O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1153 u. Spl. Bd. II, S 721.*

Benzoat des Rhamnitdiformals (vgl. Spl. Bd. I, S. 468) $C_{15}H_{18}O_6 = (CH_2)_2O_4C_6H_9.O.C_7H_5O$. Weisse Klümpchen aus Alkohol. Schmelzp.: 136—137° (Weber, Tollens, *B.* **30**, 2512; *A.* **299**, 323).

S. 1142, Z. 21 v. u. statt: „$C_{20}H_{22}O_6$“ lies: „$C_{20}H_{22}O_8$“.

Dibenzoylmannit $C_{20}H_{22}O_8 = C_6H_8(OH)_4(O.CO.C_6H_5)_2$. *Verschieden von *Meunier's Verbindung* (*S. 1142, Z. 21 v. u.*). *B.* Aus Mannit (Spl. Bd. I, S. 104) durch Benzoylchlorid in Pyridinlösung (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 102). — Nädelchen. Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Eisessig.

S. 1142, Z. 13 v. u. statt: „119°“ lies: „149°“.

Dibenzoat des Dulcitdiformals (vgl. Spl. Bd. I, S. 469) $C_{22}H_{22}O_8 = (CH_2)_2O_4C_6H_8(O.C_7H_5O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 228—231° (Weber, Tollens, *B.* **30**, 2511; *A.* **299**, 319).

* **Anhydroenneaheptit-Tetrabenzoat** $C_{37}H_{34}O_{10} = C_9H_{14}O_2(O.C_7H_5O)_4$ (*S. 1143*). Krystalle aus Alkohol. {Schmelzp.: 153—154° (Apel, T., *B.* **27**, 1089}; *A.* **289**, 50).

Raffinose-Oktabenzoat $C_{74}H_{64}O_{24} = C_{18}H_{24}O_8(O.CO.C_6H_5)_8$ (vgl. Spl. Bd. I, S. 582). Krystallinisches Pulver (aus Essigsäure). $\alpha^{18,6}$ im 200 mm-Rohr: +4,1° (0,6596 g zu 50 ccm Eisessig-Lösung) (Stolle, *C.* **1901** I, 508).

Dibenzoylmannogalactan $C_{20}H_{18}O_7 = C_6H_8O_5(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Mannogalactan und Benzoylchlorid (Baker, Pope, *Soc.* **77**, 701). — Weisse, amorphe Substanz ohne bestimmten Schmelzpunkt. Löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol. $[\alpha]_D$: + 23,0° in Eisessig.

Dibenzoyllävulomannan $C_{20}H_{18}O_7 = C_6H_8O_5(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Lävulomannan in alkalischer Lösung und Benzoylchlorid (B., P., *Soc.* **77**, 704). — Weisses, amorphes Pulver. Erweicht bei 165—170°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Oxycellulosebenzoat $C_{18}H_{21}(C_6H_5.CO.O)_6O_8$? *B.* Durch Behandlung der Lösung von Oxycellulose (durch Salpetersäure gewonnen; vgl. Spl. Bd. I, S. 585) in viel Alkali mit Benzoylchlorid (Bull, *Soc.* **71**, 1093). — Löslich in Nitrobenzol. Giebt bei der Abspaltung der Benzoylgruppen 69—70% Benzoësäure.

Benzoat der löslichen Stärke $C_{18}H_{25}O_{16}(CO.C_6H_5)_7$. *B.* Analog dem Acetat (Spl. Bd. I, S. 588) (Syniewski, *B.* **31**, 1793). — Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: über 120°. Molekulargewicht berechnet: 1148, gefunden: 880 (wegen Feuchtigkeit?).

* **Benzylbenzoat** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.O.C_7H_5O$ (*S. 1143—1144*). *B.* Entsteht (neben benzoësaurem Natrium und Benzylalkohol) bei der Einwirkung von NaOH auf Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) in Benzol unter Ausschluss von Wasser (Kohn, Trantom, *Soc.* **75**, 1155). Durch Erwärmen von Nitrosobenzoylbenzylamin (S. 731) mit Alkohol, neben anderen Producten (v. Pechmann, *B.* **31**, 2645). — Kp: 323° (v. P.); 316,8° (K., T.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

Die im Hptw. Bd. II, S. 1144, Z. 15—17 v. o. als „p-Aminobenzylester" bezeichnete Verbindung ist das Dibenzoylderivat des 4,4'-Diaminodibenzylsulfids $(C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2)_2S$ (vgl. S. 646). Vgl. DIMROTH, THIELE, *B.* **28**, 915.

Methylphenylcarbinolbenzoat (vgl. S. 648) $C_{15}H_{14}O_2 = (CH_3)(C_6H_5)CH.O_2C.C_6H_5$. Flüssig. Kp_{21}: 189°. D^{18}: 1,1108. Beginnt bereits bei einem Druck von 25 mm bei der Destillation in Styrol (S. 85) und Benzoësäure zu zerfallen (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1003).

Koprosterinbenzoat (vgl. S. 651) $C_{34}H_{52}O_2 = C_{27}H_{47}.O.C_7H_5O$. Tafeln aus Aether + Alkohol. Schmelzp.: 114—115° (BONDZYNSKI, *B.* **29**, 477; B., HUMNICKI, *H.* **22**, 401). Leicht löslich in Aether, fast unlöslich in Alkohol.

* **Cholesterylbenzoat** (vgl. S. 654) $C_{34}X_{48}O_2 = C_{27}H_{43}.O.C_7H_5O$ (*S. 1144, Z. 22 v. o.*). *B.* Aus Cholesterin und Benzoësäureanhydrid (S. 725) bei 160° (E. SCHULZE, WINTERSTEIN, *B.* **32**, 1212). — Schmilzt bei 146,6° (corr.) zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 180,6° (corr.) plötzlich in eine klare Flüssigkeit übergeht (REINITZER, *M.* **9**, 436). Die trübe Flüssigkeit ist doppeltbrechend; da sie eine Reihe von physikalischen Eigenschaften zeigt, welche gewöhnlich nur bei krystallisirten Körpern zu finden sind, bezeichnet man sie als „krystallinische Flüssigkeit" („fliessende Krystalle") (LEHMANN, *Ph. Ch.* **4**, 468; **5**, 426). Ueber Erscheinungen, welche die Umwandlung der anisotropen in die isotrope Flüssigkeit begleiten, vgl. SCHENCK, *C.* **1897** I, 788; *Ph. Ch.* **25**, 337. Innere Reibung bei den fliessenden Krystallen: SCHENCK, *Ph. Ch.* **27**, 167. Aenderung des Umwandlungspunktes und des Schmelzpunktes mit dem Druck: HULET, *Ph. Ch.* **28**, 647.

Sitosterylbenzoat $C_{34}H_{48}O_2 = C_{27}H_{43}.O.C_7H_5O$. *B.* Aus Sitosterin und Benzoësäureanhydrid im Paraffinbade bei 190—200° (BURIAN, *M.* **18**, 559). — Rechtwinklige Täfelchen. Schmelzp.: 145—145,5°.

S. 1144, Z. 25 v. u. statt: „Ester" lies: „Homocholesterinbenzoat".

S. 1144, Z. 15 v. u. statt: „Phenylmethylcarbinolester" lies: „Phenylmesitylcarbinolester".

Benzoat des Triphenyläthanols $C_{27}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH.CH(O.CO.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Triphenyläthanol und Benzoylchlorid (GARDEUR, *C.* **1897** II, 661). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 145°.

Benzoat des Triphenylvinylalkohols $C_{27}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(O.CO.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Beim 2—3-tägigen Erhitzen von Triphenylvinylalkohol mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid auf ca. 240° (G., *C.* **1897** II, 661). — *Darst.* Durch $3^1/_2$-stdg. Kochen von je 1 Thl. Triphenylvinylalkohol und Benzoylchlorid in 3 Thln. Pyridin (BILTZ, *B.* **32**, 65). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 153° (B.); 151° (G.). Wird von alkoholischer Kalilauge leicht, von siedender, alkoholischer Salzsäure nicht verseift. Liefert bei der Verseifung Triphenylvinylalkohol. Vereinigt sich nicht mit HBr. Giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam in Alkohol Triphenyläthanol.

S. 1144, Z. 5 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 73—74°".

* **Dibenzoat des Hydrobenzoïns** $C_{28}H_{22}O_4 = C_6H_5.CH(O.C_7H_5O).CH(O.C_7H_5O).C_6H_5$ (*S. 1145*). *B.* Bildet sich neben dem Dibenzoat des Stilbendiols (s. u.) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid (S. 724) in ätherischer Lösung (KLINGER, *B.* **16**, 995; K., STANDKE, *B.* **24**, 1267) oder bei der Einwirkung von Natriumdraht auf eine Lösung von Benzoylchlorid und Benzaldehyd in Aether (K., ST.).

Dibenzoat des Stilbendiols, „Isobenzil" $C_{28}H_{20}O_4 = C_6H_5.C(O.C_7H_5O):C(O.C_7H_5O).C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natriumdraht in eine Lösung von Benzoylchlorid (S. 724) und Benzaldehyd in trockenem Aether (KLINGER, SCHMITZ, *B.* **24**, 1277). Durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder von Benzoësäureanhydrid (S. 725) auf Benzilnatrium (NEF, *A.* **308**, 287). — *Darst.* Man übergiesst 900 g 2,5%iges Natriumamalgam mit 150 ccm trockenem Aether und fügt nach und nach 100 g Benzoylchlorid hinzu. Nach 1 Stunde erwärmt man im Wasserbade und erhält alsdann die Flüssigkeit unter Ausschluss von Feuchtigkeit 36 Stunden im Sieden. Danach filtrirt man, zieht den Rückstand mehrmals mit siedendem Aether aus, schüttelt die ätherische Lösung mehrmals mit Sodalösung und destillirt dann den Aether ab. Der dickflüssige, bräunliche Rückstand scheidet beim Stehen im Vacuum Krystalle aus. Man gewinnt aus 100 g Benzoylchlorid ca. 8 g „Isobenzil" (K., STANDKE, *B.* **24**, 1264; vgl.: BRIGEL, *A.* **135**, 172; JENA, *A.* **155**, 104; K., *B.* **16**, 995). — Monoklinhemimorphe, farblose, durchsichtige, stark pyroelektrische Tafeln oder Prismen (HINTZE, *B.* **19**, 1863; BOWMAN, *Z. Kr.* **31**, 386). Schmelzp.: 159° (K., ST.). Schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich in CS_2. Zersetzt sich beim Erhitzen bis zum Sieden unter Bildung von Benzoësäureanhydrid. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° entstehen Benzoësäure und Benzil. Alkoholische Kalilauge löst unter Violettfärbung und Bildung von Benzoësäure und Benzoïn. Versetzt man die Lösung in CS_2 mit Brom, so entstehen Benzil und Benzoylbromid.

Benzoat des Hydrocinnamoïns $C_{32}H_{26}O_4$ = $C_6H_5.CH:CH.CH(O.CO.C_6H_5).CH(O.CO.C_6H_5).CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Hydrocinnamoïn und Benzoylchlorid in Pyridin (THIELE, *B.* **32**, 1297). — Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 169—170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

*Verbindungen (Ester) der Benzoësäure mit Phenolen (*S. 1145—1153*).

***Benzoësäurephenylester** $C_{13}H_{10}O_2$ = $C_7H_5O_2.C_6H_5$ (*S. 1145*). *B.* Aus der in Toluol gelösten Benzoësäure und Phenol mittels P_2O_5 (BAKUNIN, *G.* 30 II, 357). 15 g Benzoylchlorid (S. 724) und 10 g Phenylacetat (S. 360) werden mit Zinkstaub versetzt (BODROUX, *Bl.* [3] **23**, 54). — Kp: 299° (BÉHAL, CHOAY, *C. r.* **118**, 1211). Kryoskopisches Verhalten: BAKUNIN. Verhalten gegen Brom: KAUSCHKE, *J. pr.* [2] **51**, 212.

S. 1145, Z. 27 v. u. statt: „99" lies: „91".

Pentachlorphenylester $C_{13}H_5O_2Cl_5$ = $C_7H_5O_2.C_6Cl_5$. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Hexachlorcyclohexadiënon (Hptw. Bd. III, S. 112) mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und ½ Mol.-Gew. $AlCl_3$ in 4 Thln. CS_2 (BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 343). — Monokline (OFFRET, *Z. Kr.* **29**, 681) Prismen. Schmelzp.: 159—160°. D^{18}: 1,711. Sehr wenig löslich in Alkohol und Ligroïn.

p-Bromphenylester $C_{13}H_9O_2Br$ = $C_7H_5O_2.C_6H_4Br$. *B.* Aus Bromphenol (S. 372) mit Benzoylchlorid + Alkali (PERATONER, VITALE, *G.* **28** I, 216). Beim Bromiren von Benzoësäurephenylester (s. o.) (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] **51**, 213). — Blättchen. Schmelzpunkt: 102° (K.); 102—103° (P., V.).

Nitrophenylester** $C_{13}H_9O_4N$ = $C_7H_5O_2.C_6H_4.NO_2$ (*S. 1146*). a) ****o-Nitrophenylester (*S. 1146*). Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht — auch bei möglichst niederer Temperatur — neben Benzenylaminophenol (S. 739) reichlich das N-Benzoylaminophenol (S. 739) (EINHORN, *A.* **311**, 39).

***2,4-Dinitrophenylester** $C_{13}H_8O_6N_2$ = $C_7H_5O_2.C_6H_3(NO_2)_2$ (*S. 1146*). *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) mit Kaliumbenzoat auf 180° (KYM, *B.* **32**, 3539). — *Darst.* Durch 2-stdg. Erhitzen gleicher Theile 2,4-Dinitrophenol (S. 380) und Benzoylchlorid auf 180—200° (K., *B.* **32**, 1427). — Tafeln oder Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 132—133°.

***2,4,6-Trinitrophenylester, Pikrylbenzoat** $C_{13}H_7O_8N_3$ = $C_7H_5O_2.C_6H_2(NO_2)_3$ (*S. 1146*). Gelbliche, glashelle Nadeln oder Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 163—164°. Wird bei der Reduction leicht gespalten unter Bildung von Triaminophenol (S. 415) und Benzoësäure (KYM, *B.* **32**, 1428).

Benzoësäurechlornitrophenylester $C_{13}H_8O_4NCl$ = $C_7H_5O_2.C_6H_3Cl(NO_2)$. a) ***4-Chlor-3-Nitroderivat*** (vgl. S. 383). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 96—97° (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1323).

b) ***6-Chlor-3-Nitroderivat*** (vgl. S. 383). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 127° bis 128° (M., W., W.).

c) ***2-Chlor-4-Nitroderivat*** (vgl. S. 383). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 135° (M., W., W.).

S. 1146, Z. 16 v. u. statt: „$C_{22}H_{20}O_6S$" lies: „$C_{22}H_{20}O_6S_2$".

Benzoat des o-Oxyphenylurethans $C_{16}H_{15}O_4N$ = $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* o-Oxyphenylurethan (S. 389) wird in einer Lösung von 1 Mol.-Gew. KOH gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt (RANSOM, *B.* **31**, 1062, 1268; *Am.* **23**, 16). Benzoyl-o-Aminophenol (S. 739) wird mit Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) behandelt (R.). Durch Benzoylirung von o-Aminophenyläthylcarbonat (S. 389) (R.). — Krystalle aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 75.5°. Leicht löslich in heissem Alkohol. Giebt bei der trockenen Destillation Alkohol, Benzoësäureester, Carbonylaminophenol (S. 389), Benzoylcarbonylaminophenol (S. 739) und Benzenylaminophenol (S. 739).

N-Methylderivat $C_{17}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.N(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Oxyphenylmethylurethan, gewonnen aus o-Methylaminophenol (S. 386) und Chlorameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 167), wird in alkalischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid geschüttelt (R., *Am.* **23**, 36). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 88—90°.

Benzoat des m-Dimethylaminophenols (vgl. S. 394) $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_7H_5O_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Monokline (WÜLFING) Tafeln aus CS_2 + Ligroïn. Schmelzp.: 94°. Kp_5: 250° (v. MEYENBURG, *B.* **29**, 508). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. — Hydrochlorid. Schmelzp.: gegen 180°.

Benzoat des m-Diäthylaminophenols (vgl. S. 394) $C_{17}H_{19}O_2N$ = $C_7H_5O_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. Scheidet sich aus den Lösungen ölig ab. Blättchen. Schmelzp.: 22,5—23°. Kp_{15}: 236° (M., *B.* **29**, 509).

Benzoat des p-Oxyphenylsuccinimids (vgl. S. 410) $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.$ $N<\begin{smallmatrix}CO.CH_2\\ \cdot \\ CO.CH_2\end{smallmatrix}$. Nadeln. Schmelzp.: 215° (WIRTHS, *C.* **1897** I, 49).

* Benzoat des 2,4-Dinitro-6-Aminophenols $C_{13}H_9O_6N_3 = C_7H_5O_2.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$ (*S. 1147, Z. 4 v. o.*). *Darst.* Durch Erhitzen von Pikraminsäure (S. 421) und Benzoylchlorid auf 160—180° (KYM, *B.* **32**, 1429). — Gelblich-grüne Nadeln aus Eisessig oder Xylol. Schmelzp.: 229—230°.

Benzoyl-p-Phenolsulfonsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1146.*

Benzoat des p-Phenolsulfonsäurechlorids $C_{13}H_9O_4ClS = C_6H_5.CO.O.C_6H_4.SO_2Cl.$ *B.* Aus benzoylphenolsulfonsaurem Natrium (Hptw Bd. II, S. 1146) und PCl_5 bei 80° (SCHREINEMAKERS, *R.* **16**, 422). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 115—116°.

Benzoat des p-Phenolsulfonsäureamids $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5.CO.O.C_6H_4.SO_2.NH_2.$ *B.* Aus dem Säurechlorid (s. o.) und NH_3 (SCH., *R.* **16**, 423). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 234—236°.

*Benzoësäure-Kresylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1147*). b) ****m-Derivat*** (*S. 1147*) (vgl. S. 428). Schmelzp.: 56° (BARTOLOTTI, *G.* **30** II, 224).

Benzoat des 5-Chlorkresols(2) $C_{14}H_{11}O_2Cl = (CH_3)^1C_6H_3Cl^5(O.C_7H_5O)^2$. *B.* Aus 5-Chlorkresol(2) (S. 424), Benzoylchlorid und Alkali (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 211). — Blättchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 71—72°.

Benzoat des Chlor-m-Kresols (vgl. S. 429, Z. 7 v. u.) $C_{14}H_{11}O_2Cl = (CH_3)^1C_6H_3Cl$ $(O.CO.C_6H_5)^3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 86—87° (KALLE & Co., D.R.P. 93694; *Frdl.* **IV**, 95).

Benzoat des 3,5-Dichlorkresols(4) (vgl. S. 435) $C_{14}H_{10}O_2Cl_2 = (CH_3)^1C_6H_2Cl_2^{3,5}$ $(O.C_7H_5O)^4$. Prismen. Schmelzp.: 89° (BERTOZZI, *G.* **29** II, 40).

Benzoat des Bromkresols(2) $C_{14}H_{11}O_2Br = (CH_3)^1C_6H_3Br(O.C_7H_5O)^2$. *B.* Durch Bromiren von o-Kresylbenzoat (Hptw. Bd. II, S. 1147) (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] **51**, 213). — Blättchen. Schmelzp.: 59°.

Benzoat des Bromkresols(3) $C_{14}H_{11}O_2Br = (CH_3)^1C_6H_3Br(O.C_7H_5O)^3$. *B.* Durch Bromiren von Benzoësäure-m-Kresylester (s. o.) (K.). — Nadeln. Schmelzp.: 82°.

Benzoat des Bromkresols(4) $C_{14}H_{11}O_2Br = (CH_3)^1C_6H_3Br(O.C_7H_5O)^4$. *B.* Durch Bromiren von p-Kresylbenzoat (Hptw. Bd. II, S. 1147) (K.). — Bildet unter 0° lange Nadeln.

Benzoat des Tetrabromkresols(3) (vgl. S: 430) $C_{14}H_8O_2Br_4 = (CH_3)^1C_6Br_4(O.C_7H_5O)^3$. Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 153—154° (AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3042).

Benzoat des 3,6-Dibrom-1,4-Xylenols(2) (vgl. S. 446) $C_{15}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2^{1,4}$ $C_6HBr_2(O.C_7H_5O)^2$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 133,5° (AUWERS, BAUM, *B.* **29**, 2345). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Benzoat des Tribrom-1,4-Xylenols(2) $C_{15}H_{11}O_2Br_3 = (CH_3)_2^{1,4}C_6Br_3(O.CO.C_6H_5)^2$. *B.* Aus Tribrom-p-Xylenol und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (A., B., *B.* **29**, 2348; A., *B.* **32**, 21). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 126—127°.

S. 1147, Z. 15 v. u. statt: „98" lies: „8".

Benzoat des 3,6-Dibrom-Pseudocumenols (vgl. S. 449) $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_3^{1,2,4}$ $C_6Br_2^{3,6}(O.C_7H_5O)^5$. Blättchen aus heissem Ligroïn. Schmelzp.: 120—120,5° (AUWERS, MARWEDEL, *B.* **28**, 2923).

Benzoat des 4,6,5¹-Tribrommesitols(2) $C_{16}H_{13}O_2Br_3 = (CH_3)_2^{1,3}(CH_2Br)^5C_6Br_2^{4,6}$ $(O.C_7H_5O)^2$. *B.* Aus Dibrommesitolbromid durch Benzoylchlorid (A., TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3329). — Nadeln (aus Eisessig oder Ligroïn). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in Aether, heissem Eisessig und Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol.

Benzoat des Bromtertiärbutylphenols (vgl. S. 458) $C_{17}H_{17}O_2Br = C_7H_5O_2.C_6H_3Br.$ C_4H_9. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 78,5° (DAINS, ROTHROCK, *Am.* **17**, 113).

*Benzoat des Thymols $C_{17}H_{18}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{13}$ (*S. 1148, Z. 8 v. o.*). Schmelzpunkt: 33° (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 215).

Benzoat des 6-Chlorthymols $C_{17}H_{17}O_2Cl = (C_7H_5O_2)^3C_6H_2(CH_3)^1(C_3H_7)^4(Cl)^6$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 71—73° (BOCHI, *G.* **26** II, 405).

Benzoat des Trinitrothymols $C_{17}H_{15}O_8N_3 = C_7H_5O_2.C_6(CH_3)(C_3H_7)(NO_2)_3$. *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von 6 g Trinitrothymol mit 5 g Benzoylchlorid auf 160° unter einem Druck von 35 cm Hg (MALDOTTI, *G.* **30** II, 367). — Aus siedendem Alkohol schwachgelbe Nadeln. Schmelzp.: 140°.

*Anhydro-6-Aminobenzaminothymol $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5.C\lessgtr\begin{smallmatrix}N\\O\end{smallmatrix}\gtrless C_6H(CH_3)(C_3H_7).$ NH_2 (*S. 1148*). Leicht löslich in Ligroïn (SODERI, *G.* **25** II, 402).

N-Acetylderivat $C_{19}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.C{<}^{N}_{O}{>}C_{10}H_{11}.NH(C_2H_3O)$. Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 207—208° (S., *G.* **25** II, 403). Sehr leicht löslich in Benzol.

Benzoat des 2-Nitro-6-Aminothymols $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{11}(NO_2)(NH_2)$. *B.* Entsteht neben Anhydro-6-Aminobenzaminothymol (S. 718) beim Vermischen von 10 g Dinitrothymolbenzoat mit 11 g granulirtem Zinn und 35—40 g rauchender Salzsäure (SODERI, *G.* **25** II, 401). Man trennt beide Körper durch Ligroïn. — Gelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 158—160°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol.

***Benzoat des Tertiäramylphenols** $C_{18}H_{20}O_2 = C_7H_5O_2.C_{11}H_{15}$ (*S. 1148, Z. 16 v. u.*) (vgl. S. 466). Rhombische (HARTMANN) Tafeln. Schmelzp.: 60°. Kp_{11}: 205° (ANSCHÜTZ, BEKKERHOFF, *B.* **28**, 408).

Benzoat des Ac-Tetrahydro-3-Chlornaphtols(2) (vgl. S. 499, sub Nr. 6) $C_{17}H_{15}O_2Cl = C_6H_4{<}{\begin{matrix}CH_2.CHCl\\ \vdots \\ CH_2.CH.O.C_7H_5O\end{matrix}}$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 64—65° (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 83). Zerfällt mit alkoholischer Kalilauge in HCl, Benzoësäure und Tetrahydronaphtylenoxyd.

Benzoat des Ac-Tetrahydro-3-Dimethylaminonaphtols(2) $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_4{<}{\begin{matrix}CH_2.CH.N(CH_3)_2\\ \vdots \\ CH_2.CH.O.C_7H_5O\end{matrix}}$. Oel (B., L., *A.* **288**, 120). — $C_{19}H_{21}O_2N.HCl$. Nadeln aus heissem Alkohol. Giftig.

Benzoat des Ac-Tetrahydro-3-Diäthylaminonaphtols(2) $C_{21}H_{25}O_2N = C_6H_4{<}{\begin{matrix}CH_2.CH.N(C_2H_5)_2\\ \vdots \\ CH_2.CH.O.C_7H_5O\end{matrix}}$. $(C_{21}H_{25}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln aus Alkohol (B., L., *A.* **288**, 122). — Pikrat $C_{21}H_{25}O_2N.C_6H_3O_7N_3$ (bei 105°). Kanariengelbe Nädelchen aus Wasser.

Benzoat des 4-Nitroso-5-Nitronaphtols(1) (vgl. S. 506) $C_{17}H_{10}O_5N_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_5(NO)(NO_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3529).

Benzoat des 4-Nitroso-8-Nitronaphtols(1) $C_{17}H_{10}O_5N_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_5(NO)(NO_2)$. Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 194°. Schwer löslich (F., *B.* **32**, 3529).

Benzoat des 1,4-Dimethylnaphtols(2) $C_{19}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_5(CH_3)_2$. Nadeln aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 124—125°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser (WEDEKIND, *B.* **31**, 1679).

Benzoat des Brenzkatechinmonomethyläthers, Benzoësäureguajakolester („Benzosol") $C_{14}H_{12}O_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Guajakolnatrium (S. 546) und Benzoylchlorid (Höchster Farbw., D.R.P. 55280; *Frdl.* **II**, 549). — Krystallpulver. Schmelzp.: 50° (H. F.); 51—52° (MARFORI, *J.* **1890**, 1197); 57° (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 254); 56° bis 58° (NENCKI, v. HEYDEN, D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 831). Fast unlöslich in Wasser, schwer in Eisessig, leicht in $CHCl_3$, Aether und heissem Alkohol.

Benzoat des Brenzkatechinäthyläthers $C_{15}H_{14}O_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. Farblose Krystalle. Schmelzp.: 31°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (MERCK, *C.* **1899** I, 706).

Benzoat des o-Oxyphenoxyessigsäureanilids $C_{21}H_{17}O_4N = C_6H_5.CO.O.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Anilid der o-Oxyphenoxyessigsäure durch Benzoylchlorid und Soda (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 358). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117°.

Benzoat des Monochlorguajakols $C_{14}H_{11}O_3Cl = C_7H_5O_2.C_6H_3Cl.O.CH_3$. Blättchen aus Benzin. Schmelzp.: 76—77° (PERATONER, ORTOLEVA, *G.* **28** I, 229).

Benzoat des Dichlorguajakols $C_{14}H_{10}O_3Cl_2 = C_7H_5O_2.C_6H_2Cl_2.O.CH_3$. Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 72—74° (P., O., *G.* **28** I, 230).

Benzoat des Trichlorguajakols $C_{14}H_9O_3Cl_3 = C_7H_5O_2.C_6HCl_3.O.CH_3$. *B.* Aus Trichlorguajakol und Benzoylchlorid in Gegenwart von etwas Zink (P., O., *G.* **28** I, 231). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 128—129°.

Benzoat des 4-Brom-6-Nitroguajakols $C_{14}H_{10}O_5NBr = (C_7H_5O_2)^1C_6H_2Br^4(NO_2)^6(O.CH_3)^2$. Dünne, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104° (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* **73**, 689).

Resorcinmonobenzoat $C_{13}H_{10}O_3 = HO.C_6H_4.O.C_7H_5O$. *B.* Aus Resorcin und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (neben viel Dibenzoat). Reichlicher durch Zusatz von Soda zu einer Suspension von Benzoylchlorid in wässeriger Resorcinlösung (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 104). — Blättchen. Schmelzp.: 135—136°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig.

Dibenzoat des **2-Nitroresorcins** $C_{20}H_{13}O_6N = NO_2.C_6H_3(O.CO.C_6H_5)_2$. Gelbliche Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 138—139° (v. PECHMANN, OBERMÜLLER, *B.* **34**, 667).

Dibenzoat des **Homobrenzkatechins** $C_{21}H_{16}O_4 = (C_7H_5O_2)_2C_6H_3.CH_3$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 58°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Aether (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 529).

Benzoat des **Kreosols** $C_{15}H_{14}O_3 = C_7H_5O_2.C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)$. Schmelzp.: ca. 75° (NENCKI, v. HEYDEN, D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 831).

Benzoat des **Methenyl-2-Aminoorcins** $C_{15}H_{11}O_3N = C_7H_5O_2.C_6H_2(CH_3)<{}^{O}_{N}>CH$. *B.* Durch Schütteln des Methenyl-2-Aminoorcins mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (HENRICH, *M.* **19**, 516). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Ligroïn.

Benzoat des **Aethenyl-2-Aminoorcins** $C_{16}H_{13}O_3N = C_7H_5O_2.C_6H_2(CH_3)<{}^{O}_{N}>C.CH_3$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 108°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Petroleumäther (H., *M.* **19**, 511).

Benzoat des **Eugenoldibromids** $C_{17}H_{16}O_3Br_2 = CH_3.O.C_6H_3(O.C_7H_5O).CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Aus Eugenolbenzoat (Hptw. Bd. II, S. 1151) und Brom (WOY, *B.* **23** Ref., 204). — Schmelzp.: 97°.

S. 1150, Z. 2 v. u. statt: „413°" lies: „113°".

Isoeugenolbenzoat* $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3.CH:CH.C_6H_3(O.CH_3).O.CO.C_6H_5$ (*S. 1151*). *B.* Durch Schütteln von in verdünntem Alkali gelöstem Isoeugenol mit Benzoylchlorid (HAARMANN & REIMER, D.R.P. 57568; *Frdl.* **III, 864). Durch Behandeln von Isoeugenol mit Benzoësäureanhydrid (S. 725) in Gegenwart von conc. Schwefelsäure und Eisessig bei 10° (MERCK, D.R.P. 103581; *C.* **1899 II**, 927).

Dibenzoat des **1,2,3,4-Tetrahydronaphtylen-1,2-Glykols** $C_{24}H_{20}O_4 = C_6H_4<{}^{CH_2.CH.O.C_7H_5O}_{CH_2.CH.O.C_7H_5O}$. Prismen aus Alkohol (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 98). Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dibenzoat des **Tetramethyldiaminodioxydiphenylmethans** (vgl. S. 603) $C_{31}H_{30}O_4N_2 = CH_2[C_6H_3(O.CO.C_6H_5).N(CH_3)_2]_2$. — $C_{31}H_{30}O_4N_2.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 72—73° (BIEHRINGER, *J. pr.* [2] **54**, 226).

Pyrogallolmonobenzoat $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_3(OH)_2.O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Pyrogallol (S. 611) durch Benzoylchlorid und Pyridin (neben Tribenzoat, s. u.) (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 105). — Prismen aus Chloroform oder Eisessig. Schmelzp.: 140°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibenzoat $C_{20}H_{14}O_5 = C_6H_3(OH)(O.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Pyrogallol (S. 611) durch 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (E., H., *A.* **301**, 106). — Mikroskopische Nädelchen aus Toluol. Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaction.

*** Tribenzoat** $C_{27}H_{18}O_6 = C_6H_3(O.CO.C_6H_5)_3$ (*S. 1152*). *B.* Neben Monobenzoat (s. o.) durch Benzoylchlorid und Pyridin aus Pyrogallol (E., H., *A.* **301**, 106). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 89°.

Monochlorpyrogalloltribenzoat (vgl. S. 613) $C_{27}H_{17}O_6Cl = C_6H_2Cl(O.C_7H_5O)_3$. Schmelzp.: 140° (PERATONER, *G.* **28 I**, 225).

Dichlorpyrogalloltribenzoat (vgl. S. 613) $C_{27}H_{16}O_6Cl_2 = C_6HCl_2(O.C_7H_5O)_3$. Schmelzp.: 165° (P., *G.* **28 I**, 225).

Tribenzoat des **2,5,3'-Trioxydiphenyläthers** (vgl. S. 613) $C_{33}H_{22}O_7 = C_6H_5.CO.O.C_6H_4.O.C_6H_3(O.CO.C_6H_5)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 188—191° (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2568).

Dibenzoat des **2,5-Dioxydiphenylsulfons** (vgl. S. 614) $C_{26}H_{18}O_6S = (C_7H_5O)_2C_6H_3.SO_2.C_6H_5$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 186° (HINSBERG, *B.* **27**, 3260).

Phloroglucindimethylätherbenzoat $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_3(O.CH_3)_2(O.C_7H_5O)$. *B.* Aus dem Dimethyläther (S. 615) durch Benzoylchlorid und Alkali (POLLAK, *M.* **18**, 738). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 41—42°. Wird durch Benzoylchlorid und Chlorzink in Benzoylhydrocotoïn (Hptw. Bd. III, S. 203) verwandelt.

Phloroglucinmonomethylätherdibenzoat $C_{21}H_{16}O_5 = C_6H_3(O.CH_3)(O.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Monomethyläther (S. 615) durch Benzoylchlorid und Kalilauge (HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 441). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 96°.

Phloroglucinmonoäthylätherdibenzoat $C_{22}H_{18}O_5 = C_6H_3(O.C_2H_5)(O.C_7H_5O)_2$. *B.* Aus dem Monoäthyläther (S. 615), Benzoylchlorid und Alkali (P., *M.* **18**, 748). — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 75—77°.

Phloroglucintribenzoat* $C_{27}H_{18}O_6 = C_6H_3(O.C_7H_5O)_3$ (*S. 1152*). Verseifung: KAUFLER, *M.* **21, 993.

Methylphloroglucintribenzoat $C_{28}H_{20}O_6 = CH_3.C_6H_2(O.CO.C_6H_5)_3$. *B.* Man schüttelt Methylphloroglucin (S. 619) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BÖHM, *A.* **302**, 179). — Derbe, abgeschrägte Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 111—112°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether.

Tetrabenzoat des 2-Pyrogalloläthers des 1,2,4-Trioxynaphtalins (vgl. S. 625) $C_{44}H_{28}O_9 = (C_6H_5.CO.O)_2C_6H_3.O.C_{10}H_5(O.CO.C_6H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 203—205°. Leicht löslich in Essigester, schwer in Alkohol und Eisessig (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2566).

Dibenzoat des 1,2-Dioxynaphtyl(4)-Phenylsulfons (vgl. S. 626) $C_{30}H_{20}O_6S = C_6H_5.SO_2.C_{10}H_5(O.C_7H_5O)_2$. Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 178° (HINSBERG, *B.* **28**, 1316).

Benzoat des 1,2,3-Trismethoxyphenols(5) (Antiarols, vgl. S. 628) $C_{16}H_{16}O_5 = (CH_3O)_3C_6H_2.O.C_7H_5O$. Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 117° (KILIANI, *C.* **1896** II, 591). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dibenzoat des Dichlordiäthoxyhydrochinons (vgl. Hptw. Bd. II, S. 1032) $C_{24}H_{20}O_6Cl_2 = (C_2H_5O)_2C_6Cl_2(C_7H_5O_2)_2$. Prismen aus Alkohol + Chloroform. Schmelzpunkt: 215° (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 643). Unlöslich in Aether, Ligroïn und CS_2, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Verbindungen (Ester) der Benzoësäure mit Phenolalkoholen.

Benzoyldibromsaliretin $C_{21}H_{16}O_4Br_2 = C_{14}H_{11}Br_2(CO.C_6H_5)O_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-5-Brombenzylalkohol (S. 680) mit Benzoylchlorid (S. 724) (VISSER, *Ar.* **235**, 553). — Krystalle. Schmelzp.: 75°.

Benzoylderivat des Dibrom-p-Oxypseudocumylmethyläthers (vgl S. 687) $C_{17}H_{16}O_3Br_2 = (C_6H_5.CO.O)^5C_6Br_2^{3,6}(CH_3)_2^{1,4}(CH_2.O.CH_3)^2$. Nadeln oder Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 120° (AUWERS, MARWEDEL, *B.* **28**, 2905). Leicht löslich in Benzol und Aether, löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Eisessig.

Benzoylderivat des Dibrom-p-Oxypseudocumyläthyläthers (vgl. S. 687) $C_{18}H_{18}O_3Br_2 = (C_6H_5.CO.O)^5C_6Br_2^{3,6}(CH_3)_2^{1,4}(CH_2.O.C_2H_5)^2$. Nadeln. Schmelzp.: 109° bis 110° (A., M.). Mässig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether.

Benzoylirter Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-Oxymesitylbromids $C_{25}H_{21}O_3Br_5 = (C_7H_5O_2)^4C_6Br_2^{2,6}(CH_3)_2^{3,5}.CH_2^1.O^{1'}.C_6Br_2^{3',5'}(CH_3)_2^{2',6'}(CH_2Br)^{4'}$. *B.* Man behandelt den benzoylirten Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-oxymesityl-Aethyläthers (s. u.) in siedender essigsaurer Lösung kurze Zeit mit HBr (A., TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3330). — Nädelchen (aus Xylol). Schmelzp.: 234—235°. Leicht löslich in heissem Benzol und Xylol, mässig in heissem Eisessig.

Benzoylirter Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-oxymesityl-Aethyläthers $C_{27}H_{26}O_4Br_4 = (C_7H_5O_2)^4C_6Br_2^{2,6}(CH_3)_2^{3,5}.CH_2^1.O^{1'}.C_6Br_2^{3',5'}(CH_3)_2^{2',6'}(CH_2.O.C_2H_5)^{4'}$. *B.* Man digerirt das Benzoat des 4,6,5¹-Tribrommesitols(2) (S. 718) mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat (A., T., W., *B.* **32**, 3329). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). Schmelzp.: 222—223°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

*Verbindungen der Benzoësäure mit Aldehyden (*S. 1153*).

Glycerinformaldehydbenzoat, Glycerinformalbenzoat** $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_5O.O.C_3H_5\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$ (*S. 1153*). a) * ***α-Modification (*S. 1153*). *B.* Bei 15 Minuten langem Schütteln unter Kühlung von 10 g Glycerinformal mit 14 g Benzoylchlorid (S. 724) und 140 g Natronlauge von 20% (SCHULZ, TOLLENS, *A.* **289**, 30; vgl. {*B.* **27**, 1894}). — Monokline (SCH., SOMMERFELD, *A.* **289**, 31) Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 72°.

b) ***β-Modification.*** *B.* Man erhitzt ein Gemenge von Glycerin, Formaldehyd und Salzsäure 2 Stunden, destillirt das Product und schüttelt das Destillat (Kp: 190—193°) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SCH., T., *A.* **289**, 32). — Oel. Kp: 270—280°.

***Adonitdiformacetalbenzoat, Adonitdiformalbenzoat** $C_{14}H_{16}O_6 = C_7H_5O_2.C_5H_7(:O_2:CH_2)_2$ (*S. 1153*). *B.* Bei ¼-stdg. Schütteln, unter Kühlung, von 2 g Adonitdiformal mit 5 g Benzoylchlorid und 50 ccm Natronlauge von 20% (SCH., T., *B.* **27**, 1894; *A.*, **289**, 25). — Mikroskopische Krystalle aus Alkohol von 93%.

Aldolbenzoat $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3.CH(O.C_7H_5O).CH_2.CHO$. *B.* Bei allmählichem Eintragen eines Gemisches von 10,7 g frisch destillirtem Aldol, 17 g Benzoylchlorid und 2 Volumen absolutem Aether in mit 100 ccm Aether übergossenes Natrium (2,8 g) (Freer, *A.* **293**, 337). Entsteht neben Aldehydoaldolbenzoat (s. u.) aus Benzoylchlorid, Acetaldehyd und Natrium + Aether (F., *A.* **293**, 334). — Syrup. Siedet auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung. Spaltet beim Stehen Benzoësäure ab. Zerfällt bei der Destillation in Benzoësäure, Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Isocrotonaldehyd.

Aldehydoaldolbenzoat $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3.CH(O.C_7H_5O).CH_2.CH<^{O}_{O}>CH.CH_3$. *B.* Man übergiesst 1,5 g Natrium mit 150 g absolutem Aether und giesst, nachdem die Luft aus dem Gefäss durch Wasserstoff verdrängt ist, ein Gemisch aus 9,5 g Benzoylchlorid und überschüssigem Acetaldehyd hinzu und kühlt ab (F., *A.* **293**, 328). Man wäscht die ätherische Lösung nach 24 Stunden mit Wasser und (wenig) verdünnter Kalilauge, entwässert über Na_2SO_4 und destillirt im Vacuum. Die beim Stehen des Rückstandes abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 86—87°. Unlöslich in Wasser und kalten verdünnten Alkalien, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Nicht flüchtig. Zerfällt bei der Destillation und ebenso beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 100° in Benzoësäure, Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Isocrotonaldehyd. Wird von Alkalien und Säuren äusserst leicht verseift; schon beim Stehen an feuchter Luft wird Benzoësäure abgeschieden. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° in Benzoësäure, Acetaldehyd und Aldol. Wird von Brom und $KMnO_4$ in der Kälte nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Benzoylderivate von Kohlehydraten *und deren Abkömmlingen s. Hptw. Bd. II, S. 1143 u. Spl. Bd. II, S. 715.*

*Verbindungen der Benzoësäure mit Säuren (*S. 1153—1155*).

Benzoylmilchsäureanilid $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3.CH(O.C_7H_5O).CO.NH.C_6H_5$. Farblose Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 153° (Lambling, *Bl.* [3] **17**, 362).

Benzoylmilchsäure-α-Naphtalid $C_{20}H_{17}O_3N = CH_3.CH(O.C_7H_5O).CO.NH.C_{10}H_7$. Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Chloroform und Aceton (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 96).

Benzoyl-d-α-Oxybuttersäureisobutylester (vgl. Spl. Bd. I, S. 224) $C_{15}H_{20}O_4 = C_2H_5.CH(O.C_7H_5O).CO_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Kp: 327°. D^{15}: 1,100. n_D: 1,5133. $[\alpha]_D$: —1,2° (Guye, Jordan, *Bl.* [3] **15**, 492).

Benzoyloxylaurinsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 233) $C_{19}H_{28}O_4 = C_7H_5O_2.C_{11}H_{22}.CO_2H$. Nädelchen. Schmelzp.: 41,5° (Höhnel, *C.* **1897** I, 419).

Benzoylglycerinsäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_7H_5O.O.CH_2.CH(OH).CO_2H$ und $HO.CH_2.CH(O.C_7H_5O).CO_2H$. Methylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_{10}H_9O_5.CH_3$. a) ***Activer.*** *B.* Durch Kochen von activem Glycerinsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 270) mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (S. 724) (Frankland, Macgregor, *Soc.* **69**, 112). — Flüssig. D^{13}_4: 1,2655. α_D: +7,13° bei 13° (l = 50 mm).

b) ***Inactiver.*** Warzen aus Benzol. Schmelzp.: 92,5—93,5° (F., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton.

Activer Aethylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_{10}H_9O_5.C_2H_5$. Schmelzp.: 62°. D^{67}: 1,1547. $[\alpha]_D$: — 9,80° bei 67° (F., M.).

Dibenzoylglycerinsäure $C_{17}H_{14}O_6 = C_7H_5O.O.CH_2.CH(O.C_7H_5O).CO_2H$. **Methylester** $C_{18}H_{16}O_6 = C_{17}H_{13}O_6.CH_3$. a) ***Activer.*** *B.* Aus activem Glycerinsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 270) und Benzoylchlorid (F., M., *Soc.* **69**, 104). — Nadeln. Schmelzpunkt: 58—59°. D^{65}_4: 1,1836. $[\alpha]_D$: 20,33° bei 77°. Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungen: F., Pickard, *Soc.* **69**, 128. 100 Thle. Methylalkohol lösen bei 12,8° 1,96 Thle. (F., P.).

b) ***Inactiver.*** Lange Nadeln. Schmelzp.: 44—46° (F., M.). 100 Thle. Holzgeist lösen bei 12,8° 5,33 Thle. (F., P.).

Activer Aethylester $C_{19}H_{18}O_6 = C_{17}H_{13}O_6.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 25°. Kp_{10}: 254—258° (F., M.). D^{15}_4: 1,2010. D^{60}_4: 1,1596. $[\alpha]_D$: 23,53° bei 49,5°.

Activer Propylester $C_{20}H_{20}O_6 = C_{17}H_{13}O_6.C_3H_7$. Flüssig. D^{15}_4: 1,1807. D^{60}_4: 1,1399. $[\alpha]_D$: 21,0° bei 15° (F., M.).

Amylester $C_{22}H_{24}O_6 = C_{17}H_{13}O_6.C_5H_{11}$. a) ***Ester aus inactiver Säure und linksdrehendem Alkohol.*** *B.* Durch Benzoylchlorid aus dem l-Amylester der inactiven Glycerinsäure (Spl. Bd. I, S. 269) (F., Price, *Soc.* **71**, 258). — Prismen. Schmelzpunkt: 36—36,5°. Kp_7: 262—268°. D^{40}_4: 1,1237. $[\alpha]_D^{36,5}$: + 1,70°.

b) ***Ester aus rechtsdrehender Säure und linksdrehendem Alkohol.*** Kp_4: 255—270°. $D^{16,5}_4$: 1,1451. $[\alpha]_D^{16}$: + 19,76° (F., P., *Soc.* **71**, 263).

c) ***Ester aus rechtsdrehender Säure und inactivem Alkohol*** (vgl. Spl. Bd. I, S. 76 sub c). D^{16}_4: 1,1452. $[\alpha]_D^{16}$: + 18,27° (F., P., *Soc.* **71**, 266).

Benzoyltetronsäure $C_{11}H_8O_4$ = $C_6H_5.CO.O.C.CH_2$ / $CH.CO$ >O. *B.* Beim Schütteln von Tetronsäure (Spl. Bd. I, S. 289), gelöst in Wasser, mit Benzoylchlorid und Soda (WOLFF, SCHWABE, *A.* **291**, 237). — Blättchen oder glänzende Prismen aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzp.: 120°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Benzoyltetrinsäure $C_{12}H_{10}O_4$ = $C_7H_5O.C_5H_5O_3$. *B.* Aus tetrinsaurem Natrium (Spl. Bd. I, S. 254) vertheilt in absolutem Aether, und Benzoylchlorid (FREER, *Am.* **17**, 794). — Tafeln aus Aceton. Schmelzp.: 128° (F.); 132° (W., S., *A.* **291**, 237). Löst sich schwer in kochendem Alkohol, dabei etwas Aethylbenzoat (S. 714) erzeugend.

Benzoyläpfelsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 354) $C_{11}H_{10}O_6$ = $CO_2H.CH(O.C_7H_5O).CH_2.CO_2H$. Krystallisirt aus Wasser rhombisch (DUPARC, PEARCE, *Z. Kr.* **27**, 610).

Dimethylester $C_{13}H_{14}O_6$ = $C_{11}H_8O_6(CH_3)_2$. *B.* Siehe unten den Diäthylester (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **75**, 340). — Kp_{12}: 210—223°. D^{21}_4: 1,2121. D^{70}_4: 1,1655. $[\alpha]_D^{21}$: —5,62°.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_6$ = $C_{11}H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Aepfelsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 355) mit Ueberschuss von Benzoylchlorid auf 140—170° (F., W., *Soc.* **75**, 339). — Kp_{12}: 210—220°. D^{21}_4: 1,1561. D^{60}_4: 1,1158. $[\alpha]_D^{21}$: —3,87°.

* **Benzoyloktenoldisäuredimethylester** (*S. 1154, Z. 22 v. u.*). Zur Constitution vgl. auch: MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2162.

* **Benzoylweinsäurediäthylester** $C_{15}H_{18}O_7$ = $C_2H_5.CO_2.CH(O.C_7H_5O).CH(OH).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1154*). *Darst.* Aus Weinsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 396) und Benzoylchlorid (FRANKLAND, MAC CRAE, *Soc.* **73**, 310). — Schmelzp.: 66—66,5°. D^{56}_4: 1,1701. $[\alpha]_D^{24}$: +20,71°. $[\alpha]_D^{135}$: +16,36°. $[\alpha]_D$ in Eisessig: +12,95° bis +13,34°; in Benzol: +8,31° bis +10,75° (F., M.). Für die Lösung in Aether bei p = 0,8808 ist $[\alpha]_D$: 1,5° (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 201).

Benzoylweinsäurediisobutylester $C_{19}H_{26}O_7$. Für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D$: 11,5° (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 208).

d-Benzoylmethyltartrimid $C_{12}H_{11}O_5N$ = $C_7H_5O.O.CH.CO$ / $OH.CH.CO$ >$N.CH_3$. *B.* Entsteht neben viel Dibenzoylmethyltartrimid (s. u.) beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. d-Methyltartrimid (Spl. Bd. I, S. 787) und weniger als 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (LADENBURG, *B.* **29**, 2716). Man trennt die beiden Verbindungen durch Aether. — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160—161°. Unlöslich in Aether.

* **Dibenzoylweinsäuredimethylester** $C_{20}H_{18}O_8$ = $C_7H_5O.O.CH(CO_2.CH_3).CH(CO_2.CH_3).O.C_7H_5O$ (*S. 1155*). Schmelzp.: 135,5°. D^{150}_4: 1,1285. D^{160}_4: 1,1191. $[\alpha]_D$: —72,56° bei 100°; —58,94° bei 183° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1585). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungen: FREUNDLER, *A. ch.* [7] **4**, 246.

* **Dibenzoylweinsäurediäthylester** $C_{22}H_{22}O_8$ = $C_7H_5O.O.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5).O.C_7H_5O$ (*S. 1155*). Schmelzp.: 62,5°. D^{70}_4: 1,1537. D^{100}_4: 1,1280. $D^{136,5}_4$: 1,0970. $[\alpha]_D$: —59,36° bei 18°; —60,77° bei 100°; —62,28° bei 53,5—60°; —51,66° bei 182,5° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1585). Für die Lösung in Aether, bei p = 2,6446 ist $[\alpha]_D$: —67,3° (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 202). Für die Lösung in absolutem Alkohol, bei c = 9,2 ist $[\alpha]_D$: —68,43° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 478). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungen: FR., *A. ch.* [7] **4**, 246.

Dibenzoylweinsäuredibenzylester $C_{32}H_{26}O_8$ = $C_7H_5O.O.CH(CO_2.C_7H_7).CH(CO_2.C_7H_7).O.C_7H_5O$. Lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 76—77°. Brechungsvermögen: FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 832. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

Dibenzoylmethyltartrimid $C_{19}H_{15}O_6N$ = $C_7H_5O.O.CH.CO$ / $C_7H_5O.O.CH.CO$ >$N.CH_3$. a) ***α-Derivat.*** *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von γ-Dibenzoylmethyltartrimid (s. u.) auf 100° (LADENBURG, *B.* **29**, 2716). Beim Schmelzen von β-Dibenzoylmethyltartrimid (L.). — Pulver. Schmelzp. (rasch erhitzt): 56°. Für die Lösung in Essigester ist bei c = 7,93 $[\alpha]_D$: 183,9°, bei c = 9,33 $[\alpha]_D$: 185,7°. Leicht löslich in Benzol. Geht beim Liegen, rascher beim Erwärmen unterhalb des Schmelzpunktes in das β-Derivat über. Geht beim Umkrystallisiren aus Alkohol in das γ-Derivat über.

b) ***β-Derivat.*** *B.* Bei 6—10 stdg. Erhitzen von γ-Dibenzoylmethyltartrimid auf 60° (L.). Entsteht auch aus dem α-Derivat, beim Liegen, rascher beim Erwärmen unter-

halb des Schmelzpunktes (L.). — Schmilzt bei 106—107°, dabei in das α-Derivat übergehend. Für die Lösung in Essigester ist bei c = 7,93 $[\alpha]_D$: 188,8°, bei c = 9,38 $[\alpha]_D$: 189,8°. Geht beim Umkrystallisiren aus Alkohol in das γ-Derivat über. In Aether schwerer löslich als das α-Derivat.

c) ***γ-Derivat.*** *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Mol.-Gew. Methyltartrimid (Spl. Bd. I, S. 787) mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (L.). Man wäscht das Product mit heissem Wasser. — Krystallisirt aus Alkohol mit $^3/_4$ Mol.-Gew. C_2H_6O in glänzenden Prismen. Schmelzp.: gegen 68°. Beim Erwärmen der alkoholhaltigen Krystalle auf 60° entsteht das β-Derivat, bei 100° das α-Derivat (S. 723).

Dibenzoyläthyltartrimid $C_{20}H_{17}O_6N = \begin{matrix} C_6H_5.CO.O.CH.CO \\ C_6H_5.CO.O.CH.CO \end{matrix}>N.C_2H_5$. *B.* Aus Aethyltartrimid (Spl. Bd. I, S. 787) und Benzoylchlorid bei 100° (Kling, *B.* **30**, 3040). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 159—160°.

Dibenzoylweinsäurenaphtile $C_{28}H_{19}O_6N = \begin{matrix} C_7H_5O.O.CH.CO \\ C_7H_5O.O.CH.CO \end{matrix}>N.C_{10}H_7$. a) ***$\alpha$-Naphtylaminderivat.*** *B.* Entsteht neben Benzoyl-α-naphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1167) beim Erhitzen auf 180° von Weinsäuredi-α-naphtalid (S. 336) mit Benzoylchlorid (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 149). — Wärzchen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 215—217°. Sehr wenig löslich in Ligroïn und Aether.

b) ***β-Naphtylaminderivat.*** *B.* Analog dem α-Derivat (s. o.) (B., W., *A.* **279**, 151). — Schuppen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 179—180°. Schwer löslich in kaltem Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig.

Benzoat des Anhydrids der $\alpha\alpha$-Dimethyl-$\alpha'\beta$-Dioxyglutarsäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 400) $C_{14}H_{14}O_6 = \begin{matrix} CO_2H.CH.CH(O.CO.C_6H_5).C(CH_3)_2 \\ O\text{————————}CO \end{matrix}$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 209° (Lawrence, *Soc.* **75**, 421).

Dibenzoyldioxymaleïnsäureanhydrid $C_{18}H_{10}O_7 = O<\begin{matrix} CO.C.O.C_7H_5O \\ CO.C.O.C_7H_5O \end{matrix}$. *B.* Aus Dioxymaleïnsäure (Spl. Bd. I, S. 403) und Benzoylchlorid (Fenton, *Soc.* **69**, 551). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 167—168°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol.

Dibenzoylderivat der Dienolform des Diacetbernsteinsäurediäthylesters $C_{26}H_{26}O_8 = CH_3.C(O.CO.C_6H_5):C(CO_2.C_2H_5).C(CO_2.C_2H_5):C(O.CO.C_6H_5).CH_3$. *B.* Aus Natriumdiacetbernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 417) und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung (Paal, Härtel, *B.* **30**, 1994). — Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn. Schmelzp.: 111°. Schwer löslich in Ligroïn, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Wird von conc. Schwefelsäure in Carbopyrotritarsäureester und Benzoësäureanhydrid, von alkoholischem Ammoniak in Dimethylpyrroldicarbonsäureester und Benzamid, von Phenylhydrazin in Bis-Phenylmethylpyrazolon und symmetrisches Benzoylphenylhydrazin gespalten.

Dibenzoylderivat der Isopropylidenbistetronsäure $C_{25}H_{20}O_8 = (CH_3)_2C\left[.C<\begin{matrix} C(O\ C_7H_5O).CH_2 \\ CO\text{———}O \end{matrix}\right]_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Aether. In Natronlauge nicht ohne Zersetzung löslich (Junker, Wolff, Schimpff, *A.* **315**, 155).

Benzoylderivat der Acetonyl-Isopropylidenbistetronsäure $C_{21}H_{20}O_7 = \begin{matrix} C_7H_5O.O.C\text{===}C.C(CH_3)_2.C\text{===}C.CH_2.CO.CH_3 \\ CH_2.O.CO \qquad CO.O.CH_2 \end{matrix}$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 134° bis 135°. Schwer löslich in Aether und Benzol (Wolff, Schimpff, *A.* **315**, 167).

*Derivate der Benzoësäure (S. *1155—1216*).

*Benzoylfluorid $C_7H_5OFl = C_6H_5.COFl$ (*S. 1155*). *B.* Aus $ZnFl_2$ und Benzoylchlorid (s. u.) (Meslans, Girardet, *Bl.* [3] **15**, 878). — Kp: 154—155°.

*Benzoylchlorid $C_7H_5OCl = C_6H_5.COCl$ (*S. 1155—1156*). Kp: 197,2° (corr.). D^4_4: 1,2291. D^{15}_{15}: 1,2187. D^{25}_{25}: 1,2112. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,38 bei 15,7° (Perkin, *Soc.* 69, 1244). Mol. Verbrennungswärme bei const. Druck: 784,3 Cal. (Rivals, *Bl.* [3] 13, 941; *A. ch.* [7] **12**, 548). Dampfspannungscurve: Kahlbaum, *Ph. Ch.* **26**, 611. Kryoskopisches Verhalten: Bruni, Berti, *R. A. L.* [5] **9** I, 276. Geschwindigkeit der Ester-

bildung mit aliphatischen Alkoholen: BRUNER, TOLLOCZKO, *C.* **1900** II, 257. Einwirkung auf Natriumacetamid: TITHERLEY, *Soc.* **79**, 396. Durch Einwirkung auf Cyanwasserstoff in Gegenwart von Pyridin entsteht Benzoylcyanid und Dibenzoyldicyanid (s. u.) (CLAISEN, *B.* **31**, 1024). — Verbindung mit Aluminiumbromid. Molekularformel: $2C_6H_5.COCl.Al_2Br_6$ (KOHLER, *Am.* **24**, 393).

S. 1156, Z. 5 v. o. statt: „A. 95, 34" lies: A. 95, 341".

S. 1156, Z. 8 v. o. statt: „Säureanhydriden" lies: „Säurechloriden".

* **Benzoylcyanid** $C_8H_5ON = C_6H_5.CO.CN$ (*S. 1156—1157*). *B.* Durch Aufkochen von 4-Dimethylaminophenyl-μ-Cyanazomethinphenyl mit verdünnter Schwefelsäure (neben p-Aminodimethylanilin) (EHRLICH, SACHS, *B.* **32**, 2345). Aus Benzoësäureanhydrid (s. u.) und festem KCN bei 190° (NEF, *A.* **287**, 306). — *Darst.* Durch langsames Zufügen von Pyridin zur ätherischen Lösung von wasserfreier Blausäure und Benzoylchlorid (s. o.) (fügt man das Chlorid zur ätherischen Lösung von Pyridin und HCN, so entsteht fast nur das dimolekulare Benzoylcyanid) (CLAISEN, *B.* **31**, 1024).

* **Dimolekulares Benzoylcyanid** $C_{16}H_{10}O_2N_2 = (C_8H_5ON)_2$ (*S. 1157, Z. 16—19 v. o.*). *B.* Entsteht, neben nur geringen Mengen der monomolekularen Verbindung, beim Zutropfen von Benzoylchlorid zur ätherischen Lösung von Pyridin und wasserfreier Blausäure (C., *B.* **31**, 1024). Aus Benzoylchlorid und KCN, gelöst in Wasser bei —5° (NEF, *A.* **287**, 305). — Schmelzp.: 99—100°. Kp_{15}: 220° (N.).

Trimolekulares Benzoylcyanid $(C_6H_5.CO.CN)_3$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von 21 g Benzoylbromid (Hptw. Bd. II, S. 1156) mit 20 g AgCN und 150 ccm absolutem Aether (N., *A.* **287**, 303). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und heissem Benzol. Beim Erhitzen auf 300° entsteht Benzonitril (S. 759).

* **Benzoylrhodanid** $C_8H_5ONS = C_6H_5.CO.N:CS$ (*S. 1157*). *Darst.* Durch Kochen von Benzoylchlorid mit überschüssigem Rhodanblei in Benzol (DIXON, *Soc.* **75**, 379).

* **Benzoësäureanhydrid** $C_{14}H_{10}O_3 = (C_6H_5.CO)_2O$ (*S. 1157*). *B.* {.... Benzotrichlorid .... Vitriolöl .... (JENSSEN ....}, D.R.P. 6685; *Frdl.* **I**, 24). Beim Kochen von Benzoësäure mit Essigsäureanhydrid; von gleichzeitig entstehendem Essigbenzoësäureanhydrid trennt man durch Behandeln mit heisser Sodalösung, von welcher nur das gemischte Anhydrid zersetzt wird (AUTENRIETH, *B.* **34**, 184). — Krystallisationsgeschwindigkeit: FRIEDLÄNDER, TAMMANN, *Ph. Ch.* **24**, 152. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 142.

Benzyloximidoformylbenzoyloxyd $C_6H_5.CO.O.CH:N.O.CH_2.C_6H_5$ *s. S. 757.*

* **Essigbenzoësäureanhydrid** $C_9H_8O_3 = C_6H_5.CO.O.CO.CH_3$ (*S. 1158*). *B.* Aus Benzoësäure und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (NEF, *A.* **298**, 286). Aus Acetylchlorid und Benzoësäure oder aus Benzoylchlorid und Essigsäure bei Gegenwart einer tertiären Base (KNOLL & Co., D.R.P. 117267; *C.* **1901** I, 347). — Schmelzp.: gegen +10° (BÉHAL, *C. r.* **129**, 683; *A. ch.* [7] **19**, 277). Kp_{17}: 125—140° (KN. & Co.). Bei Einwirkung von NH_3 entsteht Acetamid mit Benzoësäure.

Nach ROUSSET (*Bl.* [3] **13**, 333) ist das Essigbenzoësäureanhydrid als ein Gemisch von Essigsäure- und Benzoësäure-Anhydrid aufzufassen (vgl. dagegen BÉHAL).

Die im Hptw. Bd. II, S. 1158, Z. 26 v. o. als „**Stearinbenzoësäureanhydrid**" *aufgeführte Verbindung wurde als „Stearinsäureanhydrid" erkannt und ist daher zu streichen* (vgl. BÉHAL, *A. ch.* [7] **19**, 279).

Benzopersäure, Benzoylwasserstoffsuperoxyd $C_7H_6O_3 = C_6H_5.CO.O.OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei Einwirkung von $NaO.C_2H_5$ auf Benzoylsuperoxyd (s. u.) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 858). — *Darst.* Eine ätherische Lösung von Benzoylsuperoxyd wird mit einer alkoholischen Lösung von Natrium versetzt, worauf das Natriumsalz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds ausfällt, während Benzoësäureester in Lösung bleibt. Man schüttelt mit Wasser zur Lösung des Niederschlages, extrahirt aus der wässerigen Lösung den Ester mit Aether und säuert an. Das abgeschiedene Benzoylwasserstoffsuperoxyd wird mit Chloroform aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und durch Verdampfen im Vacuum (in CO_2) als noch etwas benzoësäurehaltige Krystallmasse gewonnen. Es wird, wenn nöthig, über das Baryumsalz gereinigt (B., V., *B.* **33**, 1575). — Schmelzp.: 41—43°. Sehr flüchtig. Sublimirt im Exsiccator. Kp_{13-15}: 97—110°. Verpufft beim Erhitzen nur schwach. Nicht hygroskopisch, zerfliesst aber mit Wasser zu einem Oel. Schwer löslich in Wasser und Benzin, leicht in anderen organischen Flüssigkeiten. Geruch durchdringend stechend, ähnlich der unterchlorigen Säure. Bläut Jodkaliumstärkepapier und entfärbt Indigolösung. Wird durch Reductionsmittel leicht in Benzoësäure verwandelt, ist selbst ein starkes Oxydationsmittel (oxydirt Anilin zu Nitrosobenzol). Die mit Wasser verflüchtigten Dämpfe bläuen Jodkaliumstärkepapier. Benzoylchlorid erzeugt Benzoylsuperoxyd, Essigsäureanhydrid: Benzoylacetylsuperoxyd (S. 726). — Salze: $C_7H_5O_3.Na$ (normales Salz). Leicht

löslich in Wasser. Sehr unbeständig. — Saures Natriumsalz. Aus dem neutralen Salz durch Einleiten von CO_2 in die kalte, conc. Lösung. Krystalle. Sehr unbeständig. Zersetzt sich zu Benzoylsuperoxyd und Natriumbenzoat. — $(C_7H_5O_3)_2Ba + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Etwas beständiger als das Natriumsalz.

*Benzoylsuperoxyd, Benzoperoxyd $C_{14}H_{10}O_4 = (C_6H_5.CO)_2O_2$ (*S. 1158*). *B.* {.... (Sonnenschein, *M.* **7**, 522}; Orndorff, White, *Ph. Ch.* **12**, 68). Aus Benzoylwasserstoffsuperoxyd (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat (Baeyer, Villiger, *B.* **33**, 1581). *Entsteht nicht bei der Autoxydation eines Gemisches von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid* (B., V.). — *Darst.* Zu der auf 0° abgekühlten Lösung von 20 g Natriumsuperoxyd werden in kleinen Portionen unter Abkühlen 50 g Benzoylchlorid gegeben. Das abgesaugte Rohproduct wird aus Alkohol umkrystallisirt (Nencki, Zaleski, *H.* **27**, 493). — Geruchlos. Kaum spurenweise in Wasser löslich. Giebt mit alkoholischem Natron das Natriumsalz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds. Riecht wie Chlorkalk. Verflüchtigt sich zum Theil beim Kochen mit Wasser (Vanino, *B.* **30**, 2003). Entfärbt nicht $KMnO_4$-Lösung. Wird von Formaldehyd und von Cyankalium reducirt; schwer angegriffen von Zink und Salzsäure und von Natriumamalgam. Alkoholisches Ammoniak erzeugt benzoësaures Ammonium. Wird selbst von siedender Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure nur sehr langsam verändert (Nef, *A.* **298**, 286). Wird von conc. Schwefelsäure explosionsartig zersetzt, von einem Gemisch aus conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure dagegen in m-Stellung nitrirt. Die Halogene wirken lebhaft ein unter Bildung von Benzoësäure und Halogenbenzoësäuren (Van., Uhlfelder, *B.* **33**, 1045). Beständig gegen HCl bei 120°. Scheidet aus HBr und HJ beim Erwärmen in stürmischer Reaction Halogen ab. Bildet mit conc. Salpetersäure m-Nitrobenzoylsuperoxyd (Hptw. Bd. II, S. 233) neben Nitrobenzoësäuren und Benzoësäure. Mit Phenylhydrazin und Aether entstehen Benzoylphenylhydrazin und Benzoësäure (Van., Thiele, *B.* **29**, 1725). Verhalten im Thierkörper: Nencki, Zaleski. Desinfectionskraft: Frey, Van., *P. C. H.* **40**, 209.

Benzoylacetylsuperoxyd $C_9H_8O_4 = C_6H_5.CO.O.O.CO.CH_3$. *B.* Neben Essigbenzoësäureanhydrid (S. 725) aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei längerem Stehen des Gemisches an der Luft (Nef, *A.* **298**, 280; vgl. B., Vill., *B.* **33**, 1583). Ohne Beimengung von Essigbenzoësäureanhydrid durch Stehenlassen (2—4 Tage) einer Mischung von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Sand in Schalen an der Luft (N.). Aus Benzoylwasserstoffsuperoxyd (S. 725) mit Essigsäureanhydrid (B., Vill., *B.* **33**, 1581). Bei der Autoxydation eines Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid (B., V.). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 37—39°. Explodirt bei 85—100° heftig. Unverändert löslich in kalter, conc. Salpetersäure. Durch verdünnte Natronlauge in der Kälte entstehen langsam Benzoësäure, Natriumsuperoxyd, Sauerstoff und geringe Mengen von Benzoylsuperoxyd (N., *A.* **298**, 280). Verflüssigt man es durch einige Tropfen Aether, so wird es von Sodalösung rasch in Benzoylsuperoxyd verwandelt (B., Vill.).

***Benzamid** $C_7H_7ON = C_6H_5.CO.NH_2$ (*S. 1158—1159*). *B.* {.... (Radziszewski, *B.* **18**, 355}; Deinert, *J. pr.* [2] **52**, 431). Bei der Einwirkung von Knallquecksilber auf Benzol in Gegenwart eines Gemisches von $AlCl_3$, $AlCl_3 + 6H_2O$ und $Al(OH)_3$, neben syn-Benzaldoxim, Benzonitril und Benzaldehyd (Scholl, *B.* **32**, 3498). — *Darst.* 10 g Benzonitril (S. 759) werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 6 g KOH 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, worauf man genau mit H_2SO_4 neutralisirt und das alkoholische Filtrat eindampft (Rabaut, *Bl.* [3] **21**, 1076). — Krystallisationsgeschwindigkeit: Boggawlensky, *Ph. Ch.* **27**, 597. Löslichkeit in wässerigem Alkohol von verschiedener Concentration: Holleman, Antusch, *R.* **13**, 294. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **23**, 463. Mol. Verbrennungswärme: 847,8 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **52**, 160). Magnetisches Drehungsvermögen: 13,52 bei 15,2° (Perkin, *Soc.* **69**, 1246). Elektrische Leitfähigkeit: Davidson, *Soc.* **79**, 410. Durch Einwirkung von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Stickstoffoxydul, m- und o-Nitrobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1230, 1231) (Taverne, *R.* **17**, 192). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in der Wärme reine CO_2 (ohne Beimengung von Stickstoff) und wenig Benzonitril (de Coninck, *C. r.* **128**, 504). Liefert bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung Benzaldehyd, Benzylalkohol (?) und Benzylamin (Baillie, Tafel, *B.* **32**, 71). Verseifungsgeschwindigkeit: Reid, *Am.* **24**, 409. Natriumbenzamid giebt mit Alkylhalogeniden glatt N-alkylirte Benzamide (Titherley, *Soc.* **79**, 393), mit Säurechloriden N-acylirte Benzamide. Aus Quecksilberbenzamid und Acetylchlorid entsteht Benzonitril, ebenso aus Silberbenzamid und Benzoylchlorid (Wheeler, *Am.* **18**, 701).

S. 1159, Z. 3 v. o. statt: „B. 6" lies: „B. 7".

Salze des Benzamids. *$Na.C_7H_6ON$. *B.* Beim Abdampfen der Lösung von Benzamid in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (Blacher, *B.* **28**, 433). Aus Benzamid in Benzol und Natriumamalgam (W., *Am.* **23**, 465). Durch Erhitzen von

12 g Benzamid mit 4 g Natriumamid in Benzol (T., *Soc.* **71**, 468). Weisses Pulver. Giebt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen orangebraunen Niederschlag (vgl. T., *Soc.* **79**, 408). Liefert mit Benzoylchlorid Dibenzamid und Tribenzamid (S. 735). Mit Jod entsteht a,b-Phenylbenzoylharnstoff (S. 736) und eine bei 185° schmelzende, ihm isomere Verbindung $C_{14}H_{12}O_2N_2$. — *$Hg(C_7H_6ON)_2$. Schmelzp.: 228—229° (corr.) (Ostrogovich, *A.* **291**, 379).

*__Benzoylchloramid__ $C_7H_6ONCl = C_6H_5.CO.NHCl$ (*S. 1159*). Geht beim Erwärmen mit Natriummethylat in Phenylcarbamidsäuremethylester über (Jeffreys, *Am.* **22**, 18).

*__Benzoylbromamid__ $C_7H_6ONBr = C_6H_5.CO.NHBr$ (*S. 1159*). *Darst.* Am besten durch Bromirung (6,7 g Brom und 7 g KOH in 70 g Wasser) des Benzamids (5 g) in alkalischer Lösung und Fällen mit Essigsäure (Hantzsch, *A.* **296**, 86). — Schmelzp.: 130° bis 133°. Geschwindigkeit der Umwandlung bei Gegenwart von Alkalien: van Dam, Aberson, *R.* **19**, 318. Bei Abwesenheit freier Alkalien bildet die wässerige Lösung des Kaliumsalzes a,b-Phenylbenzoylharnstoff (S. 736) (v. D., A.). Einwirkung von warmem Alkali: Freundler, *Bl.* [3] **17**, 420. Giebt bei Behandlung mit Natriummethylatlösung lediglich Phenylcarbamidsäuremethylester, keinen Benzhydroxamsäuremethylester (Folin, *Am.* **19**, 324). Bei der Einwirkung von alkoholischer Natriumäthylatlösung entsteht als Hauptproduct der Phenylbenzoylharnstoff neben Phenylurethan und Benzamid (Swartz, *Am.* **19**, 298). Bei der Einwirkung auf Natriumbenzamid entsteht Phenylbenzoylharnstoff neben anderen Producten (Titherley, *Soc.* **79**, 398).

*Benzoylderivate von Monoaminbasen (*S. 1159—1169*).

*__Methylbenzamid__ $C_8H_9ON = C_6H_5.CO.NH.CH_3$ (*S. 1159*). *B.* Durch Einwirkung von Methyljodid auf Benzimino-Methyläther oder -Isobutyläther (S. 759, 761) (Wheeler, *Am.* **23**, 139). Aus Natriumbenzamid (s. o.) und methylschwefelsaurem Kalium (Hptw. Bd. I, S. 331) beim Erhitzen (Titherley, *Soc.* **79**, 403). — Platten. Schmelzp.: 80—81°. Kp_{765}: 291°. Beim 2-stdg. Erhitzen mit Normalkali (2 Mol.-Gew.) auf 100° werden 73,8% des Amids gespalten (E. Fischer, *B.* **31**, 3276). Durch Einwirkung von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Stickstoffoxydul, Methylnitrat (Spl. Bd. I, S. 119) o- und m-Nitrobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1230, 1231) (Taverne, *R.* **17**, 192). — $Na.C_8H_8ON$ (Ti.).

O-Methylderivat des Benzamids, Benziminomethyläther $C_6H_5.C(:NH).O.CH_3$ *s. S. 759.*

Benzenylmethylimidchlorid, Imidchlorid des Methylbenzamids $C_8H_8NCl = C_6H_5.CCl:N.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Thln. Methylbenzamid (s. o.) mit 3 Thln. PCl_5 (v. Pechmann, *B.* **28**, 2367). — Flüssig. Kp_{30}: 112°. Kp_{60}: 124° unter Zersetzung. Zerfällt bei wiederholtem Destilliren in Benzonitril (Kyaphenin, vgl. S. 759, 763) und Methylchlorid (v. P., *B.* **33**, 612).

Nitrosomethylbenzamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5.CO.N(NO).CH_3$. *B.* Beim Uebersättigen einer ätherischen Lösung von Methylbenzamid (s. o.) mit salpetriger Säure (v. P., *B.* **28**, 855). — Stechend riechendes, röthlichgelbes Oel. Kp: 196—197°.

*__Dimethylbenzamid__ $C_9H_{11}ON = C_6H_5.CO.N(CH_3)_2$ (*S. 1159—1160*). Durch Einwirkung von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen Dimethylnitramin (Spl. Bd. I, S. 599), o- und m-Nitrobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1230, 1231) (Taverne, *R.* **17**, 193).

*__Aethylbenzamid__ $C_9H_{11}ON = C_6H_5.CO.NH.C_2H_5$ (*S. 1160*). *B.* Beim Erhitzen von gepulvertem Benzamidnatrium (s. o.) mit trocknem, äthylschwefelsaurem Kalium (Hptw. Bd. I, S. 332) auf 175° (Blacher, *B.* **28**, 2358; Titherley, *Soc.* **79**, 403). Aus Natriumbenzamid und Aethyljodid bei 150° (T., *Soc.* **79**, 393). 10 g Benziminoäthyläther (S. 760) werden mit 16 g Aethyljodid 8 Stunden auf 100° erhitzt (Wheeler, Johnson, *Am.* **21**, 190). — Anscheinend rhombische Platten. Schmelzp.: 71°. Kp_{745}: 285° (T.). Kp: 298—300° (Wh., J.). — $C_9H_{11}ON.HCl$. Dicke Flüssigkeit. Dissociirt mit Wasser. — $Na.C_9H_{10}ON$.

O-Aethyläther des Benzamids, Benziminoäthyläther $C_6H_5.C(O.C_2H_5):NH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1212 u. Spl. Bd. II, S. 760.*

Aethylbenzoylstickstoffchlorid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5.CO.NCl.C_2H_5$. Schmelzp.: 53,5° (Stieglitz, Slosson, *P. Ch. S.* Nr. 217).

*__β-Chloräthylbenzamid__ $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2Cl$ (*S. 1160*). *B.* Beim Uebergiessen von Vinylbenzamid (S. 729) mit verdünnter Salzsäure (Gabriel, Stelzner, *B.* **28**, 2933).

*__β-Bromäthylbenzamid__ $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2Br$ (*S. 1160*). *B.* Aus Vinylbenzamid (S. 729) mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (G., St., *B.* **28**, 2933).

β-Jodäthylbenzamid $C_9H_{10}ONJ = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2J$. *B.* Aus Vinylbenzamid (S. 729) und verdünnter Jodwasserstoffsäure (G., St.). — Blättchen aus Essigester. Schmelzp.: 110°.

* **μ-Phenyloxazolin** $C_9H_9ON = \begin{matrix} CH_2.O \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix} \geqslant C.C_6H_5$ (*S. 1160*). *B.* Bei der Destillation von Vinylbenzamid (S. 729) (G., St., *B.* **28**, 2933). — Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218. Bei der Reduction mit Natrium und Fuselöl entsteht Oxäthylbenzylamin (S. 287).

Methyläthylbenzamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.CO.N(CH_3).C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Aethylbenzamid (S. 727) und methylschwefelsauremKalium (Hptw. Bd. I, S. 331) bei 190° bis 200° (Titherley, *Soc.* **79**, 407) — Oel. Kp: 280°. Löslich in conc. Salzsäure, unlöslich in Wasser.

n-Propylbenzamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.CO.NH.C_3H_7$. *B.* Aus Natriumbenzamid (S. 726—727) und propylschwefelsaurem Kalium (Hptw. Bd. I, S. 333) beim Erhitzen (T., *Soc.* **79**, 405). — Cubische Krystalle aus Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 84,5°. Kp_{750}: 294° bis 295° unter geringer Zersetzung. — $C_{10}H_{13}ON.HCl$. Oelige Flüssigkeit. — $Na.C_{10}H_{12}ON$. Weisses Pulver.

* **β-Methyl-μ-Phenyloxazolin** $C_{10}H_{11}ON = \begin{matrix} CH_3.CH.O \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix} \geqslant C.C_6H_5$ (*S. 1161*). *Darst.* Durch Kochen von β-Brompropylbenzamid (Hptw. Bd. II, S. 1161) mit Kalilauge unter Abblasen mit Wasserdampf; zurück bleibt etwas β-Oxypropylbenzamid (s. u.) (Uedinck, *B.* **32**, 968). — Kp_{10}: 117—120°. Kp_{765}: 244—246°. D^{21}_4: 1,0726. Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218. Geht durch Reduction mit Natrium + Alkohol in β-Oxypropylbenzylamin (S. 288) über.

γ-Jodpropylbenzamid $C_{10}H_{12}ONJ = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2J$. *B.* Beim Schütteln von γ-Jodpropylamin-Jodhydrat (Spl. Bd. I, S. 604) mit Benzoylchlorid in wässerigalkalischer Lösung (Fränkel, *B.* **30**, 2507). — Säulen oder Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 68°. Leicht löslich.

* **β-Oxypropylbenzamid** $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH(OH).CH_3$ (*S. 1161*). *B.* Neben β-Methyl-μ-Phenyloxazolin (s. o.) durch Einwirkung von KOH auf β-Brompropylbenzamid (Hptw. Bd. II, S. 1161) (Uedinck, *B.* **32**, 968).

β-Aethyl-μ-Phenyloxazolin $\begin{matrix} C_2H_5.CH.O \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix} \geqslant C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 229.*

γ-Methyl-μ-Phenylpentoxazolin $C_{11}H_{13}ON = \begin{matrix} CH_3.CH——O \\ \vdots \\ CH_2.CH_2.N \end{matrix} \geqslant C.C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von γ-Chlorbutylbenzamid, dargestellt aus γ-Chlorbutylamin (Spl. Bd. I, S. 607), Benzoylchlorid und Natronlauge, mit Wasserdampf (Luchmann, *B.* **29**, 1428). — Oel. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Pikrat $C_{11}H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 146—148°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

α,β-Dimethyl-μ-Phenyloxazolin $C_{11}H_{13}ON = \begin{matrix} CH_3.CH.O \\ \vdots \\ CH_3.CH.N \end{matrix} \geqslant C.C_6H_5$. *B.* Durch Benzoyliren des 2-Amino-3-Brombutans und Destilliren des Productes mit Alkali (Strauss, *B.* **33**, 2829). — Gelbliches Oel. — $(C_{11}H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$. Blättchen. Schmelzp.: 193,5°. — Pikrat $C_{11}H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 133°.

Isobutylbenzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylamin (Spl. Bd. I, S. 608) und Benzoylchlorid mit Natronlauge (Wheeler, *Am.* **23**, 142). Aus Natriumbenzamid und isobutylschwefelsaurem Kalium beim Erhitzen (Titherley, *Soc.* **79**, 406). — Nadeln aus Benzol, Chloroform oder Alkohol. Schmelzp.: 57°. Kp_{760}: 295—296° unter geringer Zersetzung (T.). Schmelzp.: 57—58°. Kp_{13}: 173—178°. Kp_{760}: 308—313° unter geringer Zersetzung (W.). — $C_{11}H_{15}ON.HCl$. Oel (T.). — $Na.C_{11}H_{14}ON$ (T.).

Methylisobutylbenzamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5.CO.N(CH_3).CH_2.CH(CH_3)_2$. Oel. Kp: 290—292° (Störmer, Lepel, *B.* **29**, 2118).

Methylisoamylbenzamid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5.CO.N(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 296—298° (St., L., *B.* **29**, 2120).

4¹-Benzamino-4-Methylheptan $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH(CH_2.CH_2.CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 66—67° (Errera, *G.* **26** II, 248). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Undekylbenzamid $C_{18}H_{29}ON = C_6H_5.CO.NH.C_{11}H_{23}$. Nadeln. Schmelzp.: 60°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Ligroïn (Jeffreys, *Am.* **22**, 36).

Pentadekylbenzamid $C_{22}H_{37}ON = C_6H_5.CO.NH.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus dem Pentadekylamin (Spl. Bd. I, S. 614) und Benzoylchlorid (J., *B.* **30**, 901; *Am.* **22**, 23). — Schmelzpunkt: 78°.

S. 1161, Z. 2 v. u. statt: „$C_{24}H_{21}O$“ lies: „$C_{24}H_{21}ON$“.

Vinylbenzamid $C_9H_9ON = C_6H_5.CO.NH.C_2H_3$ oder Dimethylenbenzamid $C_6H_5.CO.N\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$ (vgl. Spl. Bd. I, S. 617). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung und Umschütteln von 3,5 g Benzoylchlorid in die mit 3 g Soda versetzte Lösung von 1 g „Vinylamin" in 30 ccm Wasser (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2933). — Oel. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann wenig über 0°. Beim Destilliren entsteht μ-Phenyloxazolin (S. 728). Mit verdünnter Salzsäure entsteht β-Chloräthylbenzamid (S. 727).

Benzoylaminocyclopentan $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5.CO.NH.CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}$. *B.* Aus Aminocyclopentan (Spl. Bd. I, S. 619) und Benzoylchlorid (MARKOWNIKOW, KASCHIRIN, *B.* **30**, 975). — Quadratische Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 157,5—158,5°.

Benzoylaminocyclohexan (Benzoylhexahydroanilin) $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5.CO.NH.C_6H_{11}$. *B.* Aus Aminocyclohexan (Spl. Bd. I, S. 620), Benzoylchlorid und Alkali (BAEYER, *A.* **278**, 104; M., *A.* **302**, 27). Bei der Zersetzung des aus α-Hexahydrobenzophenonoxim (Spl. zu Bd. III, S. 167) und PCl_5 entstehenden Chlorides mit Wasser (SCHARVIN, *B.* **30**, 2863). Nur sehr schwer — am besten durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure — in Benzoësäure und Aminocyclohexan spaltbar (S.).

Benzoyldihydroisolauronamin $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5.CO.NH.CH_2.C_8H_{15}$. Prismen. Schmelzp.: 51°. Leicht löslich (BLANC, *C. r.* **130**, 39).

Benzoylundekenylamin $C_{18}H_{27}ON = C_6H_5.CO.NH.CH_2.(CH_2)_8.CH:CH_2$. Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 41—42° (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* **33**, 3582).

Benzoylelaïdinamin $C_{25}H_{41}ON = C_6H_5.CO.NH.C_{18}H_{35}$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 63—64° (K., T., *B.* **33**, 3583).

Benzoylbrassidinamin $C_{29}H_{49}ON = C_6H_5.CO.NH.C_{22}H_{43}$. Blättchen. Schmelzp.: 74—75° (K., T., *B.* **33**, 3584).

Benzoylaminoinfracampholen $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5.CO.NH.C_8H_{13}$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Essigester und Alkohol (FORSTER, *Soc.* **79**, 119).

***Benzanilid** $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 1162, Z. 14 v. o.*). *B.* Aus Benzoësäureanhydrid (S. 725) und Anilin in Toluol, neben Benzoësäure (R. MEYER, SUNDMACHER, *B.* **32**, 2123). Durch Erhitzen von p-Aminobenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 183) mit Chlorzink (DINGLINGER, *A.* **311**, 153). — Molekulare Verbrennungswärme: 1576,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 455. Liefert bei der Destillation durch ein rothglühendes Rohr Phenanthridon (Hptw. Bd. IV, S. 407—408) in geringer Ausbeute (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 414). Liefert mit verdünnter Kaliumhypochloritlösung Phenylbenzoylstickstoffchlorid (s. u.) (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 279). Giebt mit $POCl_3$ und tertiären aromatischen Aminen Farbbasen wie $C_6H_5.C(:N.C_6H_5)[C_6H_4.N(CH_3)_2]$ (Höchster Farbw., D.R.P. 41751; *Frdl.* I, 44). — Verbindung mit Natriumäthylat $C_7H_5O.NH.C_6H_5 + C_2H_5O.Na$: COHEN, ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 94.

Phenylbenzoylstickstoffchlorid, N-Chlorbenzanilid $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5.CO.NCl.C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln einer gesättigten alkoholischen Lösung von Benzanilid in überschüssige HClO-Lösung (SLOSSON, *B.* **28**, 3269). Aus Benzanilid und stark verdünnter Kaliumhypochloritlösung bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat nach dreitägigem Stehen in quantitativer Ausbeute (CH., O., *Soc.* **75**, 1053; **79**, 279). — Farblose Platten aus Chloroform Petroleumäther. Schmelzp.: 77° (CH., O.); 78—80° (S.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Lagert sich beim Erhitzen mit Wasser in Benz-p-Chloranilid (Hptw. Bd. II, S. 1162) um.

Phenylbenzoylstickstoffbromid $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5.CO.NBr.C_6H_5$. *B.* Durch langsames Einfliessenlassen einer alkoholischen Benzanilidlösung in eine stark überschüssige Lösung von Brom in $KHCO_3$, welche in einer Kältemischung gekühlt ist (CH., O., *B.* **32**, 3580). — Gelbliche Plättchen oder kurze Prismen. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Petroleumäther und Eisessig. Wandelt sich in Lösung rasch in Benzoyl-p-Bromanilid (S. 730) um.

***Benzoylnitrosoanilid** $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.CO.N(NO).C_6H_5$ (*S. 1162*). {*B.* ...... (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 653}; BAMBERGER, *B.* **30**, 214). Aus Isodiazobenzolkalium (Hptw. Bd. IV, S. 1518) und Benzoylchlorid (HANTZSCH, *B.* **30**, 623).

***Benzanilidimidchlorid** $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$ (*S. 1162*). Reagirt in ätherischer Lösung mit $NH_2.OH$ unter Bildung von Benzenylanilidoxim (S. 754), mit α-substituirten Hydroxylaminen unter Bildung von O-Aethern des Benzenylanilidoxims; mit β-Alkylhydroxylaminen entstehen Oxyamidine der Form $C_6H_5.C(:N.C_6H)_.NR.OH$ (LEY, *B.* **31**, 240).

*Benzoylchloranilid $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4Cl$ (*S. 1162*). b) ***p-Chlorderivat*** (*S. 1162*). p-Chlorphenyl-Benzoylstickstoffchlorid $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_5.CO.NCl.C_6H_4Cl$. *B.* Aus Benz-p-Chloranilid und Kaliumhypochlorit in alkoholischer Lösung (Chattaway, Orton, *Soc.* **77**, 136). — Prismen. Schmelzp.: 79,5°. Die Lösung in Eisessig giebt beim Stehen Benzoyl-2,4-Dichloranilid (s. u.).

Benz-p-Chloranilidimidchlorid $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_5.CCl:N.C_6H_4Cl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 68° (Ley, *B.* **31**, 241).

c) ***o-Chlorderivat.*** Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 99° (Ch., O., *B.* **33**, 2396).

Benzoyl-2,4-Dichloranilid $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_3Cl_2$. *B.* Beim Kochen von Formylbenzoyl-2,4-Dichloranilid (S. 734) mit verdünnter Salzsäure (Wheeler, Boltwood, *Am.* **18**, 386). Durch Einwirkung von Hypochlorit auf in Eisessig gelöstes Benzanilid (S. 729) bei 80° (Ch., O., Hurtley, *B.* **32**, 3636). — Nadeln aus Alkohol. Prismen aus Essigsäure. Schmelzp.: 115° (Ch., O.); 117° (W., B.). Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol.

N-Chlorderivat $C_{13}H_8ONCl_3 = C_6H_5.CO.NCl.C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus Benzanilid oder Benzoyl-2,4-Dichloranilid und Chlorkalk in Gegenwart von Essigsäure bei 80—90° (Ch., O., *Soc.* **75**, 1054). — Schmelzp.: 86°. Liefert bei 150—200° Benzoylchlorid und Benzoyl-2,4-Dichloranilid.

Benzoyl-2,4,6-Trichloranilid $C_{13}H_8ONCl_3 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_2Cl_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2,4,6-Trichloranilin (S. 140) mit Benzoylchlorid (Ch., O., H., *B.* **32**, 3637). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 174°.

N-Chlorderivat $C_{13}H_7ONCl_4 = C_6H_5.CO.NCl.C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus Benzoyltrichloranilid und Chlorkalklösung (Ch., O., *Soc.* **77**, 136). — Prismen. Schmelzp.: 89°. Mit Alkohol entsteht beim Erwärmen Benzoyltrichloranilid und Unterchlorigsäure-Aethylester (Spl. Bd. I, S. 119).

*Benzoylbromanilid $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4Br$ (*S. 1163*). b) ***p-Bromderivat*** (*S. 1163*). *B.* Aus Phenylbenzoylstickstoffbromid (S. 729) bei kurzem Stehen seiner Lösungen (Ch., O., *B.* **32**, 3581).

N-Bromderivat $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_5.CO.NBr.C_6H_4Br$. *B.* Durch Einwirkung von HBrO auf Benz-p-Bromanilid in Gegenwart von $KHCO_3$ (Ch., O., *B.* **32**, 3581). — Hellgelbe, oktaëderähnliche Kryställchen. Schmelzp.: 132—133°. Wandelt sich in Eisessiglösung langsam in Benzoyl-2,4-Dibromanilid (s. u.) um.

*Benzoyl-2,4-Dibromanilid $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_3Br_2$ (*S. 1163*). *B.* Durch Umlagerung aus dem in Eisessig gelösten N-Bromderivat des Benzoyl-p-Bromanilids (s. o.) (Ch., O., *B.* **32**, 3581).

N-Bromderivat $C_{13}H_8ONBr_3 = C_6H_5.CO.NBr.C_6H_3Br_2$. *B.* Durch Einwirkung von HBrO auf Benzoyl-2,4-Dibromanilid in Gegenwart von $KHCO_3$ (Ch., O., *B.* **32**, 3581). — Gelbliche Platten. Schmelzp.: 121° unter geringer Zersetzung. Geht durch Erhitzen im Rohre auf 100° in Benzoyl-2,4,6-Tribromanilid (s. u.) über.

Benzoyl-3,5-Dibromanilid $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_3Br_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 169° (Ch., O., *B.* **33**, 2397).

*Benzoyl-2,4,6-Tribromanilid $C_{13}H_8ONBr_3 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_2Br_3$ (*S. 1163*). *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen des N-Bromderivats vom Benzoyl-2,4-Dibromanilid (s. o.) im Rohre auf 100° (Ch., O., *B.* **32**, 3581). — Schmelzp: 198°.

N-Bromderivat $C_{13}H_7ONBr_4 = C_6H_5.CO.NBr.C_6H_2Br_3$.. *B.* Aus Benzoyl-2,4,6-Tribromanilid (s. o.) und HBrO in Gegenwart von $KHCO_3$ (Ch., O., *B.* **32**, 3581). — Glänzendgelbe Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 121°.

S. 1163, Z. 15 v. o. statt: „B. ***18****" lies: „B.* ***10****".*

*Benzoylnitranilid $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 1163*). a) ***o-Nitroderivat*** (*S. 1163*). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 539.

Benz-Nitranilidimidchlorid $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_5.CCl:N.C_6H_4.NO_2$. a) ***o-Nitroderivat.*** Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 67—68°. Gegen verdünnten Alkohol ziemlich beständig (Ley, *B.* **31**, 242).

b) ***m-Nitroderivat.*** *B.* Aus Benzoyl-m-Nitranilid (Hptw. Bd. II, S. 1163) und PCl_5 (v. Pechmann, Heinze, *B.* **30**, 1786). — Blättchen oder Prismen aus Benzol. Schmelzpunkt: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Benzoyl-2,4-Dinitranilid $C_{13}H_9O_5N_3 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2,4-Dinitranilin (S. 143) mit Benzoylchlorid auf 160—180° (Kym, *B.* **32**, 2178). — Nadeln aus Eisessig oder Xylol. Schmelzp.: 201—202° (K.); 220° (Muttelet, *Bl.* [3] **19**, 519).

*Benzoylmethylanilid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5.CO.N(CH_3).C_6H_5$ (*S. 1163, Z. 6 v. u.*). *B.* Durch Erhitzen von Benzphenyliminomethyläther (S. 760) auf 270—280° (W. Wislicenus, Goldschmidt, *B.* **33**, 1471).

Die Angabe im Hptw. Bd. II, S. 1163, Z. 2—1 v. u. „Liefert mit Vitriolöl . . . . (Hess)“ ist zu streichen.

*Benzoylmethylnitranilid $C_{14}H_{12}O_3N_2$ = $C_6H_5.CO.N(CH_3).C_6H_4.NO_2$ (*S. 1164, Z. 1—6 v. o.*) b) ***p-Nitroderivat*** (*S. 1164*). *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in verdünnter Salpetersäure gelöstes Benzoylmethylanilid (S. 730) (Pinnow, Koch, *B.* **30**, 2857 Anm.).

Benzoylderivat des Anilinocyclopentens (vgl. S. 155) $C_{18}H_{17}ON$ = $C_6H_5.CO.N(C_5H_7).C_6H_5$. Hexagonale Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 76—77°. Wird von siedendem Wasser zersetzt (Nöldechen, *B.* **33**, 3350).

Dijoddiphenylbenzamid, Benzoylderivat des Dijoddiphenylamins (vgl. S. 156) $C_{19}H_{13}ONJ_2$ = $C_6H_5.CO.N(C_6H_4J)_2$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 156° bis 157°. Leicht löslich (Classen, D.R.P. 81928; *Frdl.* **IV**, 1096).

* **p-Nitrodiphenylbenzamid** $C_{19}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5.CO.N(C_6H_5).C_6H_4.NO_2$ (*S. 1164*). Giebt bei der Elektrolyse in Gegenwart fixer Alkalien p-Aminodiphenylamin (Hptw. Bd. IV, S. 583). In neutraler oder ammoniakalischer Lösung entsteht p-Azoxybenzoyldiphenylamin (Spl. zu Bd. IV, S. 1338) (Rohde, *Z. El. Ch.* **7**, 338).

Benzoyltoluid** $C_{14}H_{13}ON$ = $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1164—1165*). a) ****o-Toluid (*S. 1164*). ***Benzoyl-o-Toluidimidchlorid** $C_{14}H_{12}NCl$ = $C_6H_5.CCl:N.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1164*). Gelbliches Oel. Kp_{10}: ca. 173° (Ley, *B.* **31**, 241).

c) ****p-Toluid*** (*S. 1164—1165*). Wird durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien im Rohre, nicht aber bei gewöhnlichem Druck gespalten (Apitzsch, *B.* **33**, 3524).

* **Nitroso-p-Benzoyltoluid** $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5.CO.N(NO).C_6H_4.CH_3$ (*S. 1165*). *B.* Aus Diazo-p-Toluolkalium (Hptw. Bd. IV, S. 1530), Benzoylchlorid und Natronlauge (Bamberger, *B.* **30**, 215). — *Schmilzt bei 74—75°.*

Benzoyl-ω-Chlor-o-Toluid, o-Benzaminobenzylchlorid $C_{14}H_{12}ONCl$ = $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2Cl$. *B.* Beim Eintragen von 10 g salzsaurem o-Aminobenzylchlorid (S. 246) in 30 ccm fast siedendes Benzoylchlorid (Gabriel, Posner, *B.* **27**, 3523). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 124—125°. Beim Erhitzen mit P_2S_5 entsteht Phenylphenpenthiazolin ((Spl. zu Bd. IV, S. 417).

Benzoylderivat des Methyl-2,3-Dinitro-p-Toluidins $C_{15}H_{13}O_5N_3$ = $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2^{(2,3)}.N^{(4)}(CH_3).CO.C_6H_5$. *B.* Aus γ-Dinitromethyl-p-Toluidin (S. 265) durch Benzoylchlorid und trockene Soda (Pinnow, *J. pr.* [2] **62**, 519). — Sechsseitige Säulen oder Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110,5°.

S. 1165, Z. 14 v. u. statt: „Benzoyl-2-Nitro-p-Ditoluid“ lies: „Benzoyl-3-Nitro-p-Ditoluid (CH_3 = 1)“.

S. 1165, Z. 7 v. u. statt: „Benzoyl-p-Dinitro-p-Ditoluid“ lies: „Benzoyl-Di-3-nitro-p-Ditoluid“.

* **Benzoylbenzylamin, Benzylbenzamid** $C_{14}H_{13}ON$ = $C_6H_5.CO.NH.CH_2.C_6H_5$ (*S. 1165*). *B.* Bei 13 stdg. Kochen von 3,5 g Benzamidnatrium (S. 726—727), suspendirt in 50 ccm Xylol, mit 3 g Benzylchlorid (S. 26) (Blacher, *B.* **28**, 434). — Unlöslich in Ligroïn.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5.CO.N(NO).CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine gekühlte ätherische Suspension von Benzoylbenzylamin bis zur dauernden Grünfärbung (v. Pechmann, *B.* **31**, 2644). — Rosastichige Prismen aus warmem Alkohol, die sich am Licht grün färben. Schmelzp.: 46—47°. Leicht löslich. Verpufft beim Erwärmen in conc. Lösung. Zerfällt beim Aufbewahren quantitativ in Benzylbenzoat (S. 715) und Stickstoff. Wird von alkoholischer Kalilauge sofort zersetzt. Beim Erwärmen mit Alkohol tritt Zerfall ein in Benzoësäure, Benzylbenzoat, Aethylbenzyläther (S. 636), Benzoylbenzylamin, Benzylamin (S. 286), Aethylnitrit und salpetrige Säure. Reagirt mit Anilin unter Bildung von Benzylanilin (S. 289) neben Benzoësäure, Benzanilid (S. 729) und indifferenten Producten (Apitzsch, *B.* **33**, 3521).

Benzoylbenzylamid-Imidchlorid $C_{14}H_{12}NCl$ = $C_6H_5.CCl:N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylbenzylamin und PCl_5 (v. P., Heinze, *B.* **30**, 1788). — Oel. Kp_{66}: 104°. Kp_{60}: 110°. Raucht an der Luft. Spaltet sich bei Einwirkung von Anilin in Benzonitril (S. 759) und Benzylanilin (S. 289).

o-Chlorbenzylbenzamid $C_{14}H_{12}ONCl$ = $C_6H_5.CO.NH.CH_2.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylphendihydrotriazin (Hptw. Bd. IV, S. 631) mit conc. Salzsäure (Busch, *J. pr.* [2] **51**, 281). Man übersättigt mit Kali und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 116—117°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether.

o-Brombenzylbenzamid $C_{14}H_{12}ONBr$ = $C_6H_5.CO.NH.CH_2.C_6H_4Br$. *B.* Analog dem o-Chlorbenzylbenzamid (s. o.) (B., *J. pr.* [2] **51**, 282). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 134°.

o-Jodbenzylbenzamid $C_{14}H_{12}ONJ$ = $C_6H_5.CO.NH.CH_2.C_6H_4J$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 154°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn (B.).

*Amide $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5.CO.NH.C_8H_9$ (*S. 1166, Z. 19 v. o. bis Z. 12 v. u.*).
d, 3) ****Benzoylderivat des p-Tolubenzylamins*** (vgl. S. 316) $C_6H_5.CO.NH.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1166, Z. 15 v. u.*). Schmelzp.: 137° (Lustig, *B.* **28**, 2988).

Nitroderivat $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Man giesst eine Lösung von 1 Mol.-Gew. KNO_3 in Vitriolöl zu einer abgekühlten Lösung vom Benzoylderivat des p-Tolubenzylamins in Vitriolöl (L., *B.* **28**, 2989). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145—147°.

f) ***Benzoylderivat des 3-Amino-1,2-Xylols.*** Benzoylderivat des 3-Amino-4-Nitro-1,2-Xylols $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_2.NO_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Digeriren von 3 g der entsprechenden Base (S. 308) in Benzol mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (Nölting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2247). — Weisse Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 177—178°.

Benzoylderivat des 3-Amino-5-Nitro-1,2-Xylols $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_2.NO_2$. Weiss. Schmelzp.: 227—228°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (N., B., Th., *B.* **34**, 2247)

Benzoylderivat des 3-Amino-6-Nitro-1,2-Xylols $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_2.NO_2$. Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 208—209°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (N., B., Th., *B.* **34**, 2247).

g) ***Benzoylderivat des 4-Amino-1,2-Xylols.*** Benzoylderivat des 4-Amino-3-Nitro-1,2-Xylols (vgl. S. 308) $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_2.NO_2$. Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 199—200° (N., B., Th., *B.* **34**, 2251). Sehr wenig löslich in Alkohol.

Benzoylderivat des 4-Amino-5-Nitro-1,2-Xylols $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_2.NO_2$. *B.* Durch Erhitzen der entsprechenden Base (S. 308) mit 1 Mol.-Gew. Benzoësäureanhydrid (S. 725) während einiger Minuten auf ca. 150° (N., B., Th., *B.* **34**, 2251). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 149—150°.

Benzoylderivat des 4-Amino-6-Nitro-1,2-Xylols $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_2.NO_2$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 223—224° (N., B., Th.).

h) ***Benzoylderivat des 2-Amino-1,3-Xylols*** (vgl. S. 309) $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in organischen Solventien, ausser in Ligroïn, sehr wenig in Wasser (Friedländer, Brand, *M.* **19**, 639).

N-Methylderivat $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5.CO.N(CH_3).C_6H_3(CH_3)_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 127° (F., B., *M.* **19**, 643).

*Amide $C_{16}H_{17}ON$ (*S. 1166—1167*). h) ***o-Benzoylaminopropylbenzol*** (vgl. S. 318) $C_3H_7.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 118—119° (Gottlieb, *B.*, **32**, 963); 119° (Piccinini, Camozza, *G.* **28** I, 99).

i) ***Benzoyl-m-Tolyläthylamin*** $(CH_3)^1C_6H_4(CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5)^3$ (vgl. S. 318). Krystallinische Masse (Sommer, *B.* **33**, 1080).

Benzoylderivat des 2-Amino-1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutylbenzols (vgl. S. 320) $C_{19}H_{23}ON = (CH_3)_2(C_4H_9)C_6H_2.NH.C_7H_5O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 233° (Baur-Thurgau, *B.* **33**, 2563).

Benzoylderivat des 4-Amino-1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutylbenzols (vgl. S. 321) $C_{19}H_{23}ON = (CH_3)_2(C_4H_9)C_6H_2.NH.C_7H_5O$. Schmelzp.: 206° (B.-Th., *B.* **33**, 2567).

*S. 1167, Z. 18 v. u. statt: „**1^1-Derivat** $C_6H_5.CH:CH.NH.C_7H_5O$" lies: „**p-Derivat** $C_7H_5O.NH.C_6H_4.CH:CH_2$".*

Benzoyl-α-Aminohydrinden (vgl. S. 328) $C_{16}H_{15}ON = C_9H_9.NH.CO.C_6H_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 251).

*Benzoylnaphtalid $C_{17}H_{13}ON = C_7H_5O.NH.C_{10}H_7$ (*S. 1167—1168*).

S. 1168, Z. 14 v. o. statt: „$C_{18}H_{18}NO$" lies: „$C_{18}H_{15}ON$".

b) ****β-Derivat*** (*S. 1168*). Schmelzp.: 162—163° (Young, Clark, *Soc.* **71**, 1204).

Benzoyl-1-Chlor-4-Brom-β-Naphtalid (vgl. S. 331) $C_{17}H_{11}ONClBr = C_7H_5O.NH.C_{10}H_5ClBr$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185—186° (Meldola, Streatfield, *Soc.* **67**, 911).

Benzoyl-o-Aminobiphenyl (vgl. S. 349) $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 85—86° (Pictet, Hubert, *B.* **29**, 1187). — Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ entsteht ms-Phenylphenanthridin (Hptw. Bd. IV, S. 468).

*Benzoylderivate von Polyaminen (*S. 1169—1170*).

Methylendibenzamid $CH_2(NH.C_7H_5O)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1193 u. Spl. Bd. II, S. 750.*

Tribenzoyldiaminodimethylamin $C_{23}H_{21}O_3N_3 = C_7H_5O.N(CH_2.NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Entsteht neben Tribenzoyltrimethylentriamin (S. 733) aus Hexamethylentetramin (Spl. Bd. I, S. 642), Benzoylchlorid (S. 724) und Natronlauge (Duden, Scharf, *A.* **288**, 250). — Schmelzp.: 266—267°. Sehr wenig löslich in Aether und heissem Alkohol. Wird von Mineralsäuren in NH_3, CH_2O und Benzoësäure zerlegt.

Tribenzoyltrimethylentriamin $C_{24}H_{21}O_3N_3 = C_7H_5O.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.N(C_7H_5O)}{CH_2.N(C_7H_5O)}>CH_2$. *B.* Entsteht neben Tribenzoyldiaminodimethylamin (S. 732) aus Hexamethylentetramin, Benzoylchlorid und Natronlauge (D., SCH., *A.* **288**, 247). Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, mit wenig Alkohol aufgekocht und mit Aethylenbromid wiederholt erhitzt, wobei Tribenzoyldiaminodimethylamin ungelöst bleibt. Man fällt die Aethylenbromidlösung durch Aether. — Man versetzt eine wässerige Lösung von 5,35 g NH_4Cl mit überschüssigem Alkali, giebt 7,5 g 40 %ige Formaldehydlösung hinzu und schüttelt mit Benzoylchlorid (D., S.). — Octaëderähnliche Kryställchen (aus Chloroform + Aether). Schmelzp.: 220—221°. Sehr wenig löslich in Aether, sehr leicht in Chloroform. Wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren in NH_3, CH_2O und Benzoësäure gespalten.

Bisbenzaminomethylharnstoff, „Dihippenylharnstoff" $C_{17}H_{18}O_3N_4 = CO(NH.CH_2.NH.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht neben polymerem (?) Benzaminomethylcarbonimid (s. u.) und einer Verbindung $C_9H_6ON_2$ beim Kochen von Hippurazid (S. 746) mit Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 262). Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt und wiederholt mit Wasser ausgekocht. — Mikroskopische Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 246°. Fast unlöslich in Wasser. Zerfällt mit conc. Salzsäure in Benzoësäure, NH_3, CO_2 und CH_2O (bei 120°). Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure CH_2O.

Polymeres (?) Benzaminomethylcarbonimid $(C_9H_8O_2N_2)_x = (C_6H_5.CO.NH.CH_2.N:CO)_x$. *B.* Entsteht neben Dihippenylharnstoff (s. o.) und einer Verbindung $C_9H_6ON_2$ beim Kochen von Hippurazid mit Wasser (C., *J. pr.* [2] **52**, 263). Scheidet sich aus dem Filtrate vom Dihippenylharnstoff beim Erkalten aus. — Krystalle aus Eisessig. Schmelzpunkt: 233°. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Benzoësäure, NH_3, CO_2 und CH_2O.

Benzaminomethylcarbamidsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH.CO_2H$. **Methylester** $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH.CO_2.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Hippurazid (S. 746) mit wasserfreiem Holzgeist (C., *J. pr.* [2] **52**, 267). — Nadelbüschel aus Benzol. Schmelzp.: 162°.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.) (C.). Beim Erwärmen von feuchtem Hippurazid mit überschüssigem C_2H_5J (C.). — Nadelbüschel aus Alkohol. Schmelzp.: 162°. Siedet fast unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr wenig in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in CO_2, CH_2O, NH_3 und Benzoësäure.

Benzylester $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH.CO_2.CH_2.C_6H_5$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 162°. Siedet unzersetzt.

Aethylidendibenzamid $CH_3.CH(NH.C_7H_5O)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1193.*

***Aethylendibenzamid** $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_2H_4(NH.C_7H_5O)_2$ (*S. 1169*). *B.* Beim Schütteln von Acetyldibenzoyläthylendiamin (S. 735) mit Natronlauge (LADENBURG, *B.* **28**, 3068). — Schmelzp.: 244°.

Tribenzoyltriaminotriäthylamin (vgl. Spl. Bd. I, S. 638) $C_{27}H_{30}O_3N_4 = N(CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5)_3$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 148—149° (RISTENPART, *B.* **29**, 2532).

Monobenzoyläthylenphenyldiamin $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen auf 100° von 1 Thl. β-Bromäthylbenzamid (S. 727) mit 2 Thln. Anilin (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2934). — Schuppen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 127°. — $(C_{15}H_{16}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich. Schmelzp.: gegen 205° unter Zersetzung.

***Dibenzoyläthylenphenyldiamin** $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_7H_5O.NH.CH_2.CH_2.N(C_6H_5).C_7H_5O$ (*S. 1169, Z. 27 v. u.*). *B.* Beim Kochen von Monobenzoyläthylenphenyldiamin (s. o.) mit Benzoylchlorid (G., ST., *B.* **28**, 2935). — Schmelzp.: 147,5°.

Benzoylpropylenphenyldiamin $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5.NH.CH(CH_3).CH_2.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus β-Brompropylbenzamid (Hptw. Bd. II, S. 1161) und Anilin (G., ST., *B.* **28**, 2935). — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 110—111°. — $(C_{16}H_{18}ON_2.HCl)_2PtCl_4$.* Gelbbräunliche Körner.

Benzoyl-p-Tolyltrimethylendiamin $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_3.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von γ-Jodpropylbenzamid (S. 728) mit p-Toluidin auf 170° (FRÄNKEL, *B.* **30**, 2508). — Lichtbraune Prismen aus Alkohol. Leicht löslich.

Dibenzoyltrimethylenäthylendiamin $C_{19}H_{20}O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.N(CO.C_6H_5).CH_2}{CH_2.N(CO.C_6H_5).CH_2}>CH_2$. Glasglänzende Lamellen aus viel Wasser, die über Schwefelsäure verwittern, bei 103° wasserfrei werden und bei 108° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Ligroïn, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Aether (BLEIER, *B.* **32**, 1828).

Dibenzoyl-Bistrimethylendiimin $C_{20}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5.CO.N<^{(CH_2)_3}_{(CH_2)_3}>N.CO.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2040).

2,4-Bisbenzoylaminopentan (vgl. Spl. Bd. I, S. 631) $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_5H_{10}(NH.CO.C_6H_5)_2$. a) *α-Verbindung.* Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 190—191° (HARRIES, HAGA, *B.* **32**, 1194).

b) *β-Verbindung.* Dicke Prismen aus verdünntem, feine Nadeln aus stärkerem Alkohol. Schmelzp.: 189—190°. Unlöslich in Wasser und Aether (H., H., *B.* **32**, 1197).

1,6-Bisbenzoylaminohexan $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_7H_5O.NH.CH_2.(CH_2)_4.CH_2.NH.C_7H_5O$. Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 157—158° (CURTIUS, CLEMM, *B.* **29**, 1167; *J. pr.* [2] **62**, 210). Schmelzp.: 158—159° (SOLONINA, *Ж.* **28**, 561).

2,5-Bisbenzoylaminohexan (vgl. Spl. Bd. I, S. 631—632) $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_{14}N_2(C_7H_5O)_2$. a) *φ-Derivat.* Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 238° (GÜNTHER, TAFEL, *B.* **28**, 383). Löslich in ca. 60 Thln. siedendem Alkohol, schwer löslich in Essigester, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Aether. Beim Stehen der Lösung in conc. Salzsäure scheidet sich eine Modification aus, die in Salzsäure unlöslich ist, aber beim Kochen mit Alkohol in die in Salzsäure lösliche Form übergeht.

b) *χ-Derivat.* Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 193—198° (G., T.). Löslich in ca. 10 Thln. siedendem Alkohol, leichter löslich als das φ-Derivat, sehr wenig in Aether.

Oenanthylidendibenzamid $CH_3.(CH_2)_5.CH(NH.C_7H_5O)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1194.*

1,7-Bisbenzoylaminoheptan $C_{21}H_{26}O_2N_2 = CH_2(CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5)_2$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 123,5° (SOLONINA, *Ж.* **28**, 563).

1,8-Bisbenzoylaminooktan $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_7H_5O.NH.CH_2.(CH_2)_6.CH_2.NH.C_7H_5O$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 168,5° (S., *Ж.* **28**, 564); 140° (STELLER, *J. pr.* [2] **62**, 228).

1,9-Bisbenzoylaminononan $C_{23}H_{30}O_2N_2 = C_9H_{18}(NH.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von $C_6H_5.COCl$ auf die alkalische Lösung von Nonomethylendiamin (S., *Ж.* **29**, 412; *C.* **1897** II, 849). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 118,5°.

Monobenzoylderivat des Diisobutyläthylendi-p-tolyldiamins (vgl. S. 267) $C_{31}H_{40}ON_2 = C_4H_9.CH[N(CO.C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)].CH(NH.C_6H_4.CH_3).C_4H_9$. Blättchen. Schmelzp.: 156° (EIBNER, PURUCKER, *B.* **33**, 3662).

Benzoylderivat des Phenyl-p-Tolyl-Aethanamidins (vgl. S. 267) $C_{22}H_{20}ON_2 = CH_3.CN_2(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3).C_7H_5O$. Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 96° bis 97° (v. PECHMANN, *B.* **28**, 874). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entstehen Benzanilid (S. 729) und Benz-p-toluid (S. 731).

Tribenzoyl-1,2,3-triaminopropan $C_{24}H_{23}O_3N_3 = C_3H_5(NH.CO.C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triaminopropan durch Benzoylchlorid und Natronlauge (CURTIUS, HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 245). — Mikroskopische kleine Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp: 206—207°. Löslich in Alkohol, etwas löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether.

*Benzoylirte (Carbon)-Säureamide (*S. 1170—1174*). *Derivate der desmotropen Form,* z. B. $C_6H_5.C\lessgtr^{O.CH_3}_{N.CO.C_6H_5}$ *vgl. Spl. Bd. II, S. 760—761.*

Formylbenzoylanilid $C_{14}H_{11}O_2N = CHO.N(C_6H_5).C_7H_5O$. *B.* Aus trockenem Silberformanilid (Hptw. Bd. II, S. 358), vertheilt in Benzol, und Benzoylchlorid (S. 724) (WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 385). Aus Quecksilberformanilid und Benzoylchlorid (WH., MACFARLAND, *Am.* **18**, 543). Aus Formophenyliminoäthyläther (S. 168) und Benzoylchlorid (WH., WALDEN, *Am.* **19**, 135). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien oder Säuren in Ameisensäure und Benzanilid (S. 729) zerlegt.

Formylbenzoyl-2,4-Dichloranilid $C_{14}H_9O_2NCl_2 = CHO.N(C_6H_3Cl_2).C_7H_5O$. *B.* Aus Silber-Formo-2,4-Dichloranilid (S. 167), vertheilt in Benzol, und Benzoylchlorid (WH., B., *Am.* **18**, 386). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Benzol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Ameisensäure und Benzoyl-2,4-Dichloranilid (S. 730).

Formylbenzoyl-o-Toluid $C_{15}H_{13}O_2N = CHO.N(C_6H_4.CH_3).C_7H_5O$. *B.* Aus Silber-o-Formotoluid (Hptw. Bd. II, S. 460) und Benzoylchlorid (WH., B., *Am.* **18**, 387). Aus o-Formotoluid-O-Aethyläther (S. 251) und Benzoylchlorid bei 80° (WH., W., *Am.* **19**, 136). — Rechtwinklige, farblose Tafeln. Schmelzp.: 91°.

*Formylbenzoyl-p-Toluid $C_{15}H_{13}O_2N = CHO.N(C_6H_4.CH_3).C_7H_5O$ (*S. 1170*). *B.* Aus p-Formotoluid-O-Aethyläther (S. 269) und Benzoylchlorid bei 80° (WH., W., *Am.* **19**, 136; vgl. WH., MACF., *Am.* **18**, 546). — Prismen aus Ligroïn + Petroleumäther. Schmelz-

punkt: 102°. Giebt mit Alkalien, auch schon beim Kochen mit verdünntem Alkohol, Benz-p-toluid (S. 731).

*__Acetylbenzamid__ $C_9H_9O_2N = C_2H_3O.NH.C_7H_5O$ (*S. 1170*). *B.* Beim Erhitzen von Benzamidnatrium (S. 726—727) mit Essigsäureanhydrid (BLACHER, *B.* **28**, 2355). Aus Benzoësäureanhydrid (S. 725) und Acetamidnatrium (Spl. Bd. I, S. 698) (B.). Aus Benzamidnatrium und Acetylchlorid in Benzol, jedoch nicht aus Benzoylchlorid und Acetamidnatrium (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 395).

Acetylbenzanilid $C_{15}H_{13}O_2N = C_2H_3O.N(C_6H_5).C_7H_5O$. *B.* Aus Quecksilberacetanilid (S. 169), vertheilt in Benzol, und Benzoylchlorid (WH., MACF., *Am.* **18**, 546). — Nadeln. Schmelzp.: 68°. Wird von Alkalien in Essigsäure und Benzanilid (S. 729) zerlegt.

Acetyldibenzoyläthylendiamin $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_7H_5O.NH.C_2H_4.N(C_7H_5O).C_2H_3O$. *B.* Beim Schütteln von Lysidin (Spl. Bd. I, S. 699), gelöst in Wasser, mit überschüssigem Benzoylchlorid und K_2CO_3 (LADENBURG, *B.* **28**, 3068). — Kleine Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 113—114°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Beim Schütteln mit Natronlauge entsteht Aethylendibenzamid (S. 733).

Propionylbenzamid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3.CH_2.CO.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch einige Tropfen Salzsäure aus dem Propionylbenziminoäthyläther (S. 760) in ätherischer Lösung (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 72). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 98°.

Normalbutyrylbenzamid $C_{11}H_{13}O_2N = C_3H_7.CO.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln der ätherischen Lösung des Normalbutyrylbenziminoäthyläthers (S. 760) mit conc. Salzsäure (WH., W., M., *Am.* **20**, 72). — Prismen. Schmelzp.: 104—105°.

Benzoyl-Tetradekylpropiolamid $C_{24}H_{35}O_2N = C_6H_5.CO.NH.CO.C:C.C_{14}H_{29}$. Schmelzp.: 114—115° (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* **33**, 3590).

*__Dibenzamid__ $C_{14}H_{11}O_2N = NH(CO.C_6H_5)_2$ (*S. 1170—1171*). *B.* Entsteht neben Tribenzamid (s. u.) aus 3,5 g Benzamidnatrium (S. 726—727), suspendirt in Xylol, und 3,5 g Benzoylchlorid (BLACHER, *B.* **28**, 434). Aus Natriumbenzamid und Benzoylchlorid in Benzollösung (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 395). Bei 1-stdg. Erhitzen von Benzamidnatrium mit Benzoësäureanhydrid (S. 725) (B., *B.* **28**, 2355). Entsteht auch beim Erhitzen von Benzolsulfonsäureanilid (S. 223) mit Benzoylchlorid oder mit Benzanilid auf 180° (KNIGHT, *Am.* **19**, 153). — Das *S i l b e r s a l z liefert mit Aethyljodid Benziminoäthylbenzoat (S. 761) (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 65).

Benzoylbenzimidchlorid $C_{14}H_{10}ONCl = \begin{matrix} N.CO.C_6H_5 \\ \because \\ C_6H_5.CCl \end{matrix}$. *B.* Durch allmähliches Eintragen bei 0° von 1 Thl. PCl_5 in ein Gemisch von 1 Thl. α-Benzilmonoxim (Hptw. Bd. III, S. 288) und absolutem Aether (BECKMANN, SANDEL, *A.* **296**, 281). Man giesst nach 1—2 Stunden auf Eis. — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 84°. Zerfällt in unreinem Zustande leicht in Benzoylchlorid und Benzonitril (S. 759). NH_3 erzeugt Benzoylbenzenylamidin (Hptw. Bd. IV, S. 848), NH_3O erzeugt Dibenzenylazoxim (S. 755).

Aethyldibenzamid $C_{16}H_{15}O_2N = C_2H_5.N(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Behandlung des Natriumsalzes vom Aethylbenzamid (S. 727) in Toluol mit Benzoësäureanhydrid (S. 725) (WH., W., METCALF, *Am.* **20**, 73). — Schmelzp.: 101—102°.

*__Dibenzoylanilid, Phenyldibenzamid__ $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5.N(CO.C_6H_5)_2$ (*S. 1171*). *B.* Bei der Einwirkung von Benzolsulfanilid (S. 223) auf Benzoylchlorid und von Benzolsulfonchlorid (S. 69) auf Benzanilid (KNIGHT, *Am.* **19**, 153). — Schmelzp.: 151°.

Dibenzoyl-p-Nitrosoanilid $C_{20}H_{14}O_3N_2 = ON.C_6H_4.N(C_7H_5O)_2$. *B.* Aus p-Nitrosoanilin (S. 142), Benzoylchlorid und Natronlauge (1 Mol.-Gew.) (O. FISCHER, *A.* **286**, 153). — Dunkelbraune Blättchen oder Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 142°.

*__Tribenzamid__ $C_{21}H_{15}O_3N = (C_6H_5.CO)_3N$ (*S. 1171*). *B.* Durch Erhitzung von 4 g Benzoyliminoäthylbenzoat (S. 761) mit 2,2 g Benzoylchlorid auf 130—150° (WH., W., METCALF, *Am.* **20**, 73). — Schmelzp.: 202° (WH., W., M.); 207—208° (BLACHER, *B.* **28**, 435). Unlöslich in Ligroïn.

Derivate der Benzoylcarbamidsäure $C_6H_5.CO.NH.CO.OH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1181 u. Spl. Bd. II, S. 743—744.*

*__Benzoylharnstoff__ $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH_2$ (*S. 1171*). Nadeln. Schmelzpunkt: 215° (RUPE, *B.* **28**, 256). Schmelzp.: 214—215° (WH., JOHNSON, *Am.* **24**, 203). — Löslich in heissem Wasser.

Methylbenzoylharnstoff $C_9H_{10}O_2N_2$. a) ***a-Methyl-b-Benzoylharnstoff*** $C_6H_5.CO.NH.CO.NH.CH_3$. *B.* Durch Vermischen einer heissen, alkoholischen Lösung von a-Methyl-b-Benzoylthioharnstoff (S. 737) mit alkoholischer Lösung von $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **75**, 383). — Nadeln. Schmelzp.: 170—171° (corr.). Ziemlich löslich in kochendem Wasser, nicht sehr leicht in heissem Alkohol und schwer in kaltem Alkohol.

b) ***O-Methyl-N-Benzoylpseudoharnstoff*** $C_6H_5.CO.NH.C(:NH).O.CH_3 = C_6H_5.CO.N:C(NH_2)O.CH_3$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Benzoylthiocarbamidsäure-O-Methyl-

esters (S. 743) durch folgeweise Behandlung mit C_2H_5J und NH_3 (D., *Soc.* **75**, 381). Aus Benzoylthiocarbamidsäure-O-Methyl-S-Isopropylester (S. 743) mit alkoholischem Ammoniak (Wh., J., *Am.* **24**, 217). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 77—78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 150° bis 160° CO_2, Methylbenzoat (S. 713), NH_3, Benzoësäure und etwas Benzamid. Mit Salzsäure entsteht Benzoylharnstoff (S. 735).

*Aethylbenzoylharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (*S. 1171—1172*). a) ****a-Aethyl-b-Benzoylharnstoff*** $C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_2H_5$ (*S. 1171, Z. 11 v. u.*). Nadeln. Schmelzp.: 114—115° (corr.) (Dixon, *Soc.* **75**, 384; Wheeler, Johnson, *Am.* **24**, 218).

b) ****aa-Aethylbenzoylharnstoff von Lössner*** (*S. 1171, Z. 3 v. u.*) *ist als solcher zu streichen; vgl. Dixon, Soc.* ***75***, *380.*

c) ***O-Aethyl-N-Benzoylpseudoharnstoff*** $C_6H_5.CO.NH.C(:NH).O.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den O,S-Diäthylester (Lössner, *J. pr.* [2] **10**, 251; D., *Soc.* **75**, 380) oder den O-Aethylester (Wh., J., *Am.* **24**, 205) der Benzoylthiocarbamidsäure (S. 743). — Rhomboëder (aus Alkohol von 40—45%). Schmelzp.: 74° bis 75°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Löst sich unzersetzt in kalter Kalilauge, zerfällt aber beim Kochen damit in CO_2, NH_3, Alkohol und Benzoësäure. — $C_{10}H_{12}O_2N_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: ca. 140°.

a-Isobutyl-b-Benzoylharnstoff $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_4H_9$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 115° (Wh., J., *Am.* **24**, 218).

*a,b-Phenylbenzoylharnstoff $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 1172*). *B.* Beim Eintröpfeln von Jod, in Xylol gelöst, in ein siedendes Gemisch aus Benzamidnatrium (S. 726—727) und Xylol (Blacher, *B.* **28**, 435). Aus dem Kaliumsalz des Benzbromamids (S. 727) beim Stehen in wässeriger Lösung (van Dam, Aberson, *R.* **19**, 330). Bei Einwirkung von alkoholischer Natriumäthylatlösung auf Benzbromamid (Swartz, *Am.* **19**, 299). Aus Benzbromamid und Benzamidnatrium in Alkohol oder Benzol, neben anderen Producten (Titherley, *Soc.* **79**, 398). Aus Phenylharnstoff (S. 183) und Benzoylchlorid in Pyridinlösung bei gelinder Wärme (Walther, Wlodkowski, *J. pr.* [2] **59**, 271). — Schmelzpunkt: 202—203° (Wheeler, Johnson, *Am.* **24**, 208).

a-m-Nitrophenyl-b-Benzoylharnstoff $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 231—232° (Wh., J., *Am.* **24**, 221). — Schwer löslich in Benzol und Alkohol.

a-p-Methoxyphenyl-b-Benzoylharnstoff $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.O.CH_3$. Prismen. Schmelzp.: 216—218° (Wh., J., *Am.* **24**, 211).

O-Aethyl-N-Phenyl-N-Benzoylpseudoharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.C(:N.C_6H_5).O.C_2H_5$. *B.* Aus Anilin und dem Benzoylthiocarbamidsäure-Diäthylester (S. 743) (Wh., J., *Am.* **24**, 219). — Oel.

Benzoyl-a,b-Diphenylharnstoff $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5)(C_7H_5O)$. *B.* Aus O-Aethyl-N,N-Diphenylpseudoharnstoff (S. 187—188) und Benzoylchlorid in Benzol gelöst (Dains, *Am. Soc.* **21**, 182). — Nadeln. Schmelzpunkt: 131°. Zerfällt bei weiterem Erhitzen in Benzanilid (S. 729) und Phenylisocyanat (S. 183).

*a-o-Tolyl-b-Benzoylharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_7H_7$ (*S. 1172, Z. 9 v. o.*). *B.* Aus o-Tolylharnstoff (S. 253) und Benzoylchlorid in Pyridinlösung in der Wärme (Walther, Wlodkowski, *J. pr.* [2] **59**, 274).

a-p-Tolyl-b-Benzoylharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus seinem O-Aethylderivat (s. u.) und wässeriger Salzsäure (Wheeler, Johnson, Privatmittheilung). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 222—223°.

O-Aethyl-N-p-Tolyl-N-Benzoylpseudoharnstoff $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.C(:N.C_7H_7).O.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylthiocarbamidsäureester (S. 743) und p-Toluidin (S. 262) (Wh., J., Privatmittheilung [Berichtigung von *Am.* **24**, 209]). — Prismen. Schmelzp: 75°.

a-Benzyl-b-Benzoylharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus seinem O-Aethyläther (s. u.) und Salzsäure (Wh., J., Privatmittheilung). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°.

O-Aethyl-N-Benzyl-N-Benzoylpseudoharnstoff $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.C(:N.CH_2.C_6H_5).O.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylthiocarbamidsäureester (S. 743) und Benzylamin (S. 286) (Wh., J., Privatmittheilung [Berichtigung von *Am.* **24**, 208]). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 89—90°.

a-m-Xylyl-b-Benzoylharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH^{(1)}C_6H_3(CH_3)_2^{(2,4)}$. Schmelzp.: 215—217° (Wh., J., *Am.* **24**, 210); 220—221° (W., Wl., *J. pr.* [2] **59**, 276).

a-Pseudocumyl-b-Benzoylharnstoff $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 207° (Wh., J., *Am.* **24**, 221).

α-Naphtylbenzoylharnstoff $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.C_{10}H_7$ oder $C_6H_5.CO.N(C_{10}H_7).CO.NH_2$. Wheeler, Johnson, *Am.* **24**, 211, erhielten aus Benzoylthiocarb-

amidsäure-O-Methylester (S. 743) und α-Naphtylamin (S. 329) einen Benzoylnaphtylharnstoff in Prismen vom Schmelzp.: 165—166°. YOUNG, CLARK, *Soc.* **71**, 1202, erhielten durch Benzoylchlorid aus α-Naphtylcarbamid (S. 334) (neben α-Benzoylnaphtalid [Hptw. Bd. II, S. 1167]) einen Benzoylnaphtylharnstoff in Nadeln vom Schmelzp.: 243—243,5°.

a-β-Naphtyl-b(?)-Benzoylharnstoff $C_{18}H_{14}O_2N_2$ = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.$C_{10}H_7$. *B.* Neben β-Benzoylnaphtylamin (S. 732) bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf β-Naphtylharnstoff (S. 338) (Y., C., *Soc.* **71**, 1203). — Schmelzp.: 219—220°. Unlöslich in warmem, 60 %igem Alkohol.

a-Formyl-b-Benzoylharnstoff $C_9H_8O_3N_2$ = C_7H_5O.NH.CO.NH.CHO. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von 5 g gepulvertem Phenylimidazolon (Hptw. Bd. IV, S. 915), suspendirt in ca. 50 ccm Eisessig, in 30 ccm Salpetersäure (D: 1,405) (RUPE, *B.* **28**, 255). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 161°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Zerfällt mit verdünnter Natronlauge oder mit Mineralsäuren in Benzoylharnstoff (S. 735) und Ameisensäure.

Benzoylallophansäureester C_6H_5.CO.NH.CO.NH.CO.O.C_2H_5 *s. Hptw. Bd. II, S. 1181 und Spl. Bd. II, S. 744.*

Benzoylbiuret $C_9H_9O_3N_3$ = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.CO.NH_2. *B.* Entsteht neben Cyanursäure (Spl. zu Bd. I, S. 719) bei 3-stdg. Erhitzen auf 130—135° von 2 g Biuret (Spl. Bd. I, S. 733) mit 2,3 ccm Benzoylchlorid (OSTROGOWITSCH, *A.* **291**, 379). Entsteht durch Umkrystallisiren aus Eisessig aus dem primären Einwirkungsproduct von Benzoylchlorid auf Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725) in Pyridinlösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 269). — Krystallpulver aus kochendem Wasser. Schmelzp.: 228—230° (unter Zersetzung) (O.); 215—216° (W., W.). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol u. s. w.

* **Dibenzoylharnstoff** $C_{15}H_{12}O_3N_2$ = CO(NH.CO.C_6H_5)$_2$ (*S. 1172*). *B.* Aus Guanidincarbonat (Hptw. Bd. I, S. 1162), Natronlauge und C_6H_5.COCl (W., W., *J. pr.* [2] **59**, 271). — Schmelzp.: 210°. Zerfällt bei 205—210° in CO_2, Benzonitril (S. 759) und Benzamid (S. 726) (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* **284**, 24).

Derivate der Benzoylthiocarbamidsäure C_6H_5.CO.NH.CS.OH *s. Hptw. Bd. II, S. 1181 und Spl. Bd. II, S. 743—744.*

a-Methyl-b-Benzoylthioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S$ = C_6H_5.CO.NH.CS.NH.CH_3. *B.* Aus Benzoylrhodanid (S. 725) und Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) (DIXON, *Soc.* **75**, 383). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151—152° (corr.). Sehr wenig löslich in heissem Wasser, mässig in kochendem Alkohol.

* **a-Aethyl-b-Benzoylthioharnstoff** $C_{10}H_{12}ON_2S$ = C_6H_5.CO.NH.CS.NH.C_2H_5 (*S. 1172*). Schmelzp.: 130—131° (corr.). Löslich in warmer, verdünnter Kalilauge (D.)

a,a-Diäthyl-b-Benzoylthioharnstoff $C_{12}H_{16}ON_2S$ = C_6H_5.CO.NH.CS.N(C_2H_5)$_2$. *B.* Beim Vermischen einer Lösung von Benzoylrhodanid (S. 725) in Benzol mit einer alkoholischen Lösung von Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) (D., *Soc.* **69**, 1603). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 100—101°. Leicht löslich in Aceton, fast in jedem Verhältniss löslich in kochendem Alkohol.

a,a-Diisobutyl-b-Benzoylthioharnstoff $C_{16}H_{24}ON_2S$ = C_6H_5.CO.NH.CS.N(C_4H_9)$_2$. *B.* Aus Benzoylthiocarbamidsäure-O-Aethylester (S. 743) und Diisobutylamin (Spl. Bd. I, S. 609) (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 206). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 130—132°.

Diphenyldibenzoylthioharnstoff $C_{27}H_{20}O_2N_2S$ = CS[N(C_6H_5)(C_7H_5O)]$_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 22 ccm Benzoylchlorid in die Lösung von 20 g Thiocarbanilid (S. 197, sub a) in 50 ccm Pyridin (DENINGER, *B.* **28**, 1322). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160,5°.

Benzoyl-Bis-p-Methoxyphenylguanidin (vgl. S. 406) $C_{22}H_{21}O_3N_3$ = CN_3H_2(CO.C_6H_5)(C_6H_4.O.CH_3)$_2$. Nadeln. Schmelzp.: 180,5° (RIEDEL, D.R.P. 68706; *Frdl.* **III**, 915).

Benzoyl-Bis-p-Aethoxyphenylguanidin (vgl. S. 406) $C_{24}H_{25}O_3N_3$ = CN_3H_2(CO.C_6H_5)(C_6H_4.O.C_2H_5)$_2$. Harte Krystalle. Schmelzp.: 184° (R., D.R.P. 66550; *Frdl.* **III**, 914).

Benzoylphenylcyanamid $C_{14}H_{10}ON_2$ = C_6H_5.N(C_7H_5O).CN. *B.* Beim Schütteln von Phenylcyanamid (S. 239), gelöst in Kalilauge, mit Benzoylchlorid (FROMM, *B.* **28**, 1306). Aus Phenylthiohydantoïnsäure (S. 203) mit Benzoylchlorid + NaOH (RIZZO, *G.* **28** II, 69). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 124° (R.); 118° (FR.).

*Benzoylirte Sulfonsäureamide (*S. 1174—1176*).

Benzoylbenzolsulfonisobutylamid (vgl. S. 70) $C_{17}H_{19}O_3NS$ = C_4H_9.N(CO.C_6H_5).SO_2.C_6H_5. Weisse Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Schmelzp.: 113—114° (SOLONINA, *Ж.* **29**, 407; *C.* **1897** II, 848).

Benzoylbenzolsulfonanilid $C_{19}H_{15}O_3NS$ = C_6H_5.N(CO.C_6H_5).SO_2.C_6H_5. *B.* Aus Benzolsulfanilid (S. 223) und Benzoylchlorid (S. 724) (S., *Ж.* **31**, 640; *C.* **1899** II, 868). — Monoklin. Schmelzp.: 112—113° (S.); 114—115° (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 763).

Giebt mit trockener Salzsäure bei 180° Benzoylchlorid, mit Benzoylchlorid bei längerem Erhitzen auf 180° Dibenzoylanilid (S. 735) (W., S., W.).

S. 1175, Z. 1 v. o. statt: „$C_{27}H_{18}Cl_3N_3S_2O_6$" lies: „$C_{27}H_{18}Cl_3N_3S_3O_6$".

Benzoylbenzolsulfonbenzylamid (vgl. Hptw. Bd. II, S. 531) $C_{20}H_{17}O_3NS = C_6H_5.CH_2.N(CO.C_6H_5).SO_2.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 70—71° (S., *Ж.* **29**, 409; *C.* **1897** II, 848).

Benzoylbenzolsulfon-α-Naphtalid (vgl. S. 336) $C_{23}H_{17}O_3NS = C_{10}H_7.N(CO.C_6H_5).SO_2.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 193—194° (Wh., Sm., W., *Am.* **19**, 764).

Benzoylbenzolsulfon-β-Naphtalid (vgl. S. 341) $C_{23}H_{17}O_3NS = C_{10}H_7.N(CO.C_6H_5).SO_2.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 161—162° (Wh., Sm., W., *Am.* **19**, 765).

***Benzoylderivate von Aminoalkoholen** (*S. 1176*).

μ-Phenyloxazolin $\begin{matrix}CH_2.O\\ \cdot\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1160 und Spl. Bd. II, S. 728.*

1,3,4-Xylenoxäthylbenzamid (vgl. S. 443) $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.O.C_6H_3(CH_3)_2$. Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 117—118° (Schrader, *B.* **29**, 2401).

N,O-Dibenzoyläthylolamin $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Aethylolamin (Spl. Bd. I, S. 644) und Benzoylchlorid (S. 724) in wässerig-alkalischer Lösung (Knorr, *B.* **30**, 914). — Blättchen. Schmelzp.: 76°.

Tribenzoyl-Diäthylolamin $C_{25}H_{23}O_5N = C_6H_5.CO.N(CH_2.CH_2.O.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylolamin (Spl. Bd. I, S. 646) und Benzoylchlorid in wässerig-alkalischer Lösung (K., *B.* **30**, 917). — Syrup.

Benzoylmorpholin $C_{11}H_{13}O_2N = O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}>N.CO.C_6H_5$. *B.* Aus der ätherischen Lösung von Morpholin (Spl. Bd. I, S. 647) mit Benzoylchlorid (Knorr, *A.* **301**, 7). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform. Schmelzp.: 74° bis 75° aus Aether.

Benzoylderivate von Derivaten des Aminoäthylmercaptans *s. Hptw. Bd. II, S. 1160, Z. 6 v. u. bis S. 1161, Z. 7 v. o.*

β-Methyl-μ-Phenyloxazolin $\begin{matrix}CH_3.CH.O\\ \cdot\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1161 und Spl. Bd. II, S. 728.*

Dibenzaminopropyldisulfid $C_6H_5.CO.NH.C_3H_6.S.S.C_3H_6.NH.CO.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1161.*

β-Aethyl-μ-Phenyloxazolin $\begin{matrix}C_2H_5.CH.O\\ \cdot\\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 229.*

γ-Methyl-μ-Phenylpentoxazolin $\begin{matrix}CH_3.CH\quad\quad O\\ \cdot\\ CH_2.CH_2.N\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$ *s. S. 728.*

δ-Phenoxybutylbenzamid (vgl. Hptw. Bd. II, S. 653) $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$. Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 72°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (Gabriel, Maass, *B.* **32**, 1268).

N,O-Dibenzoylderivat des 1-Aminobutanols(4) $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5.CO.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 58°. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton (Henry, *C.* **1900** II, 1008).

α,γ-Dimethyl-μ-Phenyloxazolin $\begin{matrix}CH_3.CH.O\\ \cdot\\ CH_3.CH.N\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$ *s. S. 728.*

Dibenzoyldiepihydrinamid (vgl. Spl. Bd. I, S. 652) $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_{10}O_2(NH.C_7H_5O)_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 229° (Stöhr, *J. pr.* [2] **55**, 92). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-Benzoylderivat des p-Aminobenzylalkohols $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2.OH$ *s. S. 646.*

Benzoyl-o-Aminobenzylmethylsulfid (vgl. S. 645) $C_{15}H_{15}ONS = C_7H_5O.NH.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118° (Gabriel, Stelzner, *B.* **29**, 164).

Dibenzoylderivat des Bis-p-Aminobenzylsulfids $(C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2)_2S$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1144, Z. 15—17 v. o. und Spl. Bd. II, S. 716, Z. 1—3 v. o.*

N-Benzoylderivat des 1-Phenyl-2-Aminopropanols(1) $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5.CH(OH).CH(NH.CO.C_6H_5).CH_3$. *B.* Beim Schütteln der Lösung von Benzoylaminoäthylphenylketon (Spl. zu Bd. III, S. 141) in verdünntem Alkohol mit Natriumamalgam (Behr-Bregowski, *B.* 30, 1524). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 136—138°. Sehr leicht löslich.

p-Benzaminobenzhydrol (vgl. S. 657) $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH(OH).C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 145° (Kippenberg, *B.* **30**, 1138).

Benzoyl-Diphenyloxäthylamin (vgl. S. 659—660) $C_{21}H_{19}O_2N = C_{14}H_{14}(CO.C_6H_5)ON$. Nadeln. Schmelzp.: 236—237° (SÖDERBAUM, *B.* **29**, 1215). Schwer löslich in Alkohol u. s. w., ausser in siedendem Aceton.

Dibenzoyldiphenyloxäthylamin $C_{28}H_{23}O_3N = C_{14}H_{13}(C_7H_5O)_2ON$. *B.* Entsteht neben Dibenzoyl-Isodiphenyloxäthylamin (s. u.), beim Auflösen von Diphenyloxäthylamin (S. 659) in siedendem Benzoylchlorid (S., *B.* **29**, 1215). — Mikroskopische Täfelchen. Schmelzp.: 254°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Dibenzoyl-Isodiphenyloxäthylamin $C_{28}H_{23}O_3N = C_{14}H_{13}(C_7H_5O)_2ON$. *B.* Beim Kochen von Isodiphenyloxäthylamin (S. 662) mit Benzoylchlorid (S., *B.* **29**, 1216). Siehe oben bei Dibenzoyldiphenyloxäthylamin (S.). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 186° bis 187°. Enthält Krystallbenzol. Leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in Aether.

***Benzoylderivate von Aminophenolen** (*S. 1176—1180*).

Benzoylaminophenol** $C_{13}H_{11}O_2N = HO.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 1176—1177*). a) ****Benzoyl-o-Aminophenol (*S. 1176—1177*). *Darst.* Aus o-Aminophenol (S. 385) (2 Mol.-Gew.) und Benzoylchlorid (S. 724) (1 Mol.-Gew.) in Aether (RANSOM, *Am.* **23**, 17).

***Benzenylaminophenol, μ-Phenylbenzoxazol** $C_{13}H_9ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{N}>C.C_6H_5$ (*S. 1176*). *B.* Aus dem Benzoat des o-Oxyphenylurethans (S. 717) oder aus dem Benzoylderivat des Carbonylaminophenols (s. u.) durch Erhitzen (R., *B.* **31**, 1063, 1065, 1268). Beim Erhitzen von o-Aminophenol (S. 385) mit Benzamid (S. 726), Benziminomethyläther (S. 759), Benzonitril (S. 759) u. s. w. (WHEELER, *Am.* **17**, 399). — Schmelzp.: 101—103°. Kp: oberhalb 360°. — $C_{13}H_9ON.HCl.AuCl_3$. Nadeln aus salzsäurehaltigem Alkohol.

***Benzoyl-o-Anisidin** $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 1176, Z. 22 v. u.*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 540.

N-Methyl-N-Benzoyl-o-Aminophenol $C_{14}H_{13}O_2N = HO.C_6H_4.N(CH_3).CO.C_6H_5$. *B.* 3,7 g Methylaminophenol (S. 386) und 2,1 g Benzoylchlorid werden in ätherischer Lösung vermischt (RANSOM, *Am.* **23**, 34). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 160—162°.

Anhydro-Benzaminophenyl-Aminoäthyläther $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N-C_2H_4}{NH.C_6H_4}>O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1160, Z. 16 v. u.*

N-Benzoylderivat des 2-Methylphenmorpholins (vgl. S. 387) $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\text{———}CH_2}{N(CO.C_6H_5).CH.CH_3}$. Krystalle. Schmelzp.: 126° (STÖRMER, BROCKERHOF, *B.* **30**, 1638).

***O,N-Dibenzoyl-o-Aminophenol** $C_{20}H_{15}O_3N = C_7H_5O_2.C_6H_4.NH.C_7H_5O$ (*S. 1176, Z. 18 v. u.*). *B.* Aus o-Aminophenol (S. 385) beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (HINSBERG, *A.* **254**, 256).

N-Phenyl-O,N-Dibenzoyl-o-Aminophenol $C_7H_5O.N(C_6H_5).C_6H_4O.C_7H_5O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1146, Z. 2 v. u.*

N-Methyl-N-Benzoyl-o-Aminophenyläthylcarbonat $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5.CO.N(CH_3).C_6H_4.O.CO.O.C_2H_5$. *B.* Aus N-Methyl-N-Benzoylaminophenol (s. o.) und Chlorkohlensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) in alkalischer Lösung (RANSOM, *Am.* **23**, 34). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoylderivat des Carbonylaminophenols $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{N.CO.C_6H_5}>CO$. *B.* Durch Erhitzen des Benzoats vom o-Oxyphenylurethan (S. 717) (R., *B.* **31**, 1063, 1065, 1268; *Am.* **23**, 20). Aus Carbonylaminophenol (S. 389) durch Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (R.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 173—174°. Zersetzt sich bei der Destillation in CO_2 und Benzenylaminophenol (s. o.).

N-Benzoylderivat des 2-Ketophenmorpholins (vgl. S. 391) $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.CH_2\text{———}}{N(CO.C_6H_5).CO}$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 93°. Kann aus Wasser umkrystallisirt werden (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 565).

***Benzenylaminothiophenol** $C_{13}H_9NS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{N}>C.C_6H_5$ (*S. 1176—1177*). *B.* Beim Erhitzen von Benzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 29) (BAYER & Co., D.R.P. 51172; *Frdl.* **II**, 301) oder von Benzylanilin (S. 289) mit Schwefel: {WALLACH, *A.* **259**, 301}; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 55222; *Frdl.* **II**, 302. — Ueber Dinitro- und Diaminoverbindungen des Benzenylaminothiophenols vgl. OEHLER, D.R.P. 50486; *Frdl.* **II**, 303; REMY, EHRHARDT & Co., D.R.P. 54921, 58641; *Frdl.* **II**, 305; **III**, 765.

***p-Nitrobenzenylaminothiophenol** $C_{13}H_8O_2N_2S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{N}>C.C_6H_4.NO_2$ (*S. 1177*).

Durch Reduction entsteht eine Aminoverbindung, welche zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden kann (R., E. & Co., D.R.P. 57557; *Frdl.* **III**, 750).

b) ***Benzoyl-m-Aminophenol*** $OH.C_6H_4.NH.C_7H_5O$ (*S. 1177*). *B.* Aus Benzoësäureanhydrid (S. 725) und m-Aminophenol (S. 393) in heissem Toluol, neben Benzoësäure (R. MEYER, SUNDMACHER, *B.* **32**, 2124).

c) ***Benzoyl-p-Aminophenol*** (*S. 1177*). ***Benzoyl-p-Anisidin** $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3.O.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 1177*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 540.

Benzoyl-p-Phenetidin (vgl. S. 397) $C_{15}H_{15}O_2N = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 173° (BISCHOFF, *B.* **31**, 3246).

***O,N-Dibenzoyl-p-Aminophenol** $C_{20}H_{15}O_3N = C_7H_5O_2.C_6H_4.NH.C_7H_5O$ (*S. 1177, Z. 25 v. u.*). *B.* Aus p-Aminophenol (S. 397) beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (HINSBERG, *A.* **254**, 256). — Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 233—234° (BÖRNSTEIN, *B.* **29**, 1484). Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

p-Benzaminophenyl-Aethylcarbonat $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.O.CO.O.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 183—184°. Schwer löslich (MERCK, D.R.P. 85803; *Frdl.* **IV**, 1164).

Bis-p-Benzaminophenylcarbonat $C_{27}H_{20}O_5N_2 = CO(O.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5)_2$. Mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: oberhalb 220° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether (M., D.R.P. 85803; *Frdl.* **IV**, 1163).

N-Benzoyl-p-Oxyphenylcarbamidsäuremethylester $C_{15}H_{13}O_4N = HO.C_6H_4.N(CO.C_6H_5).CO.O.CH_3$. Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: ca. 91—92° (M., D.R.P. 73285; *Frdl.* **III**, 920).

N-Benzoyl-p-Oxyphenylcarbamidsäurepropylester $C_{17}H_{17}O_4N = HO.C_6H_4.N(CO.C_6H_5).CO.O.C_3H_7$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 133—144° (M., D.R.P. 73285).

N-Benzoyl-p-Methoxyphenylcarbamidsäurepropylester $C_{18}H_{19}O_4N = CH_3.O.C_6H_4.N(CO.C_6H_5).CO.O.C_3H_7$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: ca. 78—80° (M.).

N-Benzoyl-p-Butoxyphenylcarbamidsäureisoamylester $C_{23}H_{29}O_4N = C_4H_9.O.C_6H_4.N(CO.C_6H_5).CO.O.C_5H_{11}$. Nädelchen. Schmelzp.: ca 86—88° (M., D.R.P. 73285).

p-Benzaminophenoxyessigsäure $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. Nädelchen. Schmelzp.: 194—195° (KYM, *J. pr.* [2] **55**, 121).

Benzenylderivat des 2,4-Diaminophenols $C_{13}H_{10}ON_2 = H_2N.C_6H_3{<}^{O}_{N}{>}C.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von Benzoësäure-2,4-Dinitrophenylester (S. 717) mit $SnCl_2$ + HCl (KYM, *B.* **32**, 1427). — Hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 151—152°. Das Chlorhydrat ist sehr wenig löslich.

Acetylderivat $C_{15}H_{12}O_2N_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_3{<}^{O}_{N}{>}C.C_6H_5$. Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 181—182° (K., *B.* **32**, 1428).

Benzenylderivat des 2,4-Diaminothiophenols $C_{13}H_{10}N_2S = NH_2.C_6H_3{<}^{S}_{N}{>}C.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von Thiobenzoësäure-2,4-Dinitrophenylester (Hptw. Bd. II, S. 1290, Z. 2 v. u.) mit salzsaurem Zinnchlorür in Gegenwart von granulirtem Zink; daneben entstehen grünliche Nadeln vom Schmelzp.: 216—217°, welche durch Kochen mit Sn + conc. Schwefelsäure in Benzenyl-Diaminothiophenol übergehen (K., *B.* **32**, 3534). — Gelblichgrüne Blättchen aus wässerigem Aceton oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 201—202°. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Chloroform, schwerer in Aether. Die Lösungen fluoresciren gelblich-grün.

Acetylderivat $C_{15}H_{12}ON_2S = CH_3.CO.NH.C_6H_3{<}^{S}_{N}{>}C.C_6H_5$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 192—193°. Die alkoholische und ätherische Lösung fluoresciren schwach violett (K., *B.* **32**, 3535).

Benzenylderivat des 2,4,6-Triaminophenols $C_{13}H_{11}ON_3 = (NH_2)_2C_6H_2{<}^{O}_{N}{>}C.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von Benzoësäure-2,4,6-Trinitrophenylester (S. 717) oder vom Benzenylderivat des 4,6-Dinitro-2-Aminophenols (S. 741) mit $SnCl_2$, Sn und Salzsäure in der Kälte (Ausbeute gering) (K., *B.* **32**, 1429, 1431). — Gelblich-grüne Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 203—204°.

4,6-Diacetylderivat $C_{17}H_{15}O_3N_3 = (CH_3.CO.NH)_2C_6H_2{<}^{O}_{N}{>}C.C_6H_5$. Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 277—278° (K., *B.* **32**, 1429, 1431).

S. 1178, Z. 27 v. u. statt: „$C_7H_5O_2.C_6H_2(OH.C_7H_5O)_3$“ lies: „$C_7H_5O_2.C_6H_2(NH.C_7H_5O)_3$“.

3-Benzamino-4-Chlorphenol $C_{13}H_{10}O_2NCl = OH.C_6H_3Cl.NH.C_7H_5O$. *B.* Aus 4-Chlor-3-Aminophenol — erhalten durch Reduction von 4-Chlor-3-Nitrophenol (S. 383) —

und Benzoylchlorid (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1323). — Nadeln oder Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 191—192°.

*S. 1178, Z. 8 v. u. statt: „**4-Nitro-2-Aminophenols**“ lies: „**4,6-Dinitro-2-Aminophenols**“.*

***Benzenylderivat des 4,6-Dinitro-2-Aminophenols** $C_{13}H_7O_5N_3$ = $(NO_2)_2C_6H_2<\substack{O\\N}>C.C_6H_5$ (*S. 1179, Z. 6 v. o.*). *B.* Durch Kochen von Benzoylpikraminsäure (Hptw. Bd. II, S. 1178, Z. 9 v. u.) mit Essigsäureanhydrid (K., *B.* **32**, 1430). Aus Pikraminsäure (S. 421) und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (K.). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 224—225°.

Benzoylleukomethylenblau $C_{23}H_{23}ON_3S = C_{16}H_{18}N_3S(CO.C_6H_5)$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 9 Thln. Chlorzink-Doppelsalz des Leukomethylenblaus (S. 477) mit 5 Thln. Benzoylchlorid und 15 Thln. Pyridin (COHN, *B.* **33**, 1567; D.R.P. 113721; *C.* **1900** II, 883). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 185—187°. Stark elektrisch. $FeCl_3$ färbt die Verbindung erst grün, dann blau und scheidet schliesslich Methylenblau ab. — Pikrat. Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in Alkohol.

o-Oxybenzylbenzamid, 1¹-Benzaminokresol(2) $C_{14}H_{13}O_2N = OH.C_6H_4.CH_2.NH.OC.C_6H_5$. *B.* Beim Aufkochen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Benzoylphendihydrotriazin (Hptw. Bd. IV, S. 631) (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 283). — Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 139—140°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3-Benzaminokresol(4) $C_{14}H_{13}O_2N = (CH_3)^1C_6H_3(NH.CO.C_6H_5)^3(OH)^4$. *B.* Durch Lösen der O,N-Dibenzoylverbindung (s. u.) in verdünnter Natronlauge (AUWERS, CZERNY, *B.* **31**, 2695). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 191°. Geht bei kurzem Kochen in Benzenylaminokresol (s. u.) über.

Benzenyl-3-Aminokresol(4) $C_{14}H_{11}ON = (CH_3)^1C_6H_3<\substack{O^4\\N^3}>C.C_6H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-5-Methylbenzophenonoxim (Spl. zu Bd. III, S. 212) durch Destillation, sowie bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel, neben 4-Oxy-m-Toluylsäureanilid und anderen Producten (A., Cz., *B.* **31**, 2694). Durch kurzes Kochen von Mono- (s. o.) oder Dibenzoyl-3-Aminokresol(4) (s. u.) (A., Cz.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich.

O,N-Dibenzoyl-3-Aminokresol(4) $C_{21}H_{17}O_3N = (CH_3)^1C_6H_3(NH.CO.C_6H_5)^3(O.CO.C_6H_5)^4$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Aminokresol(4) (S. 437) mit der dreifachen Menge Benzoylchlorid (A., Cz., *B.* **31**, 2695). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 190—191°. Geht beim Kochen in Benzenyl-3-Aminokresol(4) (s. o.) über.

Benzenyl-4-Amino-1,3-Xylylmercaptan $(CH_3)_2C_6H_2<\substack{S\\N}>C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1294.*

6-Benzaminothymol $C_{17}H_{19}O_2N = HO.C_{10}H_{12}.NH.C_7H_5O$. *B.* Bei kurzem Erwärmen auf 75° von 6-Aminothymol (S. 465), gelöst in Benzol, mit Benzoësäureanhydrid (S. 725) (PLANCHER, *G.* **25** II, 389). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 178—179°.

O,N-Dibenzoylderivat des 6-Aminothymols $C_{24}H_{23}O_3N = C_7H_5O_2.C_{10}H_{12}.NH.C_7H_5O$. *B.* Aus 6-Aminothymol und 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei 165° (P.). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 166—167°.

1-Benzoylnaphtalanmorpholin (vgl. S. 501) $C_{19}H_{19}O_2N = C_6H_4<\substack{CH_2.CH\\ \vdots \\ CH_2.CH}$ $\substack{N(C_7H_5O).CH_2\\ \vdots \\ O\text{———}CH_2}$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 194° (KNORR, *A.* **307**, 177).

4-Benzaminonaphtol(1) $C_{17}H_{13}O_2N = HO.C_{10}H_6.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 30 g salzsaurem 4-Aminonaphtol(1) (S. 507) mit 15 g Natriumacetat, 30 g Benzoësäureanhydrid (S. 725) und 100 g Eisessig (WITT, DEDICHEN, *B.* **29**, 2954). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 228—229°.

S. 1180, Z. 3 v. o. statt: „150°“ lies: „120°“.

N-Benzoylderivat des 2-Methylnaphtomorpholins (vgl. S. 525) $C_{20}H_{17}O_2N$ = $C_{10}H_6<\substack{O^2\text{————}CH_2\\ \vdots \\ N^1(CO.C_6H_5).CH.CH_3}$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 183,5°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether (STÖRMER, FRANKE, *B.* **31**, 760).

***Benzenylaminothionaphtol** $C_{17}H_{11}NS = C_{10}H_6<\substack{S\\N}>C.C_6H_5$ (*S. 1180*). b) ****β*-Derivat** (*S. 1180*). *B.* Beim Erhitzen von Benzyl-*β*-naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 602 bis 603) mit Schwefel (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 55878; *Frdl.* **II**, 303).

4′,6-Bisbenzamino-3-Aethoxybiphenyl $C_{28}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.C_6H_3(O.C_2H_5).NH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln einer mit (80 ccm) 10%iger Natronlauge ver-

setzten Lösung von (1 g) Aethoxydiphenylin (S. 537) in Salzsäure mit 10 ccm Benzoylchlorid unter Kühlung (JACOBSON, TIGGES, *A.* **303**, 352). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 221°.

O,N,N-Tribenzoylderivat des 4',6-Diamino-3-Oxybiphenyls $C_{33}H_{24}O_4N_2$ = $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.C_6H_3(O.CO.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von Diaminooxybiphenyl (1 g) (S. 537) in 10%iger Natronlauge (120 ccm) mit 10 ccm Benzoylchlorid unter Kühlung (J., T., *A.* **303**, 347). — Mikroskopische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol.

N-Benzoylderivat des 7-Amino-2-Oxydiphenylmethans $C_{20}H_{17}O_2N = OH.C_6H_4.CH(NH.C_7H_5O).C_6H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen des Dibenzoylderivats (s. u.) mit Natronlauge + wenig Alkohol (COHN, *M.* **15**, 664). — Kryställchen aus Eisessig. Schmelzp.: 208°. Sehr wenig löslich in verdünntem Alkohol und Eisessig.

O,N-Dibenzoylderivat des 7-Amino-2-Oxydiphenylmethans $C_{27}H_{21}O_3N = C_7H_5O_2.C_6H_4.CH(NH.C_7H_5O).C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Aminooxydiphenylmethans (S. 539) mit Benzoylchlorid (C., *M.* **15**, 663; **16**, 269). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 176°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

4-Benzaminobrenzkatechindimethyläther (vgl. S. 560) $C_{15}H_{15}O_3N = (CH_3O)_2C_6H_3.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 177° (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 649).

Benzenyl-4-Aminoresorcin $C_{13}H_9O_2N = HO.C_6H_3<^{O}_{N}>C.C_6H_5$. *B.* Man reducirt 4-Nitrosoresorcin (Hptw. Bd. II, S. 923) mit Zinnchlorür, kocht die nach dem Entzinnen aus der Flüssigkeit erhaltenen Rückstände mit Benzoylchlorid und verseift das entstandene Benzoylderivat mit alkoholischer Kalilauge (HENRICH, *M.* **19**, 497). — Farblose Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 216—217°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn, leicht in Eisessig und Aceton. Die alkalische Lösung zeigt Fluorescenz.

4-Benzaminoorcinmethyläther $C_{15}H_{15}O_3N = (OH)(CH_3.O).C_6H_2(CH_3)^1.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus 4-Aminoorcin-Monomethyläther (1 Mol.-Gew.) (S. 583) mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid + überschüssiger, 10%iger Natronlauge (H., *M.* **22**, 247). — Nadeln. Schmelzp.: 216—218°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Benzenyl-4-Aminoorcin $C_{14}H_{11}O_2N = HO.C_6H_2(CH_3)^1<^{O}_{N}>C.C_6H_5$. *B.* Beim Verseifen des Benzoats (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (H., *B.* **30**, 1105). Tribenzoylaminoorcin (s. u.) wird destillirt, worauf man mit Kalilauge verseift (H., *M.* **19**, 496). — Rechteckige Blättchen aus Benzol oder Eisessig. Schmelzp.: 241—242°. Leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol, Benzol und Aether, ziemlich in Eisessig, unlöslich in Soda. Die goldgelbe, alkalische Lösung fluorescirt hellblaugrün. Salzsäure spaltet bei 180° in Benzoësäure und Aminoorcin (S. 582—583).

Methyläther $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3.O.C_6H_2(CH_3)<^{O}_{N}>C.C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzoylaminoorcinmethyläther (s. o.) durch mehrstündiges Erhitzen auf 230° (H., *M.*, **22**, 248). Aus Benzenyl-4-Aminoorcin (s. o.) durch $CH_3J + CH_3.ONa$ (H.). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 96—97,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetat $C_{16}H_{13}O_3N = C_{14}H_{10}NO_2(CO.CH_3)$. *B.* Beim Kochen von Benzenyl-4-Aminoorcin mit Essigsäureanhydrid (H., *B.* **30**, 1106). — Nädelchen aus Eisessig oder Petroleumäther. Schmelzp.: 113—114°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol.

Benzoat $C_{21}H_{15}O_3N = C_{14}H_{10}NO_2(CO.C_6H_5)$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem Aminoorcin (S. 582—583) mit Benzoylchlorid (H., *B.* **30**, 1104). Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Essigester, schwer in kaltem Alkohol, Eisessig und Petroleumäther.

O,O,N-Tribenzoyl-2-Aminoorcin $C_{28}H_{21}O_5N = (CH_3)^1C_6H_2(NH.C_7H_5O)^2(O.C_7H_5O)_2^{3,5}$. *B.* Aus salzsaurem Aminoorcin (S. 582—583) und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (H., *M.* **19**, 495). — Weisse Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 165—166°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Aether. Durch Destillation und darauffolgende Verseifung entsteht Benzenylaminoorcin (s. o.).

Benzenyl-4-Amino-2,6-Dinitroorcin $C_{14}H_9O_6N_3 = HO.C_6(NO_2)_2(CH_3)^1<^{O}_{N}>C.C_6H_5$. *B.* 2 g Benzenylaminoorcin (s. o.) werden in 20 g conc. Salpetersäure eingetragen (H., *M.* **19**, 499). — Gelbe, rhomboëdrische Krystalle aus Alkohol oder Chloroform. Schmelzp.: 188—189° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, ziemlich in Benzol und Chloroform.

3,3'-Dimethoxy-4,4'-Bisbenzaminobiphenyl $C_{28}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(O.CH_3).C_6H_3(O.CH_3).NH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Dianisidin (S. 601) beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 215). — Prismen aus Eisessig. Schmelz-

punkt: 236°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und Aether.

*Benzoylderivate von Aminosäuren (*S. 1180—1193*). Die Benzoylirung der Aminosäuren gelingt sehr glatt durch Behandlung mit Benzoylchlorid (S. 724) in wässeriger Lösung bei Gegenwart von viel Natriumbicarbonat (E. Fischer, *B.* **32**, 2453).

***Benzoylcarbamidsäureäthylester, Benzoylaminoameisensäureäthylester, Benzoylurethan** $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5.CO.NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1181*). *B.* Entsteht neben Benzoylallophansäureester (S. 744) bei 10—12-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Urethan mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Pyridin (v. Pechmann, Vanino, *B.* **28**, 2383). Man schüttelt das Product mit überschüssiger Natronlauge und Aether aus, fällt die alkalische Lösung mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus heissem Alkohol um. Beim Abkühlen scheidet sich fast reiner Benzoylallophansäureester aus. — Aus Carbäthoxyl-Benziminomethyläther (S. 760) durch verdünnte Salzsäure (Wheeler, Walden, Metcalf, *Am.* **20**, 70). — Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 110—111° (W., W., M.). Zerfällt beim Erhitzen theilweise in Benzonitril (S. 759), CO_2 und Alkohol.

***Benzoylthiocarbamidsäure** $C_8H_7O_2NS = C_6H_5.CO.NH.CO.SH$ bezw. $C_6H_5.CO.NH.CS.OH$ bezw. $C_6H_5.CO.N:C(OH)(SH)$ (*S. 1181*). *Die im Hptw. aufgeführten Methyl-, Aethyl-, Isoamyl- und Phenyl-Ester sind zu formuliren*: $C_6H_5.CO.NH.CS.OR$ *oder* $C_6H_5.CO.N:C(SH)(OR)$, vgl. Dixon, *Soc.* **75**, 375.

***O-Methylester** $C_9H_9O_2NS = C_6H_5.CO.NH.CS.O.CH_3$ bezw. $C_6H_5.CO.N:C(SH).O.CH_3$ (*S. 1181, Z. 23 v. o.*). Lagert sich mit Methyljodid bei 90° in den S-Methylester (s. u.) um (Wheeler, Johnson, *Am.* **24**, 201).

S-Methylester $C_9H_9O_2NS = C_6H_5.CO.NH.CO.S.CH_3$ bezw. $C_6H_5.CO.N:C(OH).S.CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen des O-Methylesters (s. o.) mit Methyljodid auf 90° (Wh., J., *Am.* **24**, 201). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 152—153°.

O,S-Dimethylester $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5.CO.N:C(O.CH_3)(S.CH_3)$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. u.) (Wh., J., *Am.* **24**, 214). — Oel.

***O-Aethylester** $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5.CO.NH.CS.O.C_2H_5$ (*S. 1181, Z. 28 v. u.*). Lagert sich mit Methyljodid nicht um (Wh., J., *Am.* **24**, 202). Alkoholisches Ammoniak erzeugt O-Aethyl-N-Benzoylpseudoharnstoff (S. 736), Diisobutylamin: aa-Diisobutyl-b-Benzoylthioharnstoff (S. 737), Anilin: ab-Phenylbenzoylharnstoff (S. 736); bei diesen Reactionen scheinen zunächst Additionsproducte $C_6H_5.CO.NH.C(SH)(O.C_2H_5).NRR^1$ gebildet zu werden. Mit Phenylhydrazin entsteht der Aethyläther des 2,3-Diphenyl-5-Oxytriazols (Hptw. Bd. IV, S. 1157).

S-Aethylester $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5.CO.NH.CO.S.C_2H_5$. *B.* Aus dem O-Methyl-S-Aethylester (s. u.) durch Behandlung mit HCl in Benzol (Wh., J., *Am.* **24**, 214). — Prismen. Schmelzp.: 105—107°. Löslich in Alkali.

***O,S-Diäthylester** $C_{12}H_{15}O_2NS = C_6H_5.CO.N:C(O.C_2H_5)(S.C_2H_5)$ (*Die im Hptw. Bd. II, S. 1181, Z. 12 v. u. als Aethylbenzoylthiocarbamidsäureäthylester aufgeführte Verbindung*). *B.* Aus dem Kaliumsalz des O-Aethylesters (s. o.) mit Aethyljodid bei 12-stdg. Stehen in Alkohol (Wh., J., *Am.* **24**, 213). — Oel. Kp_{19}: 209—212°. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht O-Aethyl-N-Benzoylpseudoharnstoff (S. 736) (Dixon, *Soc.* **75**, 375), durch Einwirkung von Anilin O-Aethyl-N-Phenyl-N-Benzoylpseudoharnstoff (S. 736) (Wh., J.).

O-Methyl-S-Aethylester $C_{11}H_{13}O_2NS = C_6H_5.CO.N:C(O.CH_3)(S.C_2H_5)$. Oel (Wh., J., *Am.* **24**, 214). Giebt mit Salzsäure in Benzol den S-Aethylester (s. o.).

S-Isopropylester $C_{11}H_{13}O_2NS = C_6H_5.CO.NH.CO.S.C_3H_7$. *B.* Aus dem O-Methyl-S-Isopropylester (s. u.) und HCl (Wh., J., *Am.* **24**, 215). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 136—137°.

O-Methyl-S-Isopropylester $C_{12}H_{15}O_2NS = C_6H_5.CO.N:C(O.CH_3)(S.C_3H_7)$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des O-Methylesters (s. o.) mit Isopropyljodid (Wh., J., *Am.* **24**, 215). — Oel. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht O-Methyl-N-Benzoylharnstoff (S. 735—736).

S-Isobutylester $C_{12}H_{15}O_2NS = C_6H_5.CO.NH.CO.S.C_4H_9$. Platten aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 115—117° (Wh., J., *Am.* **24**, 216). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol.

O-Isoamylester $C_{13}H_{17}O_2NS = C_6H_5.CO.NH.CS.O.C_5H_{11}$ *ist die im Hptw. Bd. II, S. 1181, Z. 19 v. u. aufgeführte Verbindung.*

O-Methyl-S-Isoamylester $C_{14}H_{19}O_2NS = C_6H_5.CO.N:C(O.CH_3)(S.C_5H_{11})$. Oel (Wh., J., *Am.* **24**, 216). Liefert mit HCl den O-Methylester (s. o.).

O-Phenylester $C_{14}H_{11}O_2NS = C_6H_5.CO.NH.CS.O.C_6H_5$ *ist die im Hptw. Bd. II, S. 1181, Z. 16 v. u. aufgeführte Verbindung.*

N-Phenyl-N-Benzoylthiocarbamidsäure-S-Methylester $C_{15}H_{13}O_2NS = (C_6H_5.CO)(C_6H_5)N.CO.S.CH_3$. *B.* Aus dem O,S-Dimethylester (s. o.) und Benzoylchlorid bei 150° (Wh., Dustin, *Am.* **24**, 436). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 93°.

Benzoylcarbamidthiolglykolsäure $C_{10}H_9O_4NS = C_6H_5.CO.NH.CO.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus molekularen Mengen Benzoylthiocarbamidsäure-O-Methylester (S. 743) und Chloressigsäure bei 100° (8 Stunden) (WH., J., *Am.* **24**, 202). — Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 169—170°. Giebt mit Ammoniak in alkoholischer Lösung Benzoylharnstoff (S. 735).

* **Benzoylallophansäureäthylester** $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5.CO.NH.CO.NH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1181*). *B.* Entsteht neben Benzoylurethan (S. 743) bei 10—12-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Urethan mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Pyridin (v. PECHMANN, VANINO, *B.* **28**, 2384). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen auf 200—205° in Benzonitril (S. 759) und eine Verbindung vom Schmelzp.: 223°.

N,N-Dibenzoylthiocarbamidsäure-O-Methylester $C_{16}H_{13}O_3NS = (C_6H_5.CO)_2N.CS.O.CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzoylthiocarbamidsäure-O-Methylesters (S. 743) und Benzoësäureanhydrid (S. 725) beim Kochen in Benzol (6 Stunden) (WH., JOHNSON, *Am.* **24**, 203). — Farblose Platten aus Petroleumäther. Schmelzp.: 81—82°.

* **Hippursäure, Benzoylaminoessigsäure** $C_9H_9O_3N = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1182—1184*). *V.* Einfluss der resorbirten Pentosen auf die Hippursäureausscheidung beim Pflanzenfresser: PFEIFFER, EBER, GÖTZE, MÜLLER, *L. V. St.* **49**, 97). Durchschnittliche Absonderung im Harn des Menschen innerhalb 24 Stunden pro Kilogramm Körpergewicht: 0,010 g (PLATT, *C.* **1897** II, 75). — *B.* Der Aethylester entsteht durch Einwirkung von Bromessigester auf Benzamidnatrium (S. 726—727) in Benzol (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 397) 1 L der gesättigten wässerigen Lösung der Säure enthält bei 20,1° 0,0182 Grammmoleküle. 1 L der gesättigten wässerigen Lösung des Kaliumsalzes enthält bei 20,1° 3,56 Grammmoleküle (HOITSEMA, *Ph. Ch.* **28**, 317). Molekulare Verbrennungswärme: 1012,6 g für constanten Druck (STOHMANN, *J. pr.* [2] **53**, 348). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verdünnter Schwefelsäure Harnstoff (JOLLES, *B.* **33**, 2834; *C.* **1900** II, 1264). Beim 2-stdg. Erhitzen mit Normalkali (3 Mol.-Gew.) auf 100° werden etwa 50% der Säure gespalten (E. FISCHER, *B.* **31**, 3276). Giebt mit optisch-activen Basen krystallisirte Salze (Brucinsalz: Sechsseitige Blätter aus Wasser. — Chininsalz: Kugelige Krystallaggregate); doch zeigte die aus diesen Salzen regenerirte Säure den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials und war optisch inactiv (E. F., *B.* **32**, 2470).

Nachweis: Durch Condensation mit Benzaldehyd: SPIRO, *H.* **28**, 177. — Quantitative Bestimmung: WIENER, *A. Pth.* **40**, 314. Quantitative Bestimmung im Harn: BLUMENTHAL, *C.* **1900** II, 447.

*S. 1182, Z. 29 v. u. statt: „J. **1876**, 66" lies: „J. **1877**, 975".*

***Aethylester** $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1184*). *B.* Siehe oben die Säure. — *Darst.* Bei vorsichtigem Erhitzen unter Umrühren von 1 Mol.-Gew. Benzoësäureanhydrid (S. 725) mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Glycinester und 1 Mol.-Gew. entwässerter Soda (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 436). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Glycinester mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. entwässerter Soda (R.). — {Beim Erhitzen mit 2 Mol. PCl_5} und Zerlegen des Products mit Wasser {entsteht} Oxyhippursäureäthylester (S. 748) und dann {Hippuroflavin} (s. u.). Beim Kochen mit 5 Thln. $POCl_3$ und darauffolgendes Eingiessen in Wasser entsteht eine kleine Menge des Anhydrids $C_{11}H_{11}O_2N$ (Nadeln, Schmelzp.: 58°) (WEISS, *H.* **20**, 416).

*S. 1184, Z. 27 v. o. statt: „B. **26**, 1700" lies: „H. **20**, 412".*

* **Anhydrid des Hippursäurephenylesters** $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_5.CO.N\!<\!\begin{matrix}CH\\ \vdots\\ C.O.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 1184, Z. 30 v. o.*). *B.* {Beim Kochen von Hippursäurephenylester mit $POCl_3$} bis zu eintretender Bräunung. Man giesst in Wasser.

* **Hippurylglykolsäureäthylester** $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1184*). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter gelindem Erwärmen von 3,92 g Hippursäure in 2,5 g Diazoessigester (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 358). Man erwärmt schliesslich bis zur Lösung und schüttelt mit Aether aus. — Wird von Natriumäthylat, wie auch von conc. Salzsäure unter Abspaltung von Hippursäureester zersetzt. Mit Hydrazinhydrat entstehen Hippurylhydrazin (Hptw. Bd. II, S. 1308) und Glykolsäurehydrazid.

* **Hippuroflavin** $C_{18}H_{10}O_4N_2 = \begin{matrix}C_6H_5.CO.N.C.CO\\ \vdots\ \ \vdots\\ OC.C.N.CO.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 1185*). Zur Constitution vgl.: ERLENMEYER jun., *A.* **307**, 76; RÜGHEIMER, *A.* **312**, 81. — *B.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Hippursäureäthylester (s. o.) mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. PCl_5 bis zum Kochen, kocht einige Zeit und erhitzt dann 8 Stunden im Rohre auf 140° (R., {*B.* **21**, 3321}; *A.* **287**, 68). — Zersetzt sich theilweise gegen 300° unter Sublimation, ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Benzaldehyd. Beim Erhitzen mit absoluter, alkoholischer Ammoniaklösung entsteht Dihydrohippuroflavindiamid (s. u.). Beim Kochen mit

Anilin entsteht erst Dihydrohippuroflavindianilid und dann Hippuroflavinanilid und Hippuroflavindianilid (s. u). Mit o- und p-Toluidin entsteht Dihydrohippuroflavindi-o(p)-toluid (S. 746).

*Verbindung mit Phenol, Hippuroflavindiphenol $C_{18}H_{10}O_4N_2.2C_6H_5.OH$ (*S. 1185*). *B.* Beim Erwärmen von Hippuroflavin mit überschüssigem Phenol (R., *A.* **287**, 72). — Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Zersetzt sich schon beim Liegen in die Componenten.

***Verbindungen mit Anilin und o-Toluidin** (*S. 1185*) *s. u. Dihydrohippuroflavin-Dianilid und Di-o-toluid.*

Dihydrohippuroflavindiamid, Diaminodioxydibenzoyl-N,N-Dihydropyrazin $C_{18}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5.CO.N{<}\begin{smallmatrix}C(OH):C(NH_2)\\C(NH_2):C(OH)\end{smallmatrix}{>}N.CO.C_6H_5$. *B.* Man lässt gepulvertes Hippuroflavin mit absolutem, alkoholischem Ammoniak 24 Stunden im Rohre stehen, erhitzt dann 3 Stunden auf 100° und erhitzt schliesslich das abfiltrirte und mit Alkohol gewaschene Product nochmals mit absolut-alkoholischem Ammoniak auf 100° (RÜGHEIMER, *A.* **287**, 92). — Schmelzp.: gegen 240° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und kalten, verdünnten Mineralsäuren, löslich in alkoholischer Kalilauge. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Hippuroflavindiamid (s. u.).

Hippuroflavindiamid $C_{18}H_{14}O_4N_4 = \begin{smallmatrix}C_6H_5.CO.N.C(NH_2).CO\\OC.C(NH_2).N.CO.C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen auf 105° von Dihydrohippuroflavindiamid mit alkoholischem Ammoniak (R., *A.* **287**, 94). Man extrahirt das Product mit heissem Alkohol. — Warzen aus Alkohol. Schmelzp.: 237—238° unter Färbung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, spielend in sehr verdünnter Natronlauge, unlöslich in kalter, verdünnter Salzsäure.

***Dihydrohippuroflavindianilid, Dianilinodioxydibenzoyl-N,N-dihydropyrazin** $C_{30}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5.CO.N{<}\begin{smallmatrix}C(OH):C(NH.C_6H_5)\\C(NH.C_6H_5):C(OH)\end{smallmatrix}{>}N.CO.C_6H_5$ (*S. 1185, Z. 24 v. o.*). *B.* {Bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade von Hippuroflavin mit} 15—20 Thl. {Eisessig und} überschüssigem {Anilin (R., K., *B.* **26**, 2324}; *A.* **287**, 73). Man wäscht mit Eisessig. — Schmelzp.: 158—160° unter Zersetzung. Löslich in alkoholischer Kalilauge. Wird durch Wasser wieder gefällt. {Zerfällt} beim Erhitzen, {beim Kochen mit Anilin oder mit gelinden Oxydationsmitteln} in Hippuroflavinanilid und Hippuroflavindianilid (s. u.).

***Hippuroflavinanilid** $C_{24}H_{17}O_4N_3 = \begin{smallmatrix}C_6H_5.CO.N.CH\text{———}CO\\OC.C(NH.C_6H_5).N.CO.C_6H_5\end{smallmatrix}$ (*S. 1185, Z. 31 v. o.*). *B.* {Entsteht neben} Hippuroflavindianilid (s. u.) {beim Kochen von Hippuroflavin mit Anilin (R., K., *B.* **26**, 2323}; R., *A.* **287**, 82). Man kocht das Product mit Alkohol aus und fällt die alkoholische Lösung durch Wasser. — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Benzol und Alkohol.

***Hippuroflavindianilid** $C_{30}H_{22}O_4N_4 = \begin{smallmatrix}C_6H_5.CO.N—C(NH.C_6H_5).CO\\CO.C(NH.C_6H_5).N.CO.C_6H_5\end{smallmatrix}$ (*S. 1185, Z. 14 v. u.*). *B.* Entsteht neben Hippuroflavinanilid (s. o.) {beim Kochen von} 5 g {Hippuroflavin mit} 20 g {Anilin} bis zur Lösung, wie auch beim Erhitzen von Dihydrohippuroflavindianilid (s. o.) für sich oder besser beim Kochen mit Nitrobenzol (R., *A.* **287**, 75). Man wäscht das Product mit verdünnter Salzsäure und kocht mit Alkohol aus, wobei das Dianilid zurückbleibt. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 235°. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Dianilinodibenzaminobernsteinsäure (S. 749). Beim Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge entstehen Dianilinodibenzaminobernsteinsäure und deren Amidanhydrid: die Säure $C_{30}H_{24}O_5N_4$ (S. 746).

Dihydrohippuroflavinbismethylanilid $C_{32}H_{28}O_4N_4 = C_6H_5.CO.N{<}\begin{smallmatrix}C(OH):C[N(CH_3).C_6H_5]\\C[N(CH_3).C_6H_5]:C(OH)\end{smallmatrix}{>}N.CO.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von gepulvertem Hippuroflavin mit Methylanilin und Eisessig (R., *A.* **287**, 83). — Schmelzp.: 283° unter Braunrothfärbung. Unlöslich in Alkohol u. s. w., löslich in verdünntem, alkoholischem Kali; wird daraus durch Wasser gefällt. Beim Kochen mit Nitrobenzol entsteht Hippuroflavinbismethylanilid (s. u.).

Hippuroflavinbismethylanilid $C_{32}H_{26}O_4N_4 = \begin{smallmatrix}C_6H_5.CO.N.C[N(CH_3).C_6H_5].CO\\OC.C[N(CH_3).C_6H_5].N.CO.C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von Dihydrohippuroflavinbismethylanilid (s. o.), gelöst in Nitrobenzol (R., *A.* **287**, 85). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 233—234°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

* **Dihydrohippuroflavindi-o-toluid** $C_{32}H_{28}O_4N_4 = C_6H_5.CO.N<\substack{C(OH):C(NH.C_6H_4.CH_3)\\C(NH-C_6H_4.CH_3):C(OH)}>N.CO.C_6H_5$ (*S. 1185, Z. 29 v. o.*). *B.* Aus Hippuroflavin und o-Toluidin, wie Dihydrohippuroflavindianilid (S. 745) (R., *A.* **287**, 86). — Schmilzt bei 235—238°, dabei in o-Toluidin und Hippuroflavin-o-toluid (s. u.) zerfallend. Schwer löslich in Alkohol u. s. w., löslich in alkoholischer Kalilauge.

Hippuroflavintoluid $C_{25}H_{19}O_4N_3 = \substack{C_6H_5.CO.N.CH\text{———}CO\\OC.C(NH.C_7H_7).N.CO.C_6H_5}$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Aus Dihydrohippuroflavindi-o-toluid (s. o.), beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Nitrobenzol (R., *A.* **287**, 87). Beim Erhitzen von 1,5 g Hippuroflavin mit 8 g o-Toluidin (R.). — Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 208—209°. Leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Benzol.

b) ***p-Derivat.*** *B.* Man erhitzt gepulvertes Hippuroflavin mit p-Toluidin und Eisessig mehrere Stunden und kocht das entstandene Dihydrodihippuroflavindi-p-toluid einige Zeit mit Nitrobenzol (R., *A.* **287**, 89). — Schmelzp.: 246°. Sehr wenig löslich in heissem Alkohol.

Hippuroflavin-a-xylid $C_{26}H_{21}O_4N_3 = \substack{C_6H_5.CO.N.CH\text{———}CO\\OC.C(NH.C_8H_9).N.CO.C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von Hippuroflavin mit a-m-Xylidin (S. 310) (R., *A.* **287**, 90). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 223—225°. Leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Benzol.

* **Säure** $C_{30}H_{24}O_5N_4 = \substack{C_6H_5.CO.N.C(NH.C_6H_5).CO_2H\\OC.C(NH.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5}$ (*S. 1185*). *B.* {Entsteht neben Dianilinodibenzaminobernsteinsäure $C_{30}H_{28}O_6N_4$} (S. 749) bei allmählichem Eintragen von Spuren von NaOH in mit Wasser erwärmtes Hippuroflavindianilid (S. 745) (R., *A.* **287**, 80; vgl. R., Küsel, *B.* **26**, 2322). Man verdünnt stark mit Wasser, neutralisirt genau mit Salzsäure und fällt durch $CaCl_2 + NH_3$ die Dibenzaminodianilinobernsteinsäure. — Leicht löslich in heissem Alkohol. — $Ca(C_{30}H_{23}O_5N_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Hippursäureanilid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Hippurazid (s. u.), gelöst in Aether, mit 1 Mol.-Gew. Anilin (Curtius, *J. pr.* [2] **52**, 257). Bei längerem Kochen von Hippurazid mit Anilin. — Prismen aus heissem, verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 208,5°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Das Nitrosoderivat schmilzt bei 195—197° (C.).

Hippursäure-p-Toluid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Hippurazid (s. u.) und p-Toluidin (S. 262) in ätherischer Lösung (C., *J. pr.* [2] **52**, 259). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Sehr wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether.

Hippurylglycin und Derivate $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1189—1190.*

Hippurylhydrazin $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.N_2H_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1308 u. Spl. dazu.*

Dihippurylhydrazin $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1308.*

Hippurazid $C_9H_8O_2N_4 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.N_3$. *B.* Man löst 60 g Hippurylhydrazin (Hptw. Bd. II, S. 1308) und 28 g $NaNO_2$ in 4 L warmem Wasser, versetzt die Lösung nach dem Abkühlen mit 100 g Eisessig und lässt $^1/_2$ Stunde stehen (Curtius, *J. pr.* [2] **52**, 252; vgl. *B.* **23**, 3031). Das ausgeschiedene Product wird mit eiskaltem Wasser gewaschen. — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 98°. Löslich in verdünnten Alkalien mit vorübergehender blauer und gelber Fluorescenz, dabei in N_3H und Hippursäure zerfallend; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren. Schmeckt brennend. Zerfällt mit NH_3 + Aether in Hippursäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1186) und $N_3H.NH_3$. Analog wirken Anilin u. s. w. Mit Hydrazinhydrat entsteht Hippurhydrazid. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in N_2, CO_2, Dihippenylharnstoff (S. 733), polymeres Benzaminomethylcarbonimid (?) (S. 733) und eine Verbindung $C_9H_6ON_2$ (s. u.). Zerfällt beim Kochen mit wasserfreiem Benzol wie auch beim Erhitzen für sich in N_2, Wasser und die Verbindung $C_9H_6ON_2$. Beim Kochen mit Alkoholen oder Alkyljodiden R.J entstehen die betreffenden Benzaminomethylcarbamidsäureester $C_6H_5.CO.NH.CH_2.NH.CO_2R$ (S. 733). Mit Brom + Chloroform entsteht Dibromhippenylcarbanil (?) (S. 733). Mit Benzaldehyd entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_3N_2$ (Hptw. Bd. III, S. 39).

Verbindung $C_9H_6ON_2$. *B.* Beim Kochen von Hippurazid mit wasserfreiem Benzol (C.). — Blätter. Schmelzp.: 98°.

Methylbenzoylaminoessigsäure, Methylhippursäure, Benzoylsarkosin $C_{10}H_{11}O_3N$ = $C_6H_5.CO.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Sarkosin (Spl. Bd. I, S. 656) mit 2 Thln. Benzoësäureanhydrid (S. 725) (PAULMANN, *C.* **1895** I, 327). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wärmewerth: STOHMANN, *J. pr.* [2] **53**, 353. — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Blaugrüne Krystalle. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

S. 1187, Z. 8 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 188°".

S. 1189, Z. 20 v. o. statt: „A. ***113****" lies: „A.* ***133****".*

S. 1190, Z. 12 v. u. statt: „$C_{13}H_{15}N_3O_4$" lies: „$C_{13}H_{15}N_3O_5$".

S. 1190, Z. 10–9 v. u. statt: „Ag.$C_{13}H_{14}N_3O_4$" lies: „Ag.$C_{13}H_{14}N_3O_5$".

Benzoylalanin** $C_{10}H_{11}O_3N$ = $CH_3.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1191*). a) ****Racemische Modification (*S. 1191*). *Darst.* Man löst 3 g racem. Alanin (Spl. Bd. I, S. 659) in 30 ccm Wasser, fügt 22 g gepulvertes $NaHCO_3$ hinzu und trägt unter Schütteln 14,5 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen ein (E. FISCHER, *B.* **32**, 2454). — Wärmewerth für const. Druck: 1168,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **53**, 353).

b) ***d-Modification.*** *B.* Bei der Spaltung der racemischen Verbindung mit Brucin (E. F., *B.* **32**, 2458). — Schmelzp.: 150—151° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$: +32,13° in wässerig-alkalischer Lösung. — Strychninsalz. Dicke Platten oder Prismen aus Wasser.

c) ***l-Modification.*** *B.* Durch Spaltung der racemischen Verbindung mit Brucin (E. F., *B.* **32**, 2455). — Platten aus Wasser. Schmelzp.: 150—151° (corr.). Löslich in 85 Thln. Wasser von 20°. $[\alpha]_D^{20}$ in 1%iger wässeriger Lösung: —3,3°; in wässerig-alkalischer Lösung: —37,3°. — Brucinsalz. Zugespitzte Tafeln oder flache Prismen, die meist kugel- oder rosettenförmig gruppirt sind. — Silbersalz. Krystallinischer, in heissem Wasser ziemlich schwer löslicher Niederschlag, der sich am Lichte langsam schwärzt.

Benzoylalaninphenylester $C_{16}H_{15}O_3N$ = $CH_3.CH(NH.C_7H_5O).CO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Benzoylalanin mit 5 g Phenol und 7 g $POCl_3$ auf 100° (WEISS, *H.* **20**, 423). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 133°. Schwer löslich in CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit $POCl_3$ entsteht die Anhydroverbindung $C_{16}H_{13}O_2N$ (s. u.), mit PCl_5 der Benzaminochlorpropionsäurephenylester.

Anhydroverbindung $C_{16}H_{13}O_2N$. *B.* Bei ¼-stdg. Kochen von 1 Thl. Benzoylalaninphenylester mit 7 Thln. $POCl_3$ (W.). Man giesst in Wasser und destillirt das mit verdünnter Natronlauge gewaschene Product im Dampfstrom. — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 41—42°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Beständig gegen Natronlauge.

Benzaminochlorpropionsäurephenylester $C_{16}H_{14}O_3NCl$ = $CH_3.CCl(NH.C_7H_5O).CO_2.C_6H_5$. *B.* Bei langem Erhitzen auf 110° von 1 Thl. Benzoylalaninphenylester mit 5,5 Thln. $POCl_3$ und Ausgiessen auf Eis (W.). — Sechsseitige Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137°.

Benzoyl-α-Aminobuttersäure $C_{11}H_{13}O_3N$ = $CH_3.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$. a) ***Racemische Modification.*** *B.* Aus α-Aminobuttersäure (Hptw. Bd. I, S. 1197) und Benzoylchlorid in Natriumbicarbonatlösung unter allmählichem Zusatz von 33%iger Natronlauge (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2388). — Krystalle aus 25 Thln. heissem Wasser. Schmelzp.: 145—146° (corr.). Löslich in 225 Thln. Wasser von 20°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Aether.

b) ***d-Modification.*** *B.* Durch Spaltung von racemischer Benzoyl-α-Aminobuttersäure mittels des Morphinsalzes (E. F., M., *B.* **33**, 2390). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 120—121° (corr.). Löslich in 93 Thln. Wasser von 20°. $[\alpha]_D^{20}$ (in alkalischer Lösung; p = 7,68): +30,7°. — Morphinsalz. Spiesse aus Wasser. Schmelzp.: 145° bis 146° (uncorr.).

c) ***l-Modification.*** *B.* Durch Spaltung der Racemverbindung mittels Brucins (E. F., M., *B.* **33**, 2392). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 120—121° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$ (in alkalischer Lösung; p = 7,25): —31,8°. — Brucinsalz. Durchsichtige Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 86—87°.

***Benzoyl-δ-Aminovaleriansäure** $C_{12}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1191, Z. 31 v. u.*). Existirt in 2 Modificationen. Die Substanz vom Schmelzpunkt 94° wandelt sich nach dem Schmelzen in eine weisse, undurchsichtige Masse um, deren Schmelzpunkt bei 105,1° liegt (SALKOWSKI, *B.* 31, 779; vgl. WALLACH, *A.* **312**, 180).

Benzoylderivate der αδ-Diaminovaleriansäure s. *Benzoylornithin und Ornithursäure, Hptw. Bd. II, S. 2111 und Spl. dazu.*

α-Benzoylaminocapronsäure $C_{13}H_{17}O_3N$ = $CH_3.(CH_2)_3.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$. Sechsseitige Blättchen aus Aether + Ligroïn oder Wasser. Schmelzp.: 134° (corr.) (E. FISCHER, *B.* **33**, 2382).

Benzoylleucin** $C_{13}H_{17}O_3N$ = $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1191*). a) ****Racemisches Benzoylleucin (*S. 1191*). *Darst.* In eine Lösung von 20 g inactiven

Leucins (s. Spl. Bd. I, S. 661) in 153 ccm n-Natronlauge und 400 ccm Wasser, die mit 76 g Natriumbicarbonat versetzt ist, werden innerhalb 4 Stunden unter heftigem Schütteln 64 g Benzoylchlorid eingetragen (E. F., *B.* **33**, 2373). Aus activem Leucin (Spl. Bd. I, S. 661) durch Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid in 12%iger Natronlauge (A. Schultze, *H.* **29**, 470; E. F., *B.* **33**, 2379). — Prismatische Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 135—140° (S.); 137—141° (corr.) (E. F.). 1 Thl. löst sich in 690 Thln. Wasser bei 19°. Löslich in Alkohol, Aether, Essigester und Chloroform, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $Zn(C_{13}H_{16}O_3N)_2$. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Blättchen oder Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

b) ***Benzoyl-d-Leucin.*** *B.* Durch Spaltung von racemischem Benzoylleucin mittels Cinchonins (E. F., *B.* **33**, 2375). — Derbe Prismen mit ½ Mol.-Gew. $(C_2H_5)_2O$ aus Aether + Ligroïn. Schmelzp.: (unscharf) gegen 60°. Krystallisirt aus 12 Thln. siedendem Wasser, in wasserfreien, dicken Prismen vom Schmelzp.: 105—107° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$ (in alkalischer Lösung): — 6,44° (p = 9,57). Durch Kochen mit Salzsäure entsteht d-Leucin (vgl. Spl. Bd. I, S. 661). — Cinchoninsalz. Nadelbüschel aus 100 Thln. siedendem Wasser. Aus verdünnten Lösungen rautenförmige Blätter oder Prismen. Schmelzp.: 85°.

c) ***Benzoyl-l-Leucin.*** *B.* Durch Spaltung von racemischem Benzoylleucin mittels Cinchonins. Reinigung durch das Chinidinsalz (E. F., *B.* **33**, 2377). — Schmelzpunkt der krystallätherhaltigen Substanz: 60°, der getrockneten Substanz: 105—107° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$ (in alkalischer Lösung): + 6,59° (p = 8,79). Durch Kochen mit Salzsäure entsteht l-Leucin (Spl. Bd. I, S. 661). — Chinidinsalz. Prismen oder rechteckige Tafeln aus Wasser.

3-Benzamino-2,6-Dimethyloktansäure(8) $C_{17}H_{25}O_3N = (CH_3)_2CH.CH(NH.C_7H_5O).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. Krystalle. Schmelzp.: 127—128° (Wallach, *A.* **312**, 198).

Benzoylhexahydroanthranilsäure $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5.CO.NH.C_6H_{10}.CO_2H$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäure (S. 704), Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge (Bull, Gernsheim, *A.* **295**, 202). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 220—221°.

Aethylester $C_{16}H_{21}O_3N = C_{14}H_{16}NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäureester (S. 704), Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge (B., G.). — Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 131°.

1¹-Benzamino-1-Methylcyclohexancarbonsäure(4) (vgl. S. 706) $C_{15}H_{19}O_3N = C_6H_5.CO.NH.CH_2.C_6H_{10}.CO_2H$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 177—178°. Wird durch Salzsäure bei 120° gespalten (Einhorn, Ladisch, *A.* **310**, 200).

*Oxyhippursäureäthylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5.CO.NH.CH(OH).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1192*). *B.* Man erwärmt {1 Mol.-Gew. Hippursäureäthylester mit 2 Mol.-Gew. PCl_5} bis zur Lösung {und giesst auf Eis} (Rügheimer, *A.* **287**, 96). — Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

*Oxhippursäurephenylester $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5.CO.NH.CH(OH).CO_2.C_6H_5$ (*S. 1192*). *B.* Man kocht 1 Thl. {Anhydrohippursäurephenylester mit} 3 Thln. {PCl_5} und giesst das Product in Wasser (Weiss, *H.* **20**, 420). — Sehr wenig löslich in Wasser. Natronlauge spaltet zunächst in Benzamid (S. 726), Phenol und Glyoxylsäure (Spl. Bd. I, S. 268).

Acetoxyhippursäurephenylester $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_5.CO.NH.CH(O.C_2H_3O).CO_2.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Oxyhippursäurephenylester (s. o.) mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (W., *H.* **20**, 421). — Schüppchen aus Alkohol. Schmelzp.: 171—173°.

α-p-Bromthiophenyl-α-Benzoylaminopropionsäure, Benzoylbromphenylcysteïn $C_{16}H_{14}O_3NBrS = CH_3.C(NH.C_7H_5O)(S.C_6H_4Br).CO_2H$. *B.* Aus Bromphenylcysteïn (Hptw. Bd. II, S. 794) Benzoylchlorid und Natronlauge (Fränkel, *H.* **20**, 438). — Schmelzp.: 136°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_3NBrS = C_{16}H_{13}NBrSO_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 104° (F.).

Phenylester $C_{22}H_{18}O_3NBrS = C_{16}H_{13}NBrSO_3.C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der kalten, alkoholischen Lösungen von α-Benzamino-α-Chlorpropionsäurephenylester (S. 747) und Natrium-p-Bromthiophenol (Hptw. Bd. II, S. 793) (W., *H.* **20**, 429). — Krystallbüschel aus Alkohol. Schmelzp.: 143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform. Der aus Bromphenylcysteïn u. s. w. dargestellte Phenylester schmilzt bei 120° (F., *H.* **20**, 440).

Anhydrid $C_{16}H_{12}O_2NBrS$. *B.* Beim Vermischen der heissen, alkoholischen Lösungen von α-Benzamino-α-Chlorpropionsäurephenylester (S. 747) und wenig überschüssigem Natrium-Bromthiophenol (W.). — Nadeln. Schmelzp.: 153—155°. Unlöslich in kaltem Alkohol (Trennung vom Phenylester $C_{22}H_{18}O_3NBrS$), sehr leicht löslich in Benzol. Liefert mit alkoholischem Ammoniak das Amid $C_{16}H_{15}O_2N_2BrS$ (s. u.).

Amid $C_{16}H_{15}O_2N_2BrS = C_{16}H_{13}NBrSO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Phenylester (s. o.) und alkoholischem Ammoniak (W.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 201° unter Bräunung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Das aus Bromphenylcysteïn u. s. w. dargestellte Amid krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 191° (F.).

Benzoylaminouracil (vgl. Spl. Bd. I, S. 754) $C_{11}H_9O_3N_3 = C_6H_5.CO.NH.C{<}^{CH.}_{CO.}$ $^{NH}_{NH}{>}CO$. Blättchen oder prismatische Kryställchen (aus viel heissem Alkohol). Schmelzpunkt: 283—287°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Sodalösung (BEHREND, GRÜNWALD, *A.* **309**, 259).

Benzoylderivat der Anilmucoanilidobromsäure $C_{23}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_5.N:CH.CBr:C[N(CO.C_6H_5).C_6H_5].CO_2H$. Hellgelbe Flocken. Schmelzp.: 103—105° (SIMONIS, *B.* **34**, 515).

Benzaminomethylenacetessigester $C_{14}H_{15}O_4N = CH_3.CO.C(:CH.NH.CO.C_6H_5).CO.O.C_2H_5$. *B.* Sowohl durch Benzoylirung des Aminomethylenacetessigesters (Spl. Bd. I, S. 666), wie auch aus Aethoxymethylenacetessigester (Spl. Bd. I, S. 317) und Benzamid (S. 726) (CLAISEN, HAASE, *A.* **297**, 31). — Schwach gelbliche Nadeln und Prismen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 95°.

N-Benzoylaminotetronsäure $C_{11}H_9O_4N = O{<}^{CH_2.C(OH)}_{CO.\ddot{C}.NH.CO.C_6H_5}$. *B.* Neben der O,N-Dibenzoylverbindung (s. u.) aus Aminotetronsäure und überschüssigem Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, *A.* **312**, 141). — Nadeln (aus siedendem Alkohol) oder vierseitige Prismen (aus heissem Benzol). Schmelzp.: 178°. Giebt mit $FeCl_3$ violettrothe Färbung. Beim Kochen mit Anilin entsteht das Anilid der Benzoylaminotetronsäure.

Anilid der Benzoylaminotetronsäure $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_4H_3O_2N{<}^{CO.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$. *B.* Aus Benzoylaminotetronsäure und Anilin beim Kochen (W., L., *A.* **312**, 143). — Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 191—192°.

O,N-Dibenzoylaminotetronsäure $C_{18}H_{13}O_5N = O{<}^{CH_2.C.O.CO.C_6H_5}_{CO.\ddot{C}.NH.CO.C_6H_5}$. *B.* Aus Aminotetronsäure und überschüssigem Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (W., L., *A.* **312**, 142). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 164°. Giebt keine $FeCl_3$-Reaction. Wird von Sodalösung in der Wärme zur Monobenzoylverbindung verseift.

Benzoylasparaginsäure $C_{11}H_{11}O_5N = HO_2C.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$. a) ***Racemische Benzoylasparaginsäure.*** *B.* Aus racemischer Asparaginsäure (Spl. Bd. I, S. 668) und Benzoylchlorid in $NaHCO_3$-Suspension (E. FISCHER, *B.* **32**, 2460). — Platten aus Wasser, die 1 Mol. H_2O enthalten, das sie bei 110° abgeben. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: 164—165° (corr.). Die wasserhaltige Säure löst sich in 664 Thln. Wasser von 20°, die wasserfreie in 3—4 Thln. heissem Wasser und ca. 200 Thln. kaltem Wasser; aus letzterer Lösung krystallisirt alsbald die wasserhaltige Säure aus.

b) ***Benzoyl-d-Asparaginsäure.*** *B.* Durch Spaltung der racemischen Verbindung mit Brucin (E. F., *B.* **32**, 2463). — Schmelzp. (corr.): 184—185°. $[\alpha]_D^{20}$ (in alkalischer Lösung [D: 1,065] bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. KOH): —37,6°. — Saures Brucinsalz. Prismen aus Wasser.

c) ***Benzoyl-l-Asparaginsäure.*** *B.* Durch Schütteln von in $NaHCO_3$-Lösung suspendirter l-Asparaginsäure (Spl. Bd. I, S. 667) mit Benzoylchlorid (E. F., *B.* **32**, 2459). Durch Zerlegung der racemischen Säure mittels Brucins (E. F.). — Nadeln oder Blättchen aus Wasser. Schmelzp. (corr.): 184—185° (E. F.); 182—183° (A. SCHULTZE, *H.* **29**, 467). Löslich in 3—4 Thln. heissem Wasser, in 261 Thln. Wasser von 20° (E. F.); in 227 Thln. Wasser von 18° (S.); leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. $[\alpha]_D^{20}$ (in alkalischer Lösung [D: 1,0592] bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. KOH): +37,4° (E. F.). $[\alpha]_D$: bei Gegenwart von 4 Mol.-Gew. KOH (p = 8,197): +34,8° (S.). — $Na_2.C_{11}H_9O_5N$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.C_{11}H_9O_5N$. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_{11}H_9O_5N$. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. — $Cu.C_{11}H_9O_5N + 2H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln. — $Ag_2.C_{11}H_9O_5N$. — Brucinsalz. Tafeln aus Wasser.

***Dianilinodibenzaminobernsteinsäure** $C_{30}H_{26}O_6N_4 = \begin{array}{c}C_6H_5.CO.NH.C(NH.C_6H_5).CO_2H \\ \vert \\ C_6H_5.CO.NH.C(NH.C_6H_5).CO_2H\end{array}$ (*S. 1192*). *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen auf 100° von 0,5 g Hippuroflavindianilid (S. 745) mit 6—6,5 ccm Kalilauge (1 Thl. KOH, 2,2 Thle. Wasser) (RÜGHEIMER, *A.* **287**, 77; vgl. {R., KÜSEL, *B.* **26**, 2322}). — Schmilzt bei 221—222°, dabei in Wasser und das Anhydrid (?) der Säure (Schmelzp.: 250—251°) zerfallend. Schwer löslich in heissem, verdünntem Alkohol. — *Ca.Ā. Schwer löslich in Wasser.

Benzoylglutaminsäure $C_{12}H_{13}O_5N = HO_2C.CH_2.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$. a) ***Racemische Säure.*** *B.* Aus racemischer Glutaminsäure (Spl. Bd. I, S. 619) und Benzoylchlorid in $NaHCO_3$-Lösung (E. FISCHER, *B.* **32**, 2464). — Blättchen aus Wasser,

die 1 Mol. H_2O enthalten, das im Vacuum bei 80° leicht abgegeben wird. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 98° (A. SCHULTZE, *H.* **29**, 467), die wasserfreie bei 152° bis 154° (S.); 155—157° (corr.) (E. F.). Die wasserhaltige Verbindung ist in Alkohol leicht löslich und löst sich in 124 Thln. Wasser von 20°. Kalium-, Natrium-, Calcium- und Baryum-Salz sind in kaltem Wasser leicht löslich. — $Zn.C_{12}H_{11}O_5N$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cd.C_{12}H_{11}O_5N$. Amorph. — $Pb.C_{12}H_{11}O_5N$. Amorph. — $Ag_2.C_{12}H_{11}O_5N$. Krystallinisch.

b) ***d-Säure.*** *B.* Durch Spaltung der racemischen Säure mit Strychnin (E. FISCHER, *B.* **32**, 2468). — Nädelchen aus wenig Wasser. Das von racemischer Verbindung nicht ganz freie Präparat sinterte bei 128° und war bei 137—139° völlig geschmolzen. — Bleisalz. Nädelchen.

c) ***l-Säure.*** *B.* Durch Spaltung der racemischen Säure mit Strychnin (E. FISCHER, *B.* **32**, 2466). — Meist dreieckige Blättchen oder compacte Aggregate aus Wasser. Schmelzp. (corr.): 130—132°. Löslich in 21 Thln. Wasser von 20° und in weniger als 2 Thln. siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$ in wässeriger Lösung (D: 1,0114): +13,81°; in alkalischer Lösung linksdrehend. — Neutrales Strychninsalz. Schmale Blättchen aus Wasser.

*Verbindungen von Benzamid mit Aldehyden (*S. 1193—1194*) und Benzoylderivate von Aminoaldehyden.

***Methylendibenzamid** $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_2(NH.CO.C_6H_5)_2$ (*S. 1193*). Schwer löslich in Chloroform (DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 250).

Methylenderivate des Benzamids s. auch S. 732—733.

Benzaminoacetaldehyd $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CHO$ *und* **Benzaminoacetal** $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1190, Z. 8 u. 3 v. u.*

Benzoylderivat des δ-Aminovaleraldehyds, Benzoylpiperidin-N-Oxyd (vgl. Spl. Bd. I, S. 480) $C_{12}H_{15}O_2N = \frac{C_6H_5.CO}{O}{>}N{<}\frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}{>}CH_2$. *B.* Durch Benzoylirung von δ-Aminovaleraldehyd (WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1561; MAASS, W., *B.* **31**, 2687). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 66°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ konnte Benzoylaminovaleriansäure nicht erhalten werden.

*Benzoylderivate von Aminoketonen (*S. 1194—1195*).

Benzaminosulfonal (vgl. Spl. Bd. I, S. 693) $C_{14}H_{21}O_5NS_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$. Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 98—100°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den übrigen Solventien (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **32**, 2754).

6-Benzaminohexanon(2) $C_{13}H_{17}O_2N = CH_3.CO.(CH_2)_3.CH_2.NH.C_7H_5O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 9 g Benzoylchlorid in die abgekühlte Lösung von 3 g 2-Methyl-1,4,5,6-Tetrahydropyridin (Hptw. Bd. IV, S. 49) in 50 ccm Kalilauge von 10% (LIPP, *A.* **289**, 205). — Nadeln. Schmelzp.: 75—76°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 175° in Benzoësäure und Methyltetrahydropyridin.

Oxim $C_{13}H_{18}O_2N_2 = CH_3.C(:N.OH).C_3H_6.CH_2.NH.C_7H_5O$. Nadeln oder Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 87° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Benzaminomethylenacetylaceton $C_{13}H_{13}O_3N = CH_3.CO.C(:CH.NH.CO.C_6H_5).CO.CH_3$. *B.* Aus dem Aethoxymethylenacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 118) mittels Benzamid (S. 726) bei 160° (CLAISEN, *A.* **297**, 67). — Nadeln aus siedendem Essigäther. Schmelzpunkt: 101°.

*Benzoylderivate der Nitrile (*S. 1195*).

Benzoylacetopropiodinitril (vgl. Spl. Bd. I, S. 814, sub 3,3) $C_{12}H_{12}ON_2 = C_5H_7N_2.C_7H_5O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 98—100° (MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 105).

Hydrazinderivate der Benzoësäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1308—1309 u. Spl. dazu.*

*Benzoylderivate des Hydroxylamins (S. *1195—1209*).

***Benzhydroxamsäure** $C_7H_7O_2N = C_6H_5.CO.NH.OH = C_6H_5.C(:NOH).OH$ (*S. 1195 bis 1196*). *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. nitrohydroxylaminsaurem Natrium (in Wasser gelöst) auf 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 3) bei 50—60° (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **10** I, 165). Durch Oxydation von Benzaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 41) mit Sulfomonopersäure, neben Iso-Phenylnitromethan (S. 55) und anderen Producten (BAMBERGER, *B.* **33**, 1781).

Benzyläther, α-Benzyl-β-Benzoylhydroxylamin $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.C(:NO.C_7H_7).OH = C_6H_5.CO.NH.O.C_7H_7$. *B.* Neben Benzyloximidoformylbenzoyloxyd (S. 757) beim Schütteln einer Lösung von Benzylformhydroxamsäure (S. 302) in der berechneten Menge

Natronlauge mit Benzoylchlorid (BIDDLE, *A.* **310**, 24). — Rhombische Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 103—104°.

***Benzhydroxamsäureacetat, Acetylbenzhydroxamsäure** $C_9H_9O_3N = C_6H_5.C(OH):N.O.C_2H_3O = C_6H_5.CO.NH.O.CO.CH_3$ (*S. 1197*). *B.* Bei der Einwirkung von 3 g Acetylchlorid auf 6 g pulverisirtes Natrium-Isophenylnitromethan (S. 55) in 50 ccm Benzol (VAN RAALTE, *R.* **18**, 392). Aus Benzhydroxamsäure, Baryt und Acetylchlorid (v. R.). — Schmelzp.: 125—126°. — Kaliumsalz $K.C_9H_8O_3N = C_6H_5.C(OK)(:NO.CO.CH_3)$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Reagirt alkalisch und verpufft beim Erhitzen. Giebt beim Kochen mit Wasser ab-Diphenylharnstoff (S. 186), mit verdünntem Ammoniak Monophenylharnstoff (S. 183) (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 192).

***Methylbenzhydroximsäure** $C_8H_9O_2N = C_6H_5.C(:NOH).O.CH_3$ (*S. 1197*). *Der im Hptw. Bd. II, S. 1197, Z. 13—32 v. o. enthaltene Artikel ist durch den hier folgenden Text zu ersetzen.*

a) ***Methyl-Antibenzhydroximsäure*** $\begin{array}{c}C_6H_5.C.O.CH_3\\ \cdot\cdot\\ N.OH\end{array}$. *B.* Entsteht neben der syn-Modification (S. 752) beim Eintragen von Benziminomethyläther (S. 759) in eine verdünnte Lösung von $NH_3O.HCl$. Man schüttelt das Product sofort mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und versetzt den in verdünnter Natronlauge gelösten Rückstand unter Umschütteln allmählich mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid; wodurch sowohl die Antisäure wie die Synsäure in das Benzoat der Antisäure (vgl. S. 755) übergeführt werden; man verseift diesen Benzoylester (2,5 Thle.) durch siedende Kalilauge (1 Thl. KOH, 1 Thl. Wasser) und fällt die freie Säure durch CO_2 aus der filtrirten Lösung (WERNER, SUBAK, *B.* **29**, 1149, 1153). Man verseift Dibenzhydroxamsäuremethyläther (S. 755); das erhaltene Gemisch von Methyl-Antibenzhydroximsäure und Methyl-Synbenzhydroximsäure löst man in Kalilauge und fractionirt durch Ausschütteln mit Aether. Die ersten Extracte enthalten reine Antisäure, die folgenden enthalten Gemische, die letzten reine Synsäure (W., S.; vgl. EISELER, *A.* **175**, 342; LOSSEN, ZANNI, *A.* **182**, 226; L., *A.* **281**, 199). — Rhombische(?) Tafeln vom Schmelzpunkt 64—65° oder reguläre (HECHT, *A.* **281**, 201) Tafeln vom Schmelzpunkt 101°. Die Verschiedenheit der beiden Formen beruht vielleicht auf einer nur im festen Zustande vorhandenen Polymerie; die Form vom Schmelzpunkt 64° kann man nur in Räumen erhalten, in welchen längere Zeit nicht mit der Form vom Schmelzpunkt 101° gearbeitet ist. Sehr leicht löslich in Aether und Eisessig, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser. Zerfällt mit Salzsäure in Benzoësäure-Methylester (S. 713) und Hydroxylamin. Beim Erhitzen im HCl-Strome entsteht Dibenzhydroxamsäure (S. 755). Mit PCl_5 entsteht ein Phosphorsäureester mit $C_6H_5.SO_2Cl$ ein Benzolsulfonsäureester (s. u.). — $C_8H_9O_2N.HCl$.

Methyläther $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5.C(:NO.CH_3)(O.CH_3)$. *B.* Aus Methylantibenzhydroximsäure, Kali, CH_3J und Holzgeist (LOSSEN, *A.* **281**, 217). — Beibt bei —20° flüssig. Kp: 216—217°.

Aethyläther $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5.C(:NO.C_2H_5)(O.CH_3)$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers (Hptw. Bd. II, S. 1196 sub a) und CH_3J (WALDSTEIN, *A.* **181**, 393). — Oelig. Unlöslich in Wasser. Mischbar mit Alkohol und Aether. Mit Salzsäure entsteht β-Aethylhydroxylamin (Spl. Bd. I, S. 615) und Benzoësäure-Methylester (S. 713).

2,4-Dinitrophenyläther $C_{14}H_{11}O_6N_3 = C_6H_5.C[:NO.C_6H_3(NO_2)_2](O.CH_3)$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50), gelöst in absolutem Alkohol, in die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylantibenzhydroximsäure in absolutem Alkohol (WERNER, SUBAK, *B.* **29**, 1156). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 121°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Phosphorsäureester $C_{24}H_{24}O_7N_3P = [C_6H_5.C(O.CH_3):NO]_3PO$. *B.* Durch allmähliches Eintragen bei 0° von überschüssigem PCl_5 in die Lösung von Methylantibenzhydroximsäure in Aether (W., S., *B.* **29**, 1155). Man giesst nach einer Stunde in Wasser. — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Aether, warmem Alkolhol und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Benzolsulfonsäureester $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5.C(O.CH_3):NO.SO_2.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid (S. 69) in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylantibenzhydroximsäure in 1 Mol.-Gew. verdünnter Kalilauge (W., S., *B.* **29**, 1156). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Carbanilsäureester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.C(O.CH_3):NO.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Methylantibenzhydroximsäure, gelöst in absolutem Aether, und 1 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (S. 183) (W., S., *B.* **29**, 1157). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol.

b) ***Methyl-Synbenzhydroximsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.O.CH_3 \\ OH.N \end{matrix}$. *B.* Siehe S. 751 die Antisäure (W., S.). — Nadeln. Schmelzp.: 44°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, kaum in Wasser. Geht bei längerem Stehen theilweise in die Antisäure über. Zerfällt mit Vitriolöl in CO_2, Anilin, Benzoësäuremethylester (S. 713) und Carbanilsäuremethylester (S. 179). Aehnlich wirkt PCl_5. Giebt keinen Benzolsulfonsäureester.

2,4-Dinitrophenyläther $C_{14}H_{11}O_6N_3 = C_6H_5.C[:N.O.C_6H_3(NO_2)_2](O.CH_3)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152° (W., S., *B.* **29**, 1159). Leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol, bedeutend löslicher in Ligroïn, als das entsprechende Antiderivat (S. 751).

Carbanilsäureester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.C(O.CH_3):N.O.CO.NH.C_6H_5$. Feine Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 117° (W., S., *B.* **29**, 1160). Schwer löslich in Aether, Ligroïn und kaltem Alkohol.

Methylbenzhydroximbuttersäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5.C(O.CH_3):N.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Analog der Aethylbenzhydroximbuttersäure (s. u.) (W., Falck, *B.* **29**, 2658). — Oel. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

S. 1198, Z. 30 v. o. statt: „$C_{16}H_{16}NO_4$" lies: „$C_{16}H_{16}N_2O_4$".

Aethylbenzhydroximessigsäure $C_6H_5.C(O.C_2H_5):N.O.CH_2.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1203.*

Aethylbenzhydroximbuttersäure $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5.C(O.C_2H_5):N.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Bei 4—5-stg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Mol.-Gew. Benzenylchloroximbuttersäure (S. 753), gelöst in Alkohol, mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (W., F., *B.* **29**, 2657). Man löst den Rückstand nach Verjagung des Alkohols in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Zerfällt bei mehrmaligem Eindampfen mit verdünnter Salzsäure in Benzoësäureäthylester (S. 714) und α-O-Hydroxylaminbuttersäure (Spl. Bd. I, S. 672).

Aethylbenzhydroximisobuttersäure $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5.C(O.C_2H_5):N.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Aus α-Benzenylchlor- (oder brom-)oximisobuttersäure (S. 753) und Natriumäthylat (W., Bial, *B.* **28**, 1378). — Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in α-O-Hydroxylaminoisobuttersäure (Spl. Bd. I, S. 672), Benzoësäure und Benzoësäureester.

Benzenylchloroximäthylenäther $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_6H_5.CCl:N.O.CH_2.CH_2.O.N:CCl.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von $NaNO_2$ in die Lösung von Benzenylamidoximäthylenäther (s. u.) in überschüssiger Salzsäure (W., Gemeseus, *B.* **29**, 1162). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 59—60°.

Benzenylbromoximäthylenäther $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_5.CBr:N.O.CH_2.CH_2.O.N:CBr.C_6H_5$. *B.* Wie bei Benzenylchloroximäthylenäther (s. o.) (W., G., *B.* **29**, 1163). Man wäscht das Product mit verdünnter Natronlauge, Wasser und schliesslich mit Aether, der nur eine mitgebildete Verbindung (Schmelzp.: 81—82°) auflöst. — Nadeln aus absolutem Alkohol + Aether. Schmelzp.: 100°. Geht beim Stehen mit Wasser in die bei 81—82° schmelzende Verbindung über.

Benzenylfluoroximessigsäure $C_6H_5.CFl:N.O.CH_2.CO_2H$ *und ähnliche Derivate von Benzenylhalogenoximen s. Hptw. Bd. II, S. 1202 u. Spl. Bd. II, S. 753.*

* **Benzhydroxamsäureamid, Benzenylamidoxim** $C_7H_8ON_2 = C_6H_5.C(:N.OH).NH_2$ (*S. 1199—1200*). Mit Chlor + Alkohol entsteht Dibenzenylazoxim (S. 755). Mit Brom + Eisessig entsteht bromwasserstoffsaures Benzenylhydrazoximaminobenzyliden (S. 755). Mit Thiophosgen + Benzol entsteht Thiocarbonyldibenzenylamidoxim (s. u.). Beim Erhitzen mit α-Bromisobuttersäureäthylester und alkoholischer Kalilauge entstehen das Kaliumsalz, der Aethylester und das Esoanhydrid der α-Benzenylamidoximisobuttersäure (S. 753) und wenig Dibenzenylazoxim. Bei der Einwirkung von Chlorfumarsäureester und Natriumäthylat entsteht, neben salzsaurem Benzenylamidoxim und etwas Dibenzenylazoxim, das Esoanhydrid des Benzenylamidoximfumarsäureesters (S. 754) (Wolf, *B.* **31**, 2110). — * Chlorhydrat. Schmelzp.: 168°.

* **Aethylenäther** $C_{16}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_5.C(NH_2):NO]_2C_2H_4$ (*S. 1200*). *Darst.* Durch 3—4-stdg. Erwärmen auf 100° von 100 g Benzenylamidoxim mit 16 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, und 60 g Aethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 41) (Werner, Gemeseus, *B.* **29**, 1162; vgl. {Falck, *B.* **19**, 1485}). — Blättchen. Schmelzp.: 161°.

* **2,4-Dinitrophenyläther** $C_{13}H_{10}O_5N_4 = C_6H_5.C(NH_2):NO.C_6H_3(NO_2)_2$ (*S. 1200*). Geht beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von salpetriger Säure in 3-Phenyl-6-Nitro-2,4-Δ^2-Benzazoxazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1012) über (W., Herberger, *B.* **32**, 2687).

Thiocarbonyldibenzenylamidoxim $C_{15}H_{14}O_2N_4S = [C_6H_5.C(NH_2):N.O.]_2CS$. *B.* Beim Eintröpfeln von Thiophosgen (Spl. Bd. I, S. 456) in Benzenylamidoxim, welches in

Benzol suspendirt ist (KRÜMMEL, *B.* **28**, 2232). — Schmelzp.: 96°. Unlöslich in Wasser, Benzol und CS_2, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen zersetzen sich schnell. Beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht Benzenylazoximthiocarbinol (s. u.).

Benzenylazoximthiocarbinol $C_8H_6ON_2S = C_6H_5.C\lessgtr^{N.O}_{N}\gg C.SH$. *B.* Beim Erwärmen von Thiocarbonyldibenzenylamidoxim (s. o.) mit Kalilauge (K., *B.* **28**, 2232). — Krystalle aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 131°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzenylamidoximbuttersäure $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.C(NH_2):N.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben dem Aethylester der Säure und ihrem Esoanhydrid beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzenylamidoxim mit 1 Mol.-Gew. α-Brombuttersäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 483) und 2 Mol.-Gew. Kali + Alkohol (WERNER, FALCK, *B.* **29**, 2654). Man versetzt das vom Alkohol befreite Product mit Alkali, wobei nur der Ester ungelöst bleibt; aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure nur das Esoanhydrid aus. — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 81—82°. Aeusserst schwer löslich in Wasser, schwer in Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Mit $NaNO_2$ + HCl entsteht Benzenylchloroximbuttersäure (s. u.). — $C_{11}H_{14}O_3N_2.HCl$. Durch Erhitzen von 3—4 g Benzenylamidoximbuttersäureesoanhydrid mit 10 ccm conc. Salzsäure auf 110° (W., F.). Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_{11}H_{13}N_2O_3.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 57° (W., F.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Benzenylamidoximbuttersäureesoanhydrid $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.C\lessgtr^{NH.CO}_{N——O}\gt CH.C_2H_5$. *B.* Siehe oben die Säure (W., F.). — Prismen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 106°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 110° entsteht das Chlorhydrat der Benzenylamidoximbuttersäure.

Benzenylchloroximbuttersäure $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5.CCl:N.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen, in der Kälte, von $NaNO_2$-Lösung in die salzsaure Lösung von Benzenylamidoximbuttersäure (s. o.) (W., F., *B.* **29**, 2656). — Nadeln oder Blättchen aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 77°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzenylbromoximbuttersäure $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_5.CBr:N.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus dem Bromhydrat der Benzenylamidoximisobuttersäure (dargestellt aus Benzenylamidoximbuttersäureesoanhydrid und HBr) und salpetriger Säure (W., F.). — Krystalle aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 68,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Benzenylamidoximisobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.C(NH_2):N.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht neben dem Kaliumsalz, dem Esoanhydrid und wenig Dibenzenylazoxim (S. 755) bei 4-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Benzenylamidoxim mit 1 Mol.-Gew. α-Bromisobuttersäureester (Hptw. Bd. I, S. 484) und 2 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge (W., BIAL, *B.* **28**, 1374). Man verjagt den Alkohol, entfernt aus dem Rückstand das Kaliumsalz und das Esoanhydrid durch verdünnte Natronlauge, löst das ungelöste Oel in verdünnter Salzsäure und fällt den Ester aus der filtrirten, ausgeätherten Lösung durch Sodalösung. Zur Reinigung wird das Hydrochlorid dargestellt. — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 111—112°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. — $C_{11}H_{14}O_3N_2.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 182—185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{14}O_3N_2.HBr$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen des Esoanhydrids mit Bromwasserstoffsäure auf 110° (W., B.). Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_{11}H_{13}N_2O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 37—38° (W., B.). Leicht löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $C_{13}H_{18}O_3N_2.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 154—155°.

Esoanhydrid $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.C\lessgtr^{NH.CO}_{N——O}\gt C(CH_3)_2$. *B.* Siehe oben die Säure (W., B.). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 112°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Geht bei 5-stdg. Erhitzen auf 125° mit conc. Salzsäure in die Säure über.

Benzenylchloroximisobuttersäure $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5.CCl:N.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von $NaNO_2$-Lösung in die salzsaure Lösung von Benzenylamidoximisobuttersäure (s. o.) (W., B., *B.* **28**, 1377). — Blättchen aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser.

Benzenylbromoximisobuttersäure $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_5.CBr:N.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Analog der Benzenylchloroximisobuttersäure (s. o.) (W., B.). — Blättchen aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Benzenylamidoximfumarsäureäthylester-Esoanhydrid $C_{13}H_{12}O_4N_2$ = $C_6H_5.C{<}^{N-O-C.CO.O.C_2H_5}_{NH.CO.\ddot{C}H}$ oder $C_6H_5.C{<}^{N.O.C:CH.CO.O.C_2H_5}_{NH.CO}$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlorfumarsäureester (Spl. Bd. I, S. 322) auf Benzenylamidoxim in Gegenwart von Natriumäthylat, neben salzsaurem Benzenylamidoxim und etwas Dibenzenylazoxim (S. 755) (WOLF, *B.* **31**, 2110). — Nadeln aus Weingeist. Schmelzp.: 154°. Die durch Verseifung erhaltene Säure ist schwer löslich und entfärbt alkalische $KMnO_4$-Lösung sofort. — $Ag.C_{13}H_{11}O_4N_2$. Schmelzp.: ca. 94°.

Methylderivat $C_{14}H_{14}O_4N_2 = C_{13}H_{11}O_4N_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzenylamidoximfumarsäureäthylester-Esoanhydrids und CH_3J bei 100° (W., *B.* **31**, 2111). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 104°.

* **Benzenylanilidoxim** $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5.C(:N.OH).NH.C_6H_5$ (*S. 1204*). *B.* Au Benzanilidimidchlorid (S. 729) und Hydroxylamin in ätherischer Lösung (LEY, *B.* **31**, 241). Beim Eintragen von (1 Mol.-Gew.) Phenyl-Benzenylamidin (Hptw. Bd. IV, S. 841) in die wässerige Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) Hydroxylaminchlorhydrat (LOTTERSMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 123). — *Darst.* Aus Benzhydroximsäurechlorid (Hptw. Bd. III-S. 46) und Anilin in Aether (W., HERBERGER, *B.* **32**, 2690). — Nadeln aus Alkohol, Schmelzp.: 134—135° (W., H.); 138° (LEY). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. nicht löslich in NH_3. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (Lo.), Giebt mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung eine intensiv blaue Färbung; in ätherischer. Lösung fällt $FeCl_3$ eine rothbraune, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Verbindung aus. Liefert in alkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid ein Natriumsalz Na. $C_{19}H_{15}ON_4$ (LEY).

Benzenylanilidoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{19}H_{14}O_5N_4 = C_6H_5.C[:N.O.C_6H_3(NO_2)_2].NH.C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen von 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) zu einer alkoholischen, mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat vermischten Lösung des Benzenylanilidoxims, neben einem Diäthoxynitrobenzol (W., H., *B.* **32**, 2690). — Orangefarbene Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzenylanilidoxim-O-Benzyläther $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5.C(:N.O.CH_2.C_6H_3).NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzenylanilidoxim mit Benzylchlorid (S. 26) und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (LEY, *B.* **31**, 241,). Aus Benzanilidimidchlorid (S. 729) und α-Benzylhydroxylamin (S. 302) (L.). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 76—77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in Ligroïn.

Benzenylanilidoxim-N-Benzyläther, Benzenyl-Benzyloxyamid-Phenylimidin $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(CH_2.C_6H_5).OH$ oder $\begin{matrix}C_6H_5.C.NH.C_6H_5\\ |{>}O\\ N.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$ (?). *B.* Beim Zufügen von ätherischer Benzanilidimidchloridlösung (S. 729) zu einer aus dem Chlorhydrat und der berechneten Menge Natriumäthylat erhaltenen alkoholischen β-Benzylhydroxylaminlösung (S. 304) (L., *B.* **31**, 243). — Blättchen aus verdünntem Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 148°. Unlöslich in Ligroïn. In alkoholischer Lösung bewirkt $FeCl_3$ eine intensiv blaue, in ätherischer eine dunkelrothbraune Färbung. — $(C_{20}H_{17}ON_2)_2Cu$. Broncefarbige, glänzende Blättchen bezw. braunrothe Nädelchen. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Benzenyl-p-Chloranilidoxim $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5.C(:N.OH).NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus Benz-p-Chloranilidimidchlorid (S. 730) und $NH_2.OH$ (L., *B.* **31**, 242). — Nadeln oder Blättchen aus Alkohol, die anscheinend Krystallalkohol enthalten. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Aceton und heissem Alkohol, schwer in Ligroïn. Eisenchloridreaction in Alkohol: blau, in Aether: rothbraun.

Benzenyl-o-Nitranilidoxim $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5.C(:N.OH)NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Benz-o-nitranilidimidchlorid (S. 730) und $NH_2.OH$ (L., *B.* **31**, 242). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 187° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aceton, schwer in Ligroïn. Färbt sich beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge intensiv roth.

* **Benzenyl-o-Toluidoxim** $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.C(:N.OH).NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1204, Z. 24 v. u.*). Schmelzp.: 142°. $FeCl_3$ giebt mit der Verbindung in alkoholischer Lösung eine blauviolette Färbung, in ätherischer Lösung eine rothbraune Fällung (L., *B.* **31**, 241).

Benzenylbenzylamidoxim $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.C(:N.OH).NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzhydroximsäurechlorid (Hptw. Bd. III, S. 46) und Benzylamin (S. 286) in Aether (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2695). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzenylbenzylamidoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{20}H_{16}O_5N_4 = C_6H_5.C(:N.O.C_6H_3(NO_2)_2].NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzenylbenzylamidoxim und 4-Chlor-1,3-Dinitro-

benzol (S. 50) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (W., H., *B.* **32**, 2696). — Hellgelbe Nadelbüschel aus viel Alkohol. Schmelzp.: 130°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

S. 1205, Z. 9 v. o. statt: „$C_6H_5.C\langle^{N.O.CO}_{N\ -}\rangle C_6H_4.CH_3$" *lies:* „$C_6H_5.C\langle^{N.O.CO}_{N.C_6H_4.CH_3}$".

* **Benzenylhydrazoximaminobenzyliden** $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5.C\langle^{N.O}_{NH}\rangle C(NH_2).C_6H_5$ (*S. 1205—1206*). *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Eintröpfeln von Brom in die conc. Lösung von Benzenylamidoxim in Eisessig (Krümmel, *B.* **28**, 2228). Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Benzenylamidoxim in Eisessig (K.). — $C_{14}H_{13}ON_3.HBr$. Schmelzp.: 132°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in NH_4Br und Dibenzenylazoxim (s. u.). Brom + Alkohol erzeugt ein Dibromid (s. u.).

Dibromid des Bromhydrats $C_{14}H_{13}ON_3.HBr.Br_2$. Rothes Pulver. Schmelzp.: 132° (K.). Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Dibenzenylazoxim (s. u.).

Benzenyloxyamidoxim $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5.C(:N.OH).NH.OH$. *B.* Durch Einwirkung von $NH_2.OH$ auf Benzhydroximsäurechlorid (Hptw. Bd. III, S. 46) (Ley, *B.* **31**, 2127). — Tafeln aus Ligroïn und Essigester. Schmelzp.: 115° unter enormer Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und warmem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Wird von $FeCl_3$ sowie von Alkalien blau gefärbt. Reducirt stark. Giebt bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid Benzonitril (S. 759). — $(C_7H_7O_2N_2)_2Cu$. Rothbraune, mikroskopische Blättchen. Unlöslich.

Verbindungen** $C_{14}H_{11}O_3N$ (*S. 1206—1208*). a) ****Benzhydroxamsäurebenzoylester, Dibenzhydroxamsäure $C_6H_5.C(:N.O.CO.C_6H_5).OH = C_6H_5.CO.NH.O.CO.C_6H_5$ (*S. 1206—1207*). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Natrium-Isonitroäthan (Spl. Bd. I, S. 61), vertheilt in Aether, und Benzoylchlorid bei 0° (Nef, *B.* **29**, 1220; Jones, *Am.* **20**, 8; vgl. {Kissel, *Ж.* **14**, 41}). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylnitromethan (S. 55) in 10 ccm Methylalkohol mit je 1 Mol.-Gew. $CH_3.O.Na$ und dann 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (H., *R.* **15**, 359). — Schmelzp.: 158—159° (J.). — *Kaliumsalz $C_6H_5.C(OK)(:NO.CO.C_6H_5)$ liefert beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Anilin Carbanilid (S. 186), mit Monoäthylanilin N-Aethylcarbanilid (S. 187) und mit Hydrazinhydrat Phenylcarbaminsäurehydrazid (S. 190); bei längerem Kochen mit Alkohol entsteht Phenylurethan (S. 179) (Thiele, Pickard, *A.* **309**, 192).

S. 1206, Z. 15 v. u. statt: „$2K.C_{14}H_{11}NO_3$" *lies:* „$2K.C_{14}H_{10}NO_3$".
S. 1206, Z. 15 v. u. statt: „$2C_7H_0O_2K$" *lies:* „$2C_7H_5O_2K$".

* **Methyläther, Methylbenzhydroximsäurebenzoat** $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5.C(:NO.CO.C_6H_5).O.CH_3$ (*S. 1207*). a) **α-Derivat, syn-Derivat* $\begin{matrix}C_6H_5.C.O.CH_3\\ \ddot{}\\ C_6H_5.CO.O.N\end{matrix}$ (*S. 1207*). Schmelzp.: 55° (Werner, Subak, *B.* **29**, 1158). Leicht löslich in Aether und Ligroïn.

b) * ***β-Aether, Anti-Derivat*** $\begin{matrix}C_6H_5.C.O.CH_3\\ \ddot{}\\ NO.CO.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 1207*). Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol.

Acetylderivate der Dibenzhydroxamsäure $C_{16}H_{13}O_4N$. a) ***O-Acetylderivat, Benzoylester der Acetylbenzhydroximsäure*** $C_6H_5.C(:NO.CO.C_6H_5).O.CO.CH_3$. *B.* Aus Acetylchlorid und dibenzhydroxamsaurem Kalium (s. o.) neben dem N-Acetylderivat (s. u) (Jones, *Am.* **20**, 19). — Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. Neutral. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

b) ***N-Acetylderivat, α-Benzoyl-β-Acetylbenzoylhydroxylamin*** $C_6H_5.CO.N(CO.CH_3).O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Natrium-Isonitroäthan (Spl. Bd. I, S. 61) (J., *Am.* **20**, 9). Aus Benzoylchlorid und dem Natriumsalz der Benzoylacethydroxamsäure (S. 757) (J.). Siehe auch oben das O-Acetylderivat (J.). — Monokline (Zirngiebl) Krystalle. Schmelzp.: 68—69°. Neutral. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, unlöslich in Alkalien. Giebt mit alkoholischem Kali die Dibenzhydroxamsäure.

* **Dibenzenylazoxim** $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5.C\langle^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_5$ (*S. 1207—1208*). *B.* Neben Benzhydroxamsäure, Iso-Phenylnitromethan (S. 55) und anderen Producten bei der Oxydation von Benzaldoxim mit Sulfomonopersäure (Bamberger, *B.* **33**, 1781). Beim Einleiten von Chlor in die alkoholische Lösung von Benzenylamidoxim (S. 752) (Krümmel, *B.* **28**, 2231). Aus Benzoylbenzimidchlorid (S. 735) oder Benzoylbenzamidin (Hptw. Bd. IV, S. 848) oder Phenylbenzoylbenzamidin (Hptw. Bd. IV, S. 848, Z. 20 v. o.) und Hydroxylamin (Beckmann, Sandel, *A.* **296**, 287). — Schmelzp.: 110° (Wolf, *B.* **31**, 2111).

*m-Nitrobenzenylazoxim-m-Nitrobenzenyl $C_{14}H_8O_5N_4 = NO_2.C_6H_4.C{<}^{NO}_{N=}{>}C.C_6H_4.NO_2$ (*S. 1208*). *B.* Beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem m-Nitrobenzenylhydrazoximamino-m-Nitrobenzyliden (Hptw. Bd. II, S. 1206) mit Alkohol (KRÜMMEL, *B.* **28**, 2231). — Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol.

b) ***Dibenzhydroximsäure*** $C_6H_5.C(:N.OH).O.CO.C_6H_5$ (*S. 1208*). Lagert sich sehr bald {in Dibenzhydroxamsäure um}; daneben entstehen Benzildioximsuperoxyd (Hptw. Bd. III, S. 294) und Benzoësäure (WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1654).

S. 1208, Z. 7 v. u. statt: „β-Modification" lies: „γ-Modification".

S. 1208, Z. 6 v. u. statt: „A. 186, 33, 281, 276" lies: „A. ***186****, 33;* ***281****, 276".*

S. 1208, Z. 6 v. u. statt: „Terchmann" lies: „Trechmann".

*Benzoylderivate von aromatischen Hydroxylaminen (*S. 1209, Z. 4—29 v. o.*).

β-Benzoyl-β-Phenylhydroxylamin, N-Phenyl-Benzhydroxamsäure $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5.CO.N(OH).C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenylhydroxylamin (S. 241) und Benzoësäureanhydrid (S. 725) in Aetherlösung, neben N-Phenyldibenzhydroxamsäure (s. u.) (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] **56**, 87). — Schmelzp.: 120—121°. Schwer löslich in Aether. Liefert mit Phenylisocyanat das α-Carbanilidoderivat (s. u.).

α-Carbanilido-β-Phenyl-β-Benzoylhydroxylamin $C_{20}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.CO.N(C_6H_5).O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen des N-Oxydiphenylharnstoffs (S. 245) mit Benzoylchlorid in Benzollösung (B., SCH., *J. pr.* [2] **56**, 86). Aus Phenylisocyanat (S. 183) und β-Benzoyl-β-Phenylhydroxylamin (s. o.) (B., SCH.). — Krystalle aus Aether durch Petroleumäther. Schmelzp.: 127°.

β-Carbanilido-β-Phenyl-α-Benzoylhydroxylamin $C_{20}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus N-Oxydiphenylharnstoff (S. 245) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (B., SCH., *J. pr.* [2] **56**, 85). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 100°. Wird durch alkoholische Natronlauge in den N-Oxydiphenylharnstoff und Benzoësäure zerlegt.

α,β-Dibenzoyl-β-Phenylhydroxylamin, N-Phenyldibenzhydroxamsäure $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_5.CO.N(C_6H_5).O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenylhydroxylamin (S. 241) und Benzoësäureanhydrid (S. 725) in Aetherlösung, neben Phenylbenzhydroxamsäure (s. o.) (B., SCH., *J. pr.* [2] **56**, 87). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Aether.

Benzoyl-4'-Nitroso-2,3'-Dimethyldiphenylhydroxylamin (vgl. S. 262) $C_{21}H_{18}O_3N_2 = CH_3.C_6H_4.N(O.CO.C_6H_5).C_6H_3(CH_3).NO$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 181—182° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether, kaltem Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Wasser; sehr leicht verseifbar (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1518).

α-Benzyl-β-Benzoylhydroxylamin *s. S. 750—751.* — **Nitroderivat** *s. Hptw. Bd. II, S. 1197, Z. 1 v. o.*

α-Carbanilido-β-Benzyl-β-Benzoylhydroxylamin $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.CO.N(CH_2.C_6H_5).O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzylhydroxylamincarbanilid (S. 304) und Benzoylchlorid in siedendem Benzol (BECKMANN, SCHÖNERMARK, *J. pr.* [2] **56**, 79). Aus β-Benzoyl-β-Benzylhydroxylamin (Hptw. Bd. II, S. 1209) und Phenylisocyanat (S. 183) (B., SCH.). — Krystalle aus Aether + Petroläther. Schmelzp.: 140°. Verseifbar durch KOH zu β-Benzoyl-β-Benzhydroxylamin.

β-Carbanilido-β-Benzyl-α-Benzoylhydroxylamin $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(CH_2.C_6H_5).O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzylhydroxylamincarbanilid (S. 304), Benzoylchlorid und Alkali (B., SCH., *J. pr.* [2] **56**, 78). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 120°. Verseifbar durch Natriumalkoholat in der Kälte zum Ausgangsmaterial.

α-Carbanilido-β-Benzoyl-β-Anisylhydroxylamin $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5.CO.N(CH_2.C_6H_4.O.CH_3)OCO.NH.C_6H_5$. *B.* Man entfernt die in α-Stellung befindliche Benzoylgruppe des αβ-Dibenzoyl-β-Anisylhydroxylamins (s. u.) durch Natriumalkoholat und ersetzt sie durch Phenylisocyanat (S. 183) (B., KÖNIG, *J pr.* [2] **56**, 83). — Blättchen. Schmelzp.: 92°.

β-Carbanilido-β-Anisyl-α-Benzoylhydroxylamin $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(CH_2.C_6H_4.O.CH_3).O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus a-Anisyl-a-Oxy-b-Phenylharnstoff (S. 438), Benzoylchlorid und Alkali (B., K., *J. pr.* [2] **56**, 83). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 134°.

αβ-Dibenzoyl-β-Anisylhydroxylamin $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_5.CO.N(CH_2.C_6H_4.O.CH_3).O.CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 64° aus Alkohol (B., K., *J. pr.* [2] **56**, 83).

Benzoylderivate von Nitrolsäuren.

Benzoylester der **Aethylnitrolsäure** $CH_3.C(NO_2):N.O.CO.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1139, Z 12 v. o. und Spl. Bd. II, S. 713.*

Benzoylester der **Isoamylnitrolsäure** $C_{12}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.C(NO_2):NO.C_7H_5O$. *B.* Man schüttelt 4-Nitro-2-Methylbutan (Spl. Bd. I, S. 65) erst einige Minuten

mit conc. Kalilauge, versetzt die Lösung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure und schüttelt dann mit Benzoylchlorid (S. 724) (WERNER, BUSS, *B.* **28**, 1280). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 83°.

Benzoylderivate von Hydroxamsäuren.

Benzoylformhydroxamsäure $C_8H_7O_3N$ = HC(OH):N.O.CO.C_6H_5. *B.* Aus Benzoylchlorid (S. 724) und dem Natriumsalz der Formhydroxamsäure (Spl. Bd. I, S. 697) (JONES, *Am.* **20**, 31). Aus freier Formhydroxamsäure und Benzoësäureanhydrid (S. 725) bei 70° bis 75° (BIDDLE, *A.* **310**, 15). — Prismen. Schmelzp.: 76,5—77,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, löslich in Natriumbicarbonat.

Benzoylformylchloridoxim $C_8H_6O_2NCl$ = CHCl:N.O.CO.C_6H_5. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf Benzoylformhydroxamsäure (s. o.) bei gelinder Wärme (B., *A.* **310**, 15). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 53,5—54,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren sowie beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von Benzoësäure und Salzsäure. Beim Behandeln mit überschüssigem Anilin (3 Mol.-Gew.) in ätherischer Lösung entsteht zunächst Benzanilid (S. 729) und Formylchloridoxim (Spl. Bd. I, S. 490), durch weitere Einwirkung von Anilin auf dieses auch Phenylisuretin (S. 238).

Benzyloximidoformylbenzoyloxyd $C_{15}H_{13}O_3N$ = C_6H_5.CH_2.O.N:CH.O.CO.C_6H_5. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Ag-Salz der Benzylformhydroxamsäure (S. 302) in Aether (B., *A.* **310**, 23). Neben α-Benzyl-β-Benzoylhydroxylamin (S. 750—751) auch beim Schütteln einer Lösung von Benzylformhydroxamsäure in verdünnter Natronlauge mit Benzoylchlorid (B.). — Platten (aus Ligroïn). Schmelzp.: 29,5—30,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Wird durch Säuren leicht in Benzoësäure, Ameisensäure und α-Benzylhydroxylamin (S. 302) zerlegt.

Benzoylester der Benzoylformhydroximsäure $C_{15}H_{11}O_4N$ = HC(O.CO.C_6H_5): N.O.CO.C_6H_5. *B.* Aus Benzoylchlorid und dem Natriumsalz der Formhydroxamsäure (Spl. Bd. I, S. 697) (JONES, *Am.* **20**, 32). — Nadeln. Schmelzp.: 109—111°. Sehr wenig löslich in Wasser und in kalten Alkalien.

Benzoylacethydroxamsäure $C_9H_9O_3N$ = CH_3.CO.NH.O.CO.C_6H_5 = CH_3.C(OH):N.O. CO.C_6H_5. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei 2-tägigem Stehen, bei 0°, von 20 g Natrium-Isonitroäthan (Spl. Bd. I, S. 61), vertheilt in Aether, mit 28,8 g Benzoylchlorid (NEF, *B.* **29**, 1219; J., *Am.* **20**, 4). Aus Acethydroxamsäure (Hptw. Bd. I, S. 1244). und Benzoylchlorid (N.; J.). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 69—70°. Geht beim Liegen in eine bei 98—99° schmelzende, beständigere Modification über. Letztere bildet monokline (ZIRNGIEBL) Krystalle. Zur Umwandlung der beiden Formen in einander vgl. auch: CAMERON, *C.* **1898** II, 478. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, Aether und in Bicarbonaten, schwer in heissem Wasser. Wird durch Alkalien oder heisses Wasser leicht in Benzoësäure und Acethydroxamsäure gespalten. — K.$C_9H_8O_3N$. Leicht löslich in Wasser (J.).

Benzoylester der Benzoylacethydroxamsäure $C_{16}H_{13}O_4N$ = CH_3.C(O.CO.C_6H_5): N.O.CO.C_6H_5. *B.* Aus Benzoylchlorid und Natrium-Isonitroäthan (Spl. Bd. I, S. 61) sowie aus Benzoylchlorid und dem Natriumsalz der Benzoylacethydroxamsäure (s. o) (J., *Am.* **20**, 9). — Oel. Unlöslich in Alkalien. Giebt mit alkoholischem Kali die Benzoylacethydroxamsäure.

Dibenzoylacethydroxamsäure CH_3.CO.N(CO.C_6H_5).O.CO.C_6H_5 *s. N-Acetylderivat der Dibenzhydroxamsäure (S. 755).*

Benzoylester der Carbäthoxyhydroxamsäure $C_{10}H_{11}O_4N$ = C_2H_5O.CO.NH.O.CO. C_6H_5. *B.* Aus Benzoylchlorid und dem Kaliumsalz des Oxyurethans (Spl. Bd. I, S. 716) (J., *Am.* **20**, 49). — Krystalle. Schmelzp.: 38—39° unter Zersetzung. Flüchtig. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Dibenzoylester der Carbäthoxyhydroxamsäure $C_{17}H_{15}O_5N$ = C_2H_5.O.C(O.CO. C_6H_5):N.O.CO.C_6H_5 oder C_2H_5.O.CO.N(O.CO.C_6H_5).CO.C_6H_5. *B.* Aus dem Natriumsalz des Monobenzoylesters und Benzoylchlorid (J., *Am.* **20**, 50). — Prismen. Schmelzp.: 72—75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylderivate von Sulfhydroxamsäuren.

Dibenzoylderivat der p-Toluolsulfhydroxamsäure $C_{21}H_{17}O_5NS$ = CH_3.C_6H_4. SO_2.NO(CO.C_6H_5)$_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfhydroxamsäure durch Benzoylchlorid (S. 724) in Kaliumcarbonat-Lösung (E. v. MEYER, *C.* **1901** I, 455). — Sechseckige Tafeln. Schmelzpunkt: 120°.

Benzoylderivat des Di-p-toluolsulfonhydroxylamins $C_{21}H_{19}O_6NS_2$ = (CH_3.C_6H_4. SO_2)$_2$N.O.CO.C_6H_5. Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 186° (E. v. M.).

Benzoylderivate von Aldoximen, *Ketoximen (*S. 1209*) und Hydroxylaminoketonen.

Benzoylformaldoxim $C_{24}H_{21}O_6N_3$ = $(CH_2:NO.CO.C_6H_5)_3$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid (S. 725) auf die ätherische Lösung von Formaldoxim (Spl. Bd. I, S. 490) (DUNSTAN, BOSSI, *Soc.* **73**, 358). — Nadeln. Schmelzp.: 159° unter Zersetzung.

*Benzoylacetoxim $C_{10}H_{11}O_2N$ (*S. 1209*). a) ***Stabile Form*** $(CH_3)_2C:NO.CO.C_6H_5$ (*S. 1209*). *B.* {. . . . (JANNY, ...)}. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (S. 724) auf Acetoxim-Natrium (Spl. Bd. I, S. 547), neben dem flüssigen Isomeren (s. u.). Aus letzterem durch Umlagerung bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen oder bei der Einwirkung von verdünnten Alkalien oder Säuren (SCHMIDT, *B.* **31**, 3227). — Krystalldrusen aus (24 Thln.) Ligroïn. Rhombische Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 43—44°.

b) ***Labile Form*** $(CH_3)_2C\overset{O}{\frown}N.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung unzureichender Mengen Benzoylchlorid auf in Aether suspendirtes Acetoxim-Natrium (Spl. Bd. I, S. 547) (S., *B.* **31**, 3227). — Leicht bewegliches Oel. Löslich in ca. 15 Thln. Ligroïn, mit Alkohol, Aether und Benzol mischbar. D^{14}_4: 1,0981. n_D^{14}: 1,5279. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung intensiv rothviolett. Geht bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die stabile Form (s. o.) über, rasch beim Erhitzen, sowie bei der Einwirkung verdünnter Alkalien oder Säuren.

Benzoylverbindung des Oxims des Trimethylacetonylammoniumchlorids $C_{13}H_{19}O_2N_2Cl$ = $C_6H_{14}ON_2(CO.C_6H_5)Cl$. *B.* Aus dem Oxim (1 g) (Spl. Bd. I, S. 692) durch Erhitzen ($3^1/_2$ Stunde, Wasserbad) mit Benzoylchlorid (3 g) (FURNÉE, *Ar.* **236**, 352). — $C_{13}H_{19}O_2N_2Cl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 165°. — $(C_{13}H_{19}O_2N_2Cl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 212°.

Benzoylmesityloxim $C_{13}H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2C:CH.C(CH_3):N.O.CO.C_6H_5$ (vgl. Spl. Bd. I, S. 551). a) ***Derivat des α-Oxims.*** Schräge, vierseitige Tafeln aus Aether oder Petroleumäther. Schmelzp.: 45—46° (HARRIES, GLEY, *B.* **32**, 1333).

b) ***Derivat des β-Oxims.*** Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp: 44—45° (H., G.).

Benzoyldiacetonhydroxylamin $C_{13}H_{17}O_3N$ = $(CH_3)_2C(NH.O.CO.C_6H_5).CH_2.CO.CH_3$. Glänzende Blättchen aus Aceton + Wasser oder Petroleumäther. Schmelzp.: 165°. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 1378).

Benzoylderivat des **1-Methylcyclopentanoxims(2)** (vgl. Spl. Bd. I, S. 552) $C_{13}H_{15}O_2N$ = $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ \vdots \\ CH_2 \text{——} CH_2 \end{matrix}\!\!>C:N.O.CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 63,5° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1022).

Benzoylderivat des Isoacetophoronoxims (vgl. Spl. Bd. I, S. 556) $C_{16}H_{19}O_2N$ = $C_9H_{14}:N.O.CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 99° (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 190).

Benzoyl-Bis-isonitrosocyclopentadiën $C_{24}H_{18}O_4N_2$ = $\left[\begin{matrix} CH:CH \\ \vdots \\ CH:CH \end{matrix}\!\!>C:N.O.CO.C_6H_5\right]_2$. Krystallpulver oder Nädelchen aus Chloroform + absolutem Alkohol. Schmelzp.: 208° bis 209° unter Zersetzung (THIELE, *B.* **33**, 669).

Benzoylderivate von Chinonmonoximen (Nitrosophenolen) *siehe unter Chinonen im Hptw. Bd. III u. Spl. dazu; z. B. Benzoat des Benzochinonmonoxims (p-Nitrosophenols) $O:C_6H_4:NO.CO.C_6H_5$, Hptw. Bd. III, S. 331.*

Benzoylderivat von Isonitrososäuren.

Benzoyloximinomethylisoxazolon $C_{11}H_8O_4N_2$ = $\begin{matrix} CH_3.C\text{—}C:N.O.CO.C_6H_5 \\ N.O.CO \end{matrix}$. Fast unlöslich in Wasser und Alkalien (JOWITSCHITSCH, *B.* **28**, 2101).

Benzoyloxim des **Diäthylacetessigsäureäthylesters** $C_{17}H_{23}O_4N$ = $CH_3.C[C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5]:NO.CO.C_6H_5$. *B.* Aus dem Oxim, Benzoylchlorid und Alkali (BETTI, *G.* **28** I, 276). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 70—71°.

Benzoylderivat des Oxims vom **1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)-Aethylester** $C_{21}H_{27}O_4N$ *s. Spl. Bd. I, S. 268.*

Benzoylderivat des Oxims vom **1-Methyl-5-Hexylcyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4)-Aethylester** $C_{23}H_{31}O_4N$ *s. Spl. Bd. I, S. 628.*

Benzoylderivat des Oxims vom **1-Methyl-5-Isobutylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6)-Diäthylester** $C_{24}H_{31}O_6N$ *s. Spl. Bd. I, S. 389.*

*Benzoylderivate von Amidoximen (*S. 1209—1210*).

S. 1210, Z. 7 v. o. statt: „B. 13" lies: „R. 13".

Cyanäthenylbenzoylamidoxim $C_{10}H_9O_2N_3$ = $CN.CH_2.C(NH_2):N.O.C_7H_5O$. Blättchen. Schmelzp.: 184—192° unter Zersetzung (SCHMIDTMANN, *B.* **29**, 1169). — Leicht löslich in heissem absolutem Alkohol, schwer in siedendem Wasser, Aether und Benzol.

Malonendibenzoyldiamidoxim $C_{17}H_{16}O_4N_4$ = $CH_2[C(NH_2):N.O.CO.C_6H_5]_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 183—185° unter Zersetzung (SCH., *B.* **29**, 1170). Leicht löslich in

siedendem Alkohol, schwer in Chloroform, Aether, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in Wasser und Malonendiazoximdibenzenyl (s. u.).

Malonendiazoximdibenzenyl $C_{17}H_{12}O_2N_4 = CH_2(C\langle\begin{smallmatrix}N\\N.O\end{smallmatrix}\rangle C.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Malonendibenzoyldiamidoxim mit Natronlauge von 10% (SCH.). — Nädelchen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol Benzol und Ligroïn, fast unlöslich in Wasser.

***Benzonitril, Phenylcyanid** $C_7H_5N = C_6H_5.CN$ (*S. 1210—1212*). *B.* Beim Vermischen von Stickstoffmagnesium mit Benzoësäureanhydrid (S. 725) (EMMERLING, *B.* **29**, 1635). Beim Einleiten von Benzoldampf und Cyan in $AlCl_3$ (DESGREZ, *Bl.* [3] **13**, 735). Bei der Einwirkung von Knallquecksilber auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$, bezw. bei Anwendung eines Gemisches von $AlCl_3$, $AlCl_3 + 6H_2O$ und $Al(OH)_3$ neben syn-Benzaldoxim, Benzaldehyd und Benzamid (SCHOLL, *B.* **32**, 3496). Durch Erhitzen von Benzoësäure mit Aethylencyanid (MATHEWS, *Am. Soc.* **20**, 650). Beim Destilliren des Benzenylmethylimidchlorids (S. 727) neben Methylchlorid und Kyaphenin (S. 763) (v. PECHMANN, *B.* **33**, 612). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzenyloxyamidoxim (S. 755) (LEY, *B.* **31**, 2128). — Schmelzpunkt: —12,9° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 157). Kp: 190,7° (i. D.). D^4_4: 1,0191. D^{15}_{15}: 1,0102. D^{25}_{25}: 1,0036. Magnetisches Drehungsvermögen: 11,85 bei 15,7° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218; COSTA, *J.* **1891**, 336. Specifische Wärme, Verdampfungswärme: LOUGUININE, *C.* **1900** I, 451. Molekulare Siedepunktserhöhung: 36,5° (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 31). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 785. Aus der Verbindung des Benzonitrils mit $AlCl_3$ erhält man nach mehrstündigem Erhitzen auf 140—160° und Behandlung mit Eiswasser etwas Kyaphenin, während viel Benzonitril zurückerhalten wird (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1054). Durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht entsteht Benzonitrilhexachlorid (MATTHEWS, *Soc.* **77**, 1273). Liefert beim Erwärmen mit verdünnter, alkoholischer Kalilauge fast quantitativ Benzamid (S. 726) (RABAUT, *Bl.* [3] **21**, 1075). Beim Kochen mit Natrium + Benzol entstehen Kyaphenin und Dihydrotetraphenyltriazin $C_{27}H_{21}N_3$. Beim Kochen mit Anilin und Natrium + Benzol entsteht Benzenylphenylamidin; ähnlich wirken o-Toluidin und m-Xylidin; mit p-Toluidin und Natrium entsteht bei Gegenwart von Benzol eine Base $C_{17}H_{14}N_2$, bei Gegenwart von absolutem Aether dagegen Benzenyl-p-Tolylamidin (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 113). Mit Methylphenylhydrazin und Natrium + Benzol entsteht Methylphenylbenzenylhydrazidin (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 168). Verbindet sich mit Hydrazin zu Diphenylisodihydrotetrazin $C_{14}H_{12}N_4$ (S. 762).

Benzonitril verbindet sich mit Aluminiumchlorid direct zu Krystallen $2C_7H_5N.AlCl_3$ vom Schmelzp.: 75°. In Gegenwart von CS_2 entstehen Nadeln $C_7H_5N.AlCl_3$ vom Schmelzp.: 85° (PERRIER, *Bl.* [3] **13**, 1033). Beim Erhitzen oberhalb 360° destillirt aus beiden Verbindungen ein Körper $C_7H_5N.2AlCl_3$ (Schmelzp.: 103—105°) über. — Benzonitrilkupferchlorür $Cu_2Cl_2.2C_7H_5N$. Weisse Krystalle. Sehr wenig löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 786).

*S. 1211, Z. 15—16. Die hier angegebene Bildungsweise: {Aus Brombenzol, Cyanurchlorid ..... und Natrium (Klason, J. pr. [2] **35**, 83)} bezieht sich auf Kyaphenin und ist hier zu streichen.*

S. 1212, Z. 19 v. o. statt: „Phenyldichloracetamid" lies: „Phenyldichlorformamid".
S. 1212, Z. 25 v. o. statt: „Phenyldibromacetamid" lies: „Phenyldibromformamid".
S. 1212, Z. 25 v. o. statt: „$C_6H_5.NH.2HBr$" lies: „$C_6H_5.CN.2HBr$".
S. 1212, Z. 29 v. o. statt: „Phenyldijodacetamid" lies: „Phenyldijodformamid".

*Benzonitril und Alkohole (*S. 1212—1213*).

Benziminomethyläther $C_8H_9ON = C_6H_5.C(:NH).O.CH_3$. *B.* Analog dem Aethyläther (S. 760) (WHEELER, *Am.* **17**, 397). — Bleibt bei —30° flüssig. Kp_{13}: 96°. Ist in reinem Zustand monatelang ohne Veränderung haltbar (WH., WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 68). Bei längerem Erhitzen auf 250—280° erfolgt Spaltung in Methylalkohol und Benzonitril, von dem ein Theil sich zu Kyaphenin (S. 763) polymerisirt (WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, *B.* **33**, 1471). Wird von Wasser langsam in Holzgeist und Benzamid (S. 726) zerlegt. Durch Einwirkung von Methyljodid entstehen Methylbenzamid (S. 727), Benzamid, Benzonitril und etwas Kyaphenin (WH., *Am.* **23**, 138). Beim Erwärmen mit o-Aminophenol entstehen Benzenyl-o-Aminophenol (S. 739), NH_3 und Holzgeist. — $(C_8H_9ON.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_8H_9ON.C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 163° (WH., WA., M.).

N-Bromderivat, Benzbromiminomethyläther $C_8H_8ONBr = C_6H_5.C(:NBr).O.CH_3$. *B.* Bei Behandlung von Benziminomethyläther mit Brom (WH., WA., *Am.* **19**, 138). — Hellgelbes Oel, welches unter 20 mm Druck destillirt werden kann.

N-Jodderivat $C_8H_8ONJ = C_6H_5.C(:NJ).O.CH_3$. *B.* Bei Erwärmung von Benziminomethyläther mit Jod auf dem Wasserbade (Wh., Wa., *Am.* **19**, 139). — Hellgelbes Oel. Lässt sich auch bei 13 mm Druck nicht unzersetzt destilliren.

Phenylderivat, Benzphenyliminomethyläther $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).O.CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Benziminomethyläther und Anilin (Wislicenus, Goldschmidt, *B.* 33, 1471). — Kp_8: 145—150° (fast unzersetzt). Geht durch 6-stdg. Erhitzen auf 270° bis 280° zu etwa 35 % in Benzoylmethylanilid (S. 730) über.

Acetylderivat des Benziminomethyläthers $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5.C(O.CH_3):N.CO.CH_3$. *B.* Aus Benziminomethyläther und Acetylchlorid (Wh., W., *Am.* **19**, 137). — Flüssig. Kp_{15}: 139°. Beim Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol entsteht Acetylbenzamid (S. 735).

Carbäthoxylderivat $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5.C(O.CH_3):N.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benziminomethyläther und Chlorkohlensäureester in ätherischer Lösung (Wh., Wa., M., *Am.* **20**, 69). — Oel. Kp_{14}: 155°. Giebt mit verdünnter, kalter Salzsäure Benzoylurethan (S. 743).

Thiocarbanilsäurederivat $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5.C(O.CH_3):N.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und Benziminomethyläther (Wh., Sanders, *Am. Soc.* **22**, 371). — Tafeln. Schmelzp.: 132°. Giebt mit HCl ab-Phenylbenzoylthioharnstoff (Hptw. Bd. II, S. 1172).

Aethoxalylderivat $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5.C(O.CH_3):N.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloroxalsäureester (7,7 g) und Benziminomethyläther (15,4 g) in Aether (Wh., Wa., M., *Am.* **20**, 70). — Kp_{14}: 192°. Giebt an der Luft oder beim Kochen mit Wasser Benzoësäureester und Oxamäthan.

Benzoylderivat $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5.C(O.CH_3):N.CO.C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (S. 724) und 2 Mol.-Gew. Benziminomethyläther in ätherischer Lösung (Wh., Wa., M., *Am.* **20**, 69). — Kp_{12}: 210—212°. Spaltet mit HCl oder an der Luft Dibenzamid (S. 735) ab.

***Benziminoäthyläther** $C_9H_{11}ON = C_6H_5.C(:NH).O.C_2H_5$ (*S. 1212—1213*). *B.* Durch Erhitzen von Benzamid (S. 726) mit Aethyljodid und Ag_2O (Lander, *Soc.* **77**, 736). — Kp_{15}: 101—102° (Wh., Wa., M., *Am.* **20**, 71). Hydrazinhydrat erzeugt zunächst Benzenylhydrazidin (S. 761), dann Dibenzenylhydrazidin (S. 762); durch Umwandlung des Benzenylhydrazidins entsteht ferner unter dem Einfluss einer geringen Menge überschüssigen freien Hydrazins Diphenyldihydrotetrazin (S. 762), unter dem Einfluss von Alkali und Luftsauerstoff Diphenyldihydrotriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1184) (Pinner, *B.* **30**, 1871; *A.* **297**, 221). Wird beim Erhitzen mit Aethyljodid zu Aethylbenzamid (S. 727) umgelagert (Wh., Johnson, *Am.* **21**, 190). — Mercurichloridverbindung $C_6H_5.CCl(O.C_2H_5):NH.HgCl$. Farblose Nadeln (Wh., Wa., M.).

S. 1212, Z. 2 v. u. statt: „C_7H_5Cl“ lies: „C_2H_5Cl“.

N-Chlorderivat $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5.C(:NCl).O.C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 5 g salzsaurem Benziminoäthyläther in eine NaOCl-Lösung (erhalten durch Einleiten von 22—25 g Chlor in eine im Kältegemisch befindliche Lösung von 20 g NaOH in 180 g Wasser) (Stieglitz, *Am.* **18**, 755). Man schüttelt mit Ligroïn aus und verdunstet die durch wenig festes Aetzkali entwässerte Ligroïnlösung. — Oel. Kp_{16}: 130—132°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Chloroform. Beim Kochen am Kühler erfolgt Zerlegung unter Bildung von Benzonitril, Benzamid u. a. Wässerige Alkalien sind in der Kälte ohne Einwirkung. Salzsäure zerlegt langsam in Chlor und Benziminoäthyläther.

N-Bromderivat $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5.C(:NBr).O.C_2H_5$. *B.* Bei kurzem Schütteln von 1,3 g salzsaurem Benziminoäthyläther mit NaBrO (9,2 g Brom und 4,6 g NaOH, gelöst in 40 g Wasser) (St., *Am.* **18**, 760). — Oel. Beim Erhitzen für sich entweicht Benzonitril. Wird von Wasser langsam zersetzt unter Bildung von Benziminoäthyläther. HCl scheidet sofort Brom aus, conc. wässeriges Ammoniak entwickelt Stickstoff.

Acetylderivat $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5.C(O.C_2H_5):N.CO.CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Benziminoäthyläther und 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid in ätherischer Lösung (Wheeler, Walden, *Am.* **19**, 138). — Flüssig. Kp_{17}: 156° (Wh., W., Metcalf, *Am.* **20**, 71). Giebt mit Säuren Acetylbenzamid (S. 735), mit Benzoylchlorid Tribenzamid (S. 735).

Propionylderivat $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5.C(O.C_2H_5):N.CO.C_2H_5$. Kp_{17}: 161—162° (Wh., W., M., *Am.* **20**, 72).

Normalbutyrylderivat $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5.C(O.C_2H_5):N.CO.C_3H_7$. *B.* Aus N-Butyrylchlorid und Benziminoäthyläther in Aether (Wh., W., M., *Am.* **20**, 72). — Kp_{16}: 167°.

Thiocarbanilsäurederivat $C_{16}H_{16}ON_2S = C_6H_5.C(O.C_2H_5):N.CS.NH.C_6H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 119° (Wh., Sanders, *Am. Soc.* **22**, 372).

Benzoylthiocarbamidsäurederivat $C_{17}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5.C(O.C_2H_5):N.CS.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 131—132° (Wh., S., *Am. Soc.* **22**, 374).

Aethoxalylderivat $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5.C(O.C_2H_5):N.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benziminoäthyläther und Chloroxalsäureester in Aether (Wh., W., M., *Am.* **20**, 73). — Kp_{11}: 190—195°. Zersetzt sich leicht in Oxamäthan und Aethylbenzoat.

Benzoylderivat, Benzoyliminoäthylbenzoat $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5.C(O.C_2H_5):N.CO.C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Benziminoäthyläther und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in ätherischer Lösung (WH., W., *Am.* **19**, 137). Aus Dibenzamidsilber (S. 735) und Aethyljodid (WH., W., M., *Am.* **20**, 73). — Spiessige oder rhomboïde Krystalle. Schmelzp.: 65°. Wird durch kalte Alkalien nicht verändert. Giebt mit Schwefelsäure Dibenzamid, mit Benzoylchlorid Tribenzamid (S. 735), beim Erhitzen in trockenem Ammoniak Benzonitril, Kyaphenin (S. 763), Benzamid (S. 726) und Alkohol (WH., W., M.).

Benziminonormalpropyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.C(:NH).O.CH_2.CH_2.CH_3$. Farbloses, angenehm riechendes Oel. Kp_{12}: 115,5°. Kp_{765}: 232° (WH., W., M., *Am.* **20**, 74). — $C_{10}H_{13}ON.HCl$. Schmelzp.: 125° unter Zersetzung. — Pikrat. Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 261° unter Zersetzung.

Acetylderivat $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5.C(O.C_3H_7):N.CO.CH_3$. Kp_{13}: 153° (WH., W., M., *Am.* **20**, 74). Giebt an der Luft oder durch Säuren Acetbenzamid.

Benzoylderivat $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5.C(O.C_3H_7):N.CO.C_6H_5$. Kp_{17}: 231—232,5° (WH., W., M., *Am.* **20**, 75).

* **Benziminoisobutyläther** $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5.C(:NH).O.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 1213*). *B.* Durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit eiskalter, 10%iger Natronlauge und Destillation unter vermindertem Druck (WH., W., M., *Am.* **20**, 75). — Kp_9: 117,5—120°. Kp_{760}: 248—250°. — Rhodanat $C_{12}H_{16}ON_2S = C_6H_5.C(OC_4H_9)(:NH_2.S.CN)$. Nadeln. Schmelzpunkt: ca. 130° (WH., SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 377). Zersetzt sich mit warmem Wasser in Ammoniumrhodanat und Benzoësäure-Isobutylester (S. 714).

Carbanilsäurederivat $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.C(O.C_4H_9):N.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Benziminoisobutyläther (WH., S., *Am. Soc.* **22**, 370). — Prismen. Schmelzp.: 99—100°. Giebt bei der Spaltung mit HCl ab-Phenylbenzoylharnstoff (S. 736). Mit Anilin entsteht Benzenylphenylcarbanilamidin.

Thiocarbanilsäurederivat $C_{18}H_{20}ON_2S = C_6H_5.C(O.C_4H_9):N.CS.NH.C_6H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 125° (WH., S., *Am. Soc.* **22**, 373).

Acetylthiocarbamidsäurederivat $C_{14}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5.C(O.C_4H_9):N.CS.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Benziminoisobutyläther und Acetylrhodanid (WH., S., *Am. Soc.* **22**, 374). — Nadeln Schmelzp.: 125—126°. Giebt mit Salzsäure Acetylthioharnstoff.

Benzoylthiocarbamidsäurederivat $C_{19}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5.C(O.C_4H_9):N.CS.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 120° (WH., S., *Am. Soc.* **22**, 375).

Jodmethylat des Benzoylthiocarbamidsäurederivats $C_{19}H_{20}O_2N_2S.CH_3J$. Prismen. Schmelzp.: 204—205° (WH., S., *Am. Soc.* **22**, 375).

Benzoylderivat des Benziminoisobutyläthers $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5.C(O.C_4H_9):N.CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 54,5°. Kp_{15}: 228—235° (WH., WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 75).

Benziminobenzhydryläther $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5.C(:NH).O.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benziminoxydiphenylessigsäure $C_{21}H_{17}O_3N$ mit 33%iger Kalilauge (JAPP, FINDLEY, *Soc.* **75**, 1030). — *Darst.* Die ätherische Lösung von 3 g Benzhydrol und 2 g Benzonitril wird mit Salzsäuregas gesättigt (J., F.). — Farblose Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig.

Die im Hptw. Bd. II, S. 1213, Z. 20—16 v. u. als Phenylhydrazincarbimin aufgeführte Verbindung ist als Diphenylisodihydrotetrazin $C_6H_5.C\lessdot{}^{N.NH}_{NH.N}\gtrdot C.C_6H_5$ *erkannt worden und hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 1214 u. Spl. Bd. II, S. 762.*

* **Hydrazinderivate des Benziminoäthyläthers** (*S. 1213—1215*). Vgl. dazu PINNER, *A.* **297**, 240 ff.

* **Benzenylhydrazidin** $C_7H_9N_3 = C_6H_5.C(NH_2):N.NH_2$ (*S. 1213*). *B.* {....(PINNER,....} *A.* **297**, 242). — *Darst.* {Man trägt} 1½ {Mol.-Gew. Hydrazinsulfat in} die äquivalente Menge {Kalilauge, versetzt nach dem Abkühlen allmählich mit} 1½ Mol.-Gew. {salzsaurem Benziminoäthyläther}, fügt unter Umschütteln Alkohol hinzu, bis das ausgeschiedene Oel sich gelöst hat und lässt 2 Tage stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, schüttelt wiederholt mit Aether aus und entzieht dem Aether durch Salzsäure das Benzenylhydrazidin (P.). — Unbeständiges Oel. — $C_7H_9N_3.HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 163°.

* **Glyoxalenbisbenzenylhydrazidin** $C_{16}H_{16}N_6 = [C_6H_5.C(:NH).NH.N:CH.]_2$ (*S. 1213*). *B.* {....(PINNER,....}; *A.* **297**, 247).

* **Benzoylbenzenylhydrazidin** $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5.C(NH_2):N.NH.C_7H_5O = C_6H_5.C(NH_2):N.N:C(OH).C_6H_5$ (*S. 1214*). *B.* {....(PINNER,....}; *A.* **297**, 244). — *Darst.* Man sättigt das Gemisch aus Benzenylhydrazidin, Benzoylchlorid und Natronlauge mit CO_2 und behandelt den abfiltrirten Niederschlag mit Salzsäure, wobei Dibenzoylhydrazin ungelöst zurückbleibt; aus der sauren Lösung wird durch K_2CO_3 Benzoylbenzenylhydrazidin gefällt (P., *A.* **297**, 244). Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in eine Lösung von Dibenzenylhydrazidin in 5 Mol.-Gew. Salzsäure (P., *A.* **297**, 253). — Zerfällt beim Er-

hitzen in Diphenyltriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1187) und Wasser. *Salpetrige Säure erzeugt Diphenyldiazoxol* (s. u.). — $C_{14}H_{13}ON_3.2HCl$. Prismen. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Wasser, zerfliesslich in Alkohol.

S. 1214, Z. 3 v. o. statt: „B. 26, 131" lies: „B. 26, 2131".

*Dibenzenylhydrazidin $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5.C(NH_2):N.N:C(NH_2).C_6H_5$ (*S. 1214*). *B.* Aus 1½ Mol.-Gew. Hydrazin und 2 Mol.-Gew. Benziminoäthyläther (S. 760) in alkalischer Lösung (PINNER, *A.* **297**, 249). Man lässt 1—2 Tage stehen, behandelt den abfiltrirten Niederschlag mit Aceton, verdunstet die Acetonlösung, löst den Rückstand in Essigsäure von 2% und fällt die filtrirte Lösung sofort durch K_2CO_3. — Schmelzp.: 203°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird Diphenyltriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1187) gebildet. Beim Versetzen einer Lösung in Essigsäure von 12% mit $NaNO_2$ entstehen Benzenyltetrazotsäure und Dibenzamid (S. 735). *Beim Versetzen einer salzsauren Lösung mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ entstehen salzsaures Benzoylbenzenylhydrazidin (s. o.) und mit 4 Mol.-Gew. $NaNO_2$ salzsaures Nitrosobenzoylbenzenylhydrazidin (s. u.), dann Diphenyldiazoxolhydrat (s. u.)*

Das im Hptw. Bd. II, S. 1214, Z. 22 v. o. aufgeführte Diacetyldibenzenylhydrazidin *ist zu streichen* (PINNER, *A.* **297**, 251).

*Salzsaures Nitrosobenzoylbenzenylhydrazidin $C_{14}H_{15}O_3N_4Cl = C_6H_5.C(NH.NO):N.N:C(OH).C_6H_5.HCl + H_2O$ (*Die im Hptw. Bd. II, S. 1214, Z. 27 v. o. als Chlorhydrat des „Körpers $C_{14}H_{12}O_2N_4$" aufgeführte Verbindung*). *B.* {Man versetzt .... 12 Stunden .... stehen} (PINNER, *A.* **297**, 253). — Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Das im Hptw. Bd. II, S. 1214, Z. 30 v. u. aufgeführte Diphenyltriazol *und sein* Acetylderivat (*Z. 23 v. u.*) *sind auch im Hptw. Bd. IV, S. 1187 beschrieben und daher hier zu streichen.*

*Diphenyldiazoxolhydrat $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.C(OH):N.N:C(OH).C_6H_5$ (*S. 1214, Z. 21 v. u. die im Hptw. als* ***Isodibenzoylhydrazin*** *bezeichnete Verbindung*). Vgl. PINNER, *A.* **297**, 254, 255.

*Diphenyldihydrotetrazin $C_{14}H_{12}N_4 = C_6H_5.C{<}^{N-\!-N}_{NH.NH}{>}C.C_6H_5$ (*S. 1214*). *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 2 g Thiobenzamid (Hptw. Bd. II, S. 1292), gelöst in 12 ccm Alkohol von 96%, mit 3,5 ccm 6,5-fach Normal-Hydrazinlösung (JUNGHAHN, *B.* **31**, 312). — *Darst.*: P., *A.* **297**, 258. — Hellorangefarbene Nadeln aus Aceton. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in Aceton. {Beim Kochen mit conc. Salzsäure entstehen Diphenylisodihydrotetrazin und wenig} Diphenyldiazoxol (s. u.).

*S. 1214, Z. 6 v. u. füge nach: „B. **27**, 1004" hinzu: „A. **297**, 259".*

*Diacetylderivat des Diphenyldihydrotetrazins $C_{18}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5.C{<}^{N.N}_{CH_3.CO.N.N.CO.CH_3}{>}C.C_6H_5$ (*S. 1214, Z. 5 v. u.*). Vgl. PINNER, *A.* **297**, 259.

*Diphenylisodihydrotetrazin, s-3,6-Diphenyldihydrotetrazin $C_{14}H_{12}N_4 = C_6H_5.C{<}^{NH.N}_{N.NH}{>}C.C_6H_5$ (*S. 1214, Z. 2 v. u.*). *B.* Aus Benzoylhydrazin (Hptw. Bd. II, S. 1308) beim Erhitzen, neben anderen Producten (SILBERRAD, *Soc.* **77**, 1188). Bei 8-stdg. Erhitzen auf 150° von 1 Mol.-Gew. Benzonitril (S. 759) mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 256; C., *J. pr.* [2] **52**, 272). — *Darst.* Entsteht quantitativ, wenn man 3 Thle. Benzoylhydrazin mit 1 Thl. Hydrazinhydrat auf 230° erhitzt (S., *Soc.* **77**, 1190). — Nadeln oder flache Prismen. Schmelzp.: 263°.

*S. 1215, Z. 3 v. o. füge nach: „B. **27**, 1004" hinzu: „A. **297**, 260".*

*Jodmethylat $C_{14}H_{12}N_4.CH_3J$ (*S. 1215*). *B.* {.... (PINNER,} *A.* **297**, 262). Unlöslich in Wasser und Aether.

*Acetylderivat $C_{16}H_{14}ON_4 = C_{14}H_{11}N_4.C_2H_3O$ (*S. 1215*). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

*Dibenzenylisazoxim, Diphenyldiazoxol, Diphenylfurodiazol $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5.C{<}^{N.N}_{O\,-}{>}C.C_6H_5$ (*S. 1215, Z. 11 v. o.*). *B.* Aus Benzoylhydrazin (Hptw. Bd. II, S. 1308) beim Erhitzen, neben anderen Producten (SILBERRAD, *Soc.* **77**, 1189). Durch Erhitzen von Dibenzoylhydrazin (Hptw. Bd. II, S. 1308) mit wasserentziehenden Mitteln oder für sich auf 250—300° (STOLLÉ, *B.* **32**, 798; PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **8 I**, 328). — Schmelzp.: 70° (PINNER, *A.* **297**, 263). Kp_{13}: 231° (ST.).

*Diphenyltetrazin $C_{14}H_{10}N_4 = C_6H_5.C{<}^{N.N}_{N:N}{>}C.C_6H_5$ (*S. 1215*). *B.* {.... Oxydation von Diphenyldihydrotetrazin .... (PINNER,} *A.* **297**, 264). Wird am leichtesten gewonnen durch Stehenlassen einer Lösung von Diphenyldihydrotetrazin (s. o.) in Aceton oder Alkohol an der Luft (P.). Entsteht in geringer Menge bei vorsichtigem Erhitzen

auf 220° von Benzenyltetrazotsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1266) (LOSSEN, STATIUS, *A.* **298**, 97). — Unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Benzalbenzoylhydrazid (Hptw. Bd. III, S. 39).

* **Körper** $C_{14}H_{12}ON_2$ (*S. 1215, Z. 24 v. o.*) = *Benzalbenzoylhydrazin, Hptw. Bd. III, S. 39 und Spl. dazu, daher hier zu streichen.*

Das im Hptw. Bd. II, S. 1215, Z. 28 v. o. behandelte ***Dibenzimidin*** *und sein* ***Triacetylderivat*** *sind Diphenyldihydrotriazol* $C_6H_5.C\lessdot^{NH}_{N.NH}>CH.C_6H_5$ *bezw. sein Diacetylderivat; s. Hptw. Bd. IV, S. 1184, Z. 16—2 v. u., daher hier zu streichen.*

Verbindung $C_{14}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5.CH(OH).NH.NH.C(OH)(NH_2).C_6H_5$? Einmal aus den Producten der Einwirkung von Hydrazin auf Benziminoäther erhalten (PINNER, *B.* **26**, 2134; *A.* **297**, 70).

* **Kyaphenin** $C_{21}H_{15}N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5.C:N\text{——}C.C_6H_5 \\ N:C(C_6H_5).N \end{matrix}$ (*S. 1215—1216*). *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen einer Lösung von 46 g Bromcyan in 34 g Benzol mit 60 g $AlCl_3$ auf 50°, neben etwas Brombenzol und Benzonitril (S. 759) (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1053). Beim Destilliren von Benzenylmethylimidchlorid (S. 727), neben Benzonitril und Methylchlorid (v. PECHMANN, *B.* **33**, 612). Beim Uebergiessen von Schwefelstickstoff mit Benzylamin (SCHENCK, *A.* **290**, 181). Aus Cyanurchlorid, Brom- oder besser Jod-Benzol (KRAFFT, *B.* **22**, 1760) und Natrium (KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 83). Entsteht neben Dihydrotetraphenyltriazin beim Kochen von Benzonitril mit Natrium und Benzol (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 133). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 228°.

* **Trinitrokyaphenin** $C_{21}H_{12}O_6N_6$ (*S. 1216*). *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen von Kyaphenin mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) (CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 399). — Nadeln aus Salpetersäure. Schmelzp.: 250—260° unter Zersetzung. Kaum löslich in CS_2 und Toluol, unlöslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht m-Nitrobenzoësäure (S. 771). Beim Kochen mit Zinn + Salzsäure entstehen m-Nitro- und m-Aminobenzoësäure.

* **Iminobenzoylmethylcyanid, Benzoacetodinitril** $C_9H_8N_2 = C_6H_5.C(:NH).CH_2.CN$ (*S. 1216*). Leitet man Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Benzoacetodinitril und erhitzt den gebildeten Niederschlag mit alkoholischem Natron, so entsteht eine bei 144° schmelzende Verbindung $C_{18}H_{12}ON_2$ (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 106). Benzoacetodinitril verbindet sich mit Phenylcarbonimid erst bei 125°. Salpetrige Säure reagirt auf das in Alkohol gelöste Dinitril unter Bildung des Nitrils einer Verbindung $C_9H_6N_4O_2$, welches von Salzsäure zerlegt wird, in NH_3, salpetrige Säure und den Körper $C_9H_6O_2N_2$ (Schmelzp.: 122°; $Ag.C_9H_5O_2N_2$ tiefrother Niederschlag). Benzoacetodinitril liefert mit Benzoldiazoniumchlorid + Natriumacetat das Phenylhydrazoncyanacetophenon $C_{15}H_{11}ON_3$.

*Substitutionsproducte der Benzoësäure (*S. 1216—1289*).

* **Chlorbenzoësäuren** $C_7H_5O_2Cl = C_6H_4Cl.CO_2H$ (*S. 1217—1219*). Verhalten der drei Isomeren und ihrer Derivate bei der Nitrirung: MONTAGNE, *R.* **19**, 46.

a) * ***o-Chlorbenzoësäure*** (*S. 1217—1219*). Schmelzp.: 139,5—140° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221); 140° (M., *R.* **19**, 46). Neutralisationswärme: MASSOL, *C. r.* **132**, 781; *Bl.* [3] **25**, 195. Molekulare Verbrennungswärme: 734,5 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 521). Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedener Temperatur: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 497. Geschwindigkeit der Esterbildung: K. — $NH_4.C_7H_4O_2Cl$. Löslich in Wasser unter Absorption von —0,43 Cal. (1 Mol.-Gew. in 8 L) (R.). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle. Lösungswärme: R.

S. 1217, Z. 11 v. o. statt: „A. ***115****, 84" lies: „A.* ***115****, 184".*

Methylester $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl.CO_2.CH_3$. $Kp_{762,4}$: 234—235° (MONTAGNE, *R.* **19** 56). Kp: 229—230° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 245). Verseifungsgeschwindigkeit: K.

* **Aethylester** $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1217*). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1066,4 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 534).

Phenylester $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_4Cl.CO_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Salol, neben Salol-O-tetrachlorphosphin, besonders wenn die Reaction zu heftig verlaufen war (MICHAELIS, KERKHOF, *B.* **31**, 2173). Durch 12-stdg. Erhitzen von Salol-O-tetrachlorphosphin auf 180—200° (M., K.). — Derbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 37°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

* **Chlorid** $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl.COCl$ (*S. 1217*). *B.* Durch Destillation der o-Sulfobenzoësäurechloride (Spl. zu Bd. II, S. 1295) unter gewöhnlichem Druck (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1653). — Schmelzp.: —4°. Kp_{773}: 229—230° (MONT., *R.* **19**, 56). Kp_{15}: 110° (FRITSCH, *B.* **29**, 2299). Molekulare Verbrennungswärme: 741,5 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 550).

*Amid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl.CO.NH_2$ (*S 1217*). Schmelzp.: 140,5° (Rivals, *A. ch.* [7] **12**, 528); 141° (Montagne, *R.* **19**, 56); 142,4° (corr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Volumen: 810,9 Cal. (Rivals).

Methylamid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl.CO.NH.CH_3$. Platten aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 121,5° (M., *R.* **19**, 56).

Dimethylamid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl.CO.N(CH_3)_2$. Schmelzp.: 13,5°. $Kp_{13,5-14}$: 157,5—159° (M., *R.* **19**, 57).

o-Chlorbenzenylamidoxim $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl.C(:N.OH).NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid (Werner, Bloch, *B.* **32**, 1979). — Nadeln aus Wasser. Dicke Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 117°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich. — $C_7H_7ON_2Cl.HCl$. Nädelchen aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sonst schwer löslich. — $C_7H_7ON_2Cl.HNO_3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 237°.

o-Chlorbenzenylanilidoxim $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl.C(:N.OH).NH.C_6H_5$. *B.* Durch Digeriren von o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid mit Anilin in Aether (W., B., *B.* **32**, 1981). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Ligroïn und Eisessig.

o-Chlorbenzenyl-o-Toluidoxim $C_{14}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl.C(:N.OH).NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid und o-Toluidin in Aether (W., B., *B.* **32**, 1981). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 173°.

o-Chlorbenzenylamidoximbenzoylester $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl.C(:N.O.CO.C_6H_5).NH_2$. *B.* Aus o-Chlorbenzenylamidoxim und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (W., B., *B.* **32**, 1980). — Derbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 162°. Ziemlich leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Benzol.

o-Chlordibenzenylazoxim $C_{14}H_9ON_2Cl = \begin{matrix} C_6H_4Cl.C{-}{-}N \\ N.O.C.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen des o-Chlorbenzenylamidoximbenzoylesters (s. o.) auf den Schmelzpunkt oder in alkoholischer Lösung (W., B., *B.* **32**, 1980). — Nädelchen. Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Aether und Eisessig, schwer in Benzol und Alkohol.

o-Dichlordibenzenylazoxim $C_{14}H_8ON_2Cl_2 = \begin{matrix} C_6H_4Cl.C{-}{-}N \\ N.O.C.C_6H_4Cl \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid bis zum Sieden (W., B., *B.* **32**, 1981). — Verfilzte Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 93°.

b) ***m-Chlorbenzoësäure*** (*S. 1218*). *Darst.* Aus m-Aminobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1256) durch Diazotiren und Verkochen mit Kupferchlorürlösung (Holleman, Lehmkuhl, *R.* **19**, 201). — Schmelzp.: 158° (Montagne, *R.* **19**, 52); 154—155° (Kellas, *Ph. Ch.* **24**, 221). Geschwindigkeit der Esterbildung: Kellas. Liefert mit absoluter Salpetersäure bei 0° 11,4% der 2-Nitrosäure, 88,6% der 6-Nitrosäure, bei —30° fast die gleichen Mengen der beiden Nitrosäuren (H., L.).

Methylester $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl.CO.O.CH_3$. $Kp_{763,5}$: 231° (M., *R.* **19**, 58). Schmelzpunkt: 21°. Kp_{18}: 114° (K., *Ph. Ch.* **24**, 245). Verseifungsgeschwindigkeit: K.

*Chlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl.COCl$ (*S. 1218*). Kp: 222° (M., *R.* **19**, 59).

*Amid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl.CO.NH_2$ (*S. 1218*). Schmelzp.: 134,5° (M.).

Methylamid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl.CO.NH.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 75° (M., *R.* **19**, 59).

Dimethylamid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl.CO.N(CH_3)_2$. Platten aus Aether und Petroleumäther. Schmelzp.: 61° (M., *R.* **19**, 59).

m-Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_5.CO.NH.O.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einwirkung von m-chlorbenzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid in Aether, neben wenig Benzildioximperoxyd (Werner, Skiba, *B.* **32**, 1658). Durch Schütteln von Benzhydroxamsäure (S. 750) mit m-Chlorbenzoylchlorid (s. o.) in Sodalösung (W., S.). — Prismatische Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 156°.

c) ***p-Chlorbenzoësäure*** (*S. 1218—1219*). Aus Alkohol + Aether monokline Tafeln und Prismen. Schmelzp.: 243°. D^{24}: 1,541 (Fels, *Z. Kr.* **32**, 389). Geschwindigkeit der Esterbildung: Kellas, *Ph. Ch.* **24**, 221. Condensation mit Tetramethyldiaminobenzhydrol und darauffolgende Oxydation zum Triphenylmethanfarbstoff: Bayer & Co., D.R.P. 90881; *Frdl.* **IV**, 211.

*Methylester $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl.CO_2.CH_3$ (*S. 1218*). Schmelzp.: 43° (M., *R.* **19**, 61); 43—43,5° (K., *Ph. Ch.* **24**, 245). Verseifungsgeschwindigkeit: K.

Aethylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl.CO_2.C_2H_5$. Kp: 238° (van Raalte, *R.* **18**, 398).

*Chlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl.COCl$ (*S. 1218*). Kp_{18}: 111,5° (Montagne, *R.* **19**, 61).

*Amid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl.CO.NH_2$ (*S. 1218*). Schmelzpunkt: 179° (M.); 175° (van Scherpenzeel, *R.* **16**, 115); 178,3° (corr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290).

Methylamid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl.CO.NH.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 161° (M., *R.* **19**, 61).

Dimethylamid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl.CO.N(CH_3)_2$. Nadeln aus Aether + Petroleumäther. Schmelzp.: 59° (M., *R.* **19**, 62).

Nitril $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl.CN$. *B.* Aus p-Chloranilin durch Diazotirung und Behandlung mit Kupfercyanür (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **16**, 113). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 90°. Kp_{750}: 223° (v. SCH.); Schmelzp.: 92° (HANTZSCH, SCHULZE, *B.* **28**, 673); 93—94° (REMSEN, HARTMANN, MÜKENFUSS, *Am.* **18**, 169). Flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol und Benzol. Wird durch Schwefelsäure (3 : 1) in p-Chlorbenzoësäure, durch conc. Salzsäure in deren Amid (S. 764) verwandelt (v. SCH., *R.* **16**, 113).

p-Chlorbenzhydroxamsäure $C_7H_6O_2NCl = C_6H_4Cl.CO.NH.OH$. *B.* Durch Einwirkung von p-Chlorbenzoylchlorid (S. 764) auf eine wässerige Lösung von Hydroxylamin [neben der p-Dichlordibenzhydroxamsäure (s. u.)] (VAN RAALTE, *R.* **18**, 397). Das Natriumsalz entsteht aus p-Chlorbenzoësäureester (S. 764) durch Einwirkung von Hydroxylamin in Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat (v. R.) — Platten. Schmelzp.: 168°. Löslich in Soda.

Benzoyl-p-Chlorbenzhydroxamsäure $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl.CO.NH.O.CO.C_6H_5$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von p-Chlorbenzhydroxamsäure mit Benzoylchlorid in Benzol am Rückflusskühler (v. R., *R.* **18**, 398). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 158°.

p-Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_5.CO.NH.O.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von p-Chlorbenzoylchlorid (S. 764) mit der freien Benzhydroxamsäure (S. 750) oder besser mit ihrem Baryumsalze (v. R., *R.* **18**, 394). — Schmelzp.: 137°.

p-Dichlordibenzhydroxamsäure $C_{14}H_9O_3NCl_2 = C_6H_4Cl.CO.NH.O.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Bei der Einwirkung von p-Chlorbenzoylchlorid auf eine wässerige Lösung von Hydroxylamin [neben der p-Chlorbenzhydroxamsäure (s. o.)] (v. R., *R.* **18**, 397). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 165°. Unlöslich in Soda.

*Dichlorbenzoësäuren $C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2.CO_2H$ (*S. 1219—1220*). d) ***2,5-Dichlorbenzoësäure*** (*S. 1219*). **Dichlornaphtol(2)-Ester** $C_{17}H_8O_2Cl_4 = C_6H_3Cl_2.CO_2.C_{10}H_5Cl_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Benzoësäure-β-Naphtolester (Hptw. Bd. II, S. 1149) in Alkohol- oder Eisessig-Lösung (CURATOLO, *G.* **28** I, 158). — Kp: 178—180°. Verseifbar zu 2,5-Dichlorbenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1219) und Dichlornaphtol.

S. 1220, Z. 1 v. o. statt: „$C_7H_5ClNO = C_7H_3ClO.NH_2$“ *lies:* „$C_7H_5Cl_2NO = C_7H_3Cl_2O.NH_2$“.

f) ***3,4-Dichlorbenzoësäure*** (*S. 1220*). *B.* Durch Oxydation von 3,4-Dichlorbenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 14) (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 875).

*Trichlorbenzoësäure $C_7H_3O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3.CO_2H$ (*S. 1220—1221*). c) ***2,4,6-Trichlorbenzoësäure*** (*S. 1220*). **Amid** $C_7H_4ONCl_3 = C_6H_2Cl_3.CO.NH_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit 80%iger Schwefelsäure auf 160° (SUDBOROUGH, JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 231). — Tafeln. Schmelzp.: 177°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser.

Nitril $C_7H_2NCl_3 = C_6H_2Cl_3.CN$. *B.* Aus diazotirtem 2,4,6-Trichloranilin (S. 140) durch Kaliumkupfercyanür-Lösung (S., J., L., *Soc.* **71**, 231). — Nadeln. Schmelzp.: 75°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser. Wird durch 80%ige Schwefelsäure bei 160° leicht zum Amid (s. o.) verseift, durch 60%ige Schwefelsäure nicht angegriffen.

e) ***2,3,5-Trichlorbenzoësäure.*** *B.* Durch Verseifung des Nitrils (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (MATTHEWS, *Soc.* **79**, 46). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 163°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich. Giebt mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte den Aethylester. — $(C_6H_2Cl_3.CO_2)_2Ca + 4H_2O$. Nadeln aus Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Platten. Leicht löslich in heissem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Aethylester $C_9H_7O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3.CO_2.C_2H_5$. Oel. Leicht flüchtig mit Wasserdampf (M., *Soc.* **79**, 49).

Chlorid $C_7H_2OCl_4 = C_6H_2Cl_3.COCl$. Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 36° (M.).

Amid $C_7H_4ONCl_3 = C_6H_2Cl_3.CO.NH_2$. Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 204—205° (M., *Soc.* **79**, 47).

Nitril $C_7H_2NCl_3 = C_6H_2Cl_3.CN$. *B.* 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexancarbonsäure-Nitril (S. 704) wird mit Chinolin gelinde erwärmt (M., *Soc.* **79**, 45). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

*Tetrachlorbenzoësäure $C_7H_2O_2Cl_4 = C_6HCl_4.CO_2H$ (*S. 1221*). a) ***2,3,4,6-Tetrachlorbenzoësäure*** (*S. 1221*). **Nitril** $C_7HNCl_4 = C_6HCl_4.CN$. *B.* Aus diazotirtem

2,3,4,6-Tetrachloranilin (S. 141) durch Kaliumkupfercyanürlösung (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 48). — Nadeln. Schmelzp.: 81°.

b) ***2,3,4,5-Tetrachlorbenzoësäure*** (*S. 1221*). Nitril C_7HNCl_4 = $C_6HCl_4.CN$. *B.* Aus diazotirtem 2,3,4,5-Tetrachloranilin (S. 141) durch Kaliumkupfercyanürlösung (C., W., *J. pr.* [2] **56**, 48). — Nadeln. Schmelzp.: 84°.

c) ***2,3,5,6-Tetrachlorbenzoësäure.*** Nitril C_7HNCl_4 = $C_6HCl_4.CN$. *B.* Aus diazotirtem 2,3,5,6-Tetrachloranilin (Hptw. Bd. II, S. 315) durch Kaliumkupfercyanürlösung (C., W., *J. pr.* [2] **56**, 48). — Nadeln. Schmelzp.: 72°.

*Brombenzoësäure $C_7H_5O_2Br$ = $C_6H_4Br.CO_2H$ (*S. 1221—1223*). a) ****o-Brombenzoësäure*** (*S. 1221—1222*). Schmelzp.: 148° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221). Neutralisationswärme: MASSOL, *C. r.* **132**, 780. Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS. — $Ca(C_7H_4BrO_2)_2$ + $2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. In etwa 10 Thln. siedendem Wasser löslich, ebenso in kaltem (SALZER, *J. pr.* [2] **61**, 163).

*Methylester $C_8H_7O_2Br$ = $C_6H_4Br.CO_2.CH_3$ (*S. 1221*). Kp: 250° (uncorr.) (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 590). Kp: 243—244°. Kp_{17}: 122°. Verseifungsgeschwindigkeit: K., *Ph. Ch.* **24**, 245.

Ester des activen ($[\alpha]_D$: —4,4 bis 4,5°) Amylalkohols $C_{12}H_{15}O_2Br$ = $C_6H_4Br.CO_2.C_5H_{11}$. Kp_{730}: 285—287°. D^{16}: 1,279. n_D: 1,5243. $[\alpha]_D^{16}$: +1,88° (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467).

*Chlorid C_7H_4OClBr = $C_6H_4Br.COCl$ (*S. 1221*). Schmelzp.: ca. 11°. Kp: 245° (uncorr.) (S., *Soc.* **67**, 589).

o-Brombenzoylsuperoxyd $C_{14}H_8O_4Br_2$ = $C_6H_4Br.CO.O.O.CO.C_6H_4Br$. *B.* Aus o-Brombenzoylchlorid (s. o.) und H_2O_2 in Gegenwart von Pyridin bei 0° (VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1047). — Nadeln aus Essigester. Verpufft bei 114°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn und Petroleumäther.

*o-Brombenzamid C_7H_6ONBr = $C_6H_4Br.CO.NH_2$ (*S. 1221*). Schmelzp.: 155,6° (corr.) (REID, *Am.* **24**, 402, 413); 155° (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 590).

b) ****m-Brombenzoësäure*** (*S. 1222*). *Darst.* 20 g Benzoësäure werden mit 6 g Eisendraht auf 170° am Rückflusskühler erhitzt und tropfenweise mit 48 g Brom versetzt, während die Temperatur bis 260° gesteigert wird (WHEELER, MAC FARLAND, *Am.* **19**, 364). — Schmelzp.: 155°. Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221.

S. 1222, Z. 7 v. o. statt: „100" lies: „109".

*S. 1222, Z. 21 v. o. statt: „A. **459**" lies: „A. **159**".*

*Methylester $C_8H_7O_2Br$ = $C_6H_4Br.CO_2.CH_3$ (*S. 1222*). Schmelzp.: 31,5—32°. Kp_{15}: 122,5°. Verseifungsgeschwindigkeit: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 245.

Ester des activen ($[\alpha]_D$: —4,4 bis 4,5°) Amylalkohols $C_{12}H_{15}O_2Br$ = $C_6H_4Br.CO_2.C_5H_{11}$. Kp_{737}: 286—289°. D^{17}: 1,285. n_D: 1,5243. $[\alpha]_D^{16}$: + 2,7° (GUYE, BABEL).

*Chlorid C_7H_4OCBr = $C_6H_4Br.COCl$ (*S. 1222*). Kp: 243° (uncorr.) (S., *Soc.* **67**, 590).

m-Brombenzoylsuperoxyd $C_{14}H_8O_4Br_2$ = $C_6H_4Br.CO.O.O.CO.C_6H_4Br$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 132° unter Zersetzung (VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1047).

*Amid C_7H_6ONBr = $C_6H_4Br.CO.NH_2$ (*S. 1222*). Schmelzp.: 153—154° (FOLIN, *Am.* **19**, 328); 155,3° (corr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290).

N-Bromderivat, m-Brombenzbromamid $C_7H_5ONBr_2$ = $Br.C_6H_4.CO.NHBr$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 105° (FOLIN, *Am.* **19**, 328).

c) ****p-Brombenzoësäure*** (*S. 1222—1223*). 1 L Wasser löst bei 25° 0,000284 Grammmol. der Säure (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 401). Neutralisationswärme: MASSOL, *C. r.* **132**, 780. Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221. — $Ca(C_7H_4O_2Br)_2$ + $3H_2O$. Nadeln aus dem Ammoniumsalz durch $CaCl_2$. In Wasser schwer löslich. Verliert bei gelinder Wärme $2H_2O$, über 100° noch $1H_2O$ (SALZER, *J. pr.* [2] **61**, 164). — $Ca.\bar{A}_2$ + $1H_2O$. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade. Täfelchen (S.).

S. 1222, Z. 16 v. u. statt: „Landolc" lies: „Landolt".

*Methylester $C_8H_7O_2Br$ = $C_6H_4Br.CO_2.CH_3$ (*S. 1222*). Nadeln aus Aether. Schmelzpunkt: 81° (RUPE, *B.* **28**, 260); 78° (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 592); 79—80° (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 212). Verseifungsgeschwindigkeit: K., *Ph. Ch.* **24**, 245.

Ester des activen ($[\alpha]_D$: —4,4 bis —4,5°) Amylalkohols $C_{12}H_{15}O_2Br$ = $C_6H_4Br.CO_2.C_5H_{11}$. $Kp_{724,3}$: 287—290°. D^{16}: 1,2881. n_D: 1,5282. $[\alpha]_D^{16}$: +3,18° (GUYE, BABEL).

*Chlorid C_7H_4OClBr = $C_6H_4Br.COCl$ (*S. 1223*). Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 41°. Kp_{50}: 154—155° (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 591).

*Anhydrid $C_{14}H_8O_3Br_2$ = $(C_6H_4Br.CO)_2O$ (*S. 1223*). *B.* Entsteht neben Acetylbenzoyl-p-Brombenzoylmethan (Hptw. Bd. III, S. 319) aus Benzoylaceton (Hptw. Bd. III, S. 269), gelöst in Aether, p-Brombenzoylchlorid (s. o.) und K_2CO_3 (CLAISEN, *A.* **291**, 89). — Prismen. Schmelzp.: 218—220°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol.

p-Brombenzoylperoxyd $C_{14}H_8O_4Br_2 = C_6H_4Br.CO.O.O.CO.C_6H_4Br$. Krystalle aus Ligroïn oder Essigester. Verpufft bei 152° (VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1047).

*Amid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br.CO.NH_2$ (*S. 1223*). Schmelzp.: 189,5° (corr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290).

* **Dibrombenzoësäure** $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2.CO_2H$ (*S. 1223—1225*). b) ***2,4-Dibrombenzoësäure*** (*S. 1224*). **Methylester** $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br_2.CO_2.CH_3$. Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 33° (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 592).

Chlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2.COCl$. Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 48—49° (S., *Soc.* **67**, 592).

Amid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2.CO.NH_2$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 195° (S., *Soc.* **67**, 603). Wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure (von 80%) auf 170° leicht verseift.

d) ***2,6-Dibrombenzoësäure*** (*S. 1224*). Schmelzp.: 146,5° (V. MEYER, *B.* **28**, 1255).

Methylester $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br_2.CO_2.CH_3$. Platten. Schmelzp.: 78° (SUDBOROUGH).

Chlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2.COCl$. Prismatische Platten aus Petroleumäther. Schmelzp.: 46° (S., *Soc.* **67**, 594).

Amid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Nitrils (Hptw. Bd. II, S. 1224) mit 25 Thln. Schwefelsäure von 90% auf 125° (S., *Soc.* **67**, 603). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 192°. Wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 80% auf 170° nicht verändert.

f) ***3,5-Dibrombenzoësäure*** (*S. 1224*). **Methylester** $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br_2.CO_2.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 63° (S., *Soc.* **67**, 594).

Chlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2.COCl$. Nadeln. Schmelzp.: 41°. Kp_{45}: 189° (S.).

Amid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2.CO.NH_2$. *B.* Durch wässeriges Ammoniak aus dem Chlorid (s. o.) (S., JACKSON, LLOYD, *Soc.* **67**, 594; **71**, 230). — Nadeln. Schmelzp.: 187°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser.

* **Tribrombenzoësäuren** $C_7H_3O_2Br_3 = C_6H_2Br_3.CO_2H$ (*S. 1225*). a) ***3,4,5-Tribrombenzoësäure*** (*S. 1225*). **Methylester** $C_8H_5O_2Br_3 = C_6H_2Br_3.CO_2.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 154° (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 596).

Aethylester $C_9H_7O_2Br_3 = C_6H_2Br_3.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 126° (S.).

Chlorid $C_7H_2OClBr_3 = C_6H_2Br_3.COCl$. Nadeln. Schmelzp.: 83° (S., *Soc.* **67**, 596).

Amid $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_2Br_3.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 199—200°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser (S., *Soc.* **67**, 596; **71**, 231).

b) ***2,4,6-Tribrombenzoësäure*** (*S. 1225*). *B.* Bei der Darstellung aus 2,4,6-Tribromanilin (S. 141) über die Diazoverbindung entstehen als Nebenproducte 1-Chlor-2,4,6-Tribrombenzol (S. 31) und Trichloranilin (S. 140) (WEGSCHEIDER, *M.* **18**, 217). — Schmelzpunkt: 188—189°. 1000 ccm Wasser lösen bei 100° 5½ g, bei 15° 3½ g. K = 3,90 (W., *M.* **23**, 345). Bleibt bei 30-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure unverändert (HERZIG, *M.* **19**, 93). Giebt beim Erhitzen mit 10 Thln. Methylalkohol und 10 Thln. conc. Schwefelsäure (4 Stunden auf 100°, dann längeres Stehenlassen) ca. 12% Ester (W., *M.* **18**, 652). — Trimethylaminsalz (vgl. Spl. Bd. I, S. 599) $C_7H_3O_2Br_3.C_3H_9N$ (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 592). Platten aus Alkohol. Schmelzp.: über 220°. — Tripropylaminsalz (vgl. Spl. Bd. I, S. 606) $C_7H_3O_2Br_3.C_9H_{21}N$. Prismen aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzpunkt: 110° (L., S.). — Anilinsalz $C_7H_3O_2Br_3.C_6H_7N$. Platten aus Alkohol. Schmelzpunkt: 141—142° (L., S.). — m-Bromanilinsalz (vgl. S. 141) $C_7H_3O_2Br_3.C_6H_6NBr$. Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 141° (L., S.). — Tribenzylaminsalz (vgl. S. 293) $C_7H_3O_2Br_3.C_{21}H_{21}N$. Prismen aus Benzol. Schmelzpunkt: 142° (L., S.).

Methylester $C_8H_5O_2Br_3 = C_6H_2Br_3.CO_2.CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) in ätherischer Lösung (v. PECHMANN, *B.* **31**, 502). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 68—69° (v. P.); 67° (S., *Soc.* **67**, 597).

Chlorid $C_7H_2OClBr_3 = C_6H_2Br_3.COCl$. Prismatische Platten aus Petroleumäther. Schmelzp.: 47°. Mit Wasserdampf flüchtig (S., *Soc.* **67**, 596).

Amid $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_2Br_3.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 191—192° (WHEELER, *Am.* **23**, 469); 193—194° (S., *Soc.* **67**, 597; **71**, 230). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser.

Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_7H_4ONBr_3.NaOH$. *B.* Aus Tribrombenzamid in Benzol und Natriumhydroxyd. Mikrokrystallinisch (WH.).

Dimethylamid $C_9H_8ONBr_3 = C_6H_2Br_3.CO.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Tribrombenzoylchlorid (s. o.) und Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) in wässerig-methylalkoholischer Lösung (WH., *Am.* **23**, 470). — Prismen aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 85—86°.

Nitril $C_7H_2NBr_3 = C_6H_2Br_3.CN$. *B.* Aus diazotirtem saurem 2,4,6-Tribromanilin (S. 141) durch Kupfercyanür (S., J., L., *Soc.* **71**, 230). — Nadeln. Schmelzp.: 127°.

Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser. Wird bei 160° durch 60%ige Schwefelsäure nicht angegriffen, durch 80%ige Schwefelsäure leicht zum Amid (s. o.) verseift.

* Tetrabrombenzoësäuren $C_7H_2O_2Br_4 = C_6HBr_4.CO_2H$ (*S. 1225*). a) ***2,3,4,6-Tetrabrombenzoësäure*** (*S. 1225*). **Methylester** $C_8H_4O_2Br_4 = C_6HBr_4.CO_2.CH_3$. Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 77° (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 599).

Chlorid $C_7HOClBr_4 = C_6HBr_4.COCl$. Prismen. Schmelzp.: 58° (S.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nitril $C_7HNBr_4 = C_6HBr_4.CN$. *B.* Aus dem diazotirten 2,3,4,6-Tetrabromanilin (S. 141) durch Kaliumkupfercyanürlösung (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 52). — Nadeln aus Alkohol. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmelzp.: 123°. Verwandelt sich durch Sublimation in Blättchen (Schmelzp.: 102°), welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt werden. Konnte nicht verseift werden.

b) ***2,3,4,5-Tetrabrombenzoësäure.*** **Nitril** $C_7HNBr_4 = C_6HBr_4.CN$. *B.* Aus 2,3,4,5-Tetrabromanilin (S. 141) über die Diazoverbindung (C., W., *J. pr.* [2] **56**, 48). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 124°. Konnte nicht verseift werden.

c) ***2,3,5,6-Tetrabrombenzoësäure.*** **Nitril** $C_7HNBr_4 = C_6HBr_4.CN$. *B.* Aus 2,3,5,6-Tetrabromanilin (S. 141—142) über die Diazoverbindung (C., W., *J. pr.* [2] **56**, 65). — Nädelchen. Schmelzp.: 124°.

* Jodbenzoësäure $C_7H_5O_2J = C_6H_4J.CO_2H$ (*S. 1226—1227*). a) ***2-Jodbenzoësäure*** (*S. 1226*). Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 497. Neutralisationswärme: MASSOL, *C. r.* **132**, 781; *Bl.* [3] **25**, 196. Molekulare Verbrennungswärme: 769,4 Cal. bei constantem Volumen (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1099). Brom erzeugt 5-Brom-2-Jodbenzoësäure (S. 769) und gebromte Benzoësäuren (HIRTZ, *B.* **29**, 1407). Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221.

***Methylester** $C_8H_7O_2J = C_6H_4J.CO_2.CH_3$ (*S. 1226*). Kp_{16}: 145—146°. Verseifungsgeschwindigkeit: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 245.

***Chlorid** $C_7H_4OClJ = C_6H_4J\ COCl$ (*S. 1226*). Bei der Einwirkung alkalischer H_2O_2-Lösung entsteht ein Gemisch von Jodbenzoyl- und Jodosobenzoyl-Superoxyd (VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1048).

***Amid** $C_7H_6ONJ = C_6H_4J.CO.NH_2$ (*S. 1226*). Schmelzp.: 183,6° (corr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290).

b) ***3-Jodbenzoësäure*** (*S. 1226—1227*). Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 497. Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221.

Methylester $C_8H_7O_2J = C_6H_4J.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 54—55°. Kp_{18}: 149—150°. Verseifungsgeschwindigkeit: K., *Ph. Ch.* **24**, 245.

Amid $C_7H_6ONJ = C_6H_4J.CO.NH_2$. Schmelzp.: 186,5° (corr.) (R., R., *Am.* **21**, 290).

m-Jodhippursäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1187, Z. 14 v. u.*

c) ***4-Jodbenzoësäure*** (*S. 1227*). Geht beim Erhitzen mit Brom auf 170° in p-Brombenzoësäure (S. 766) über (HIRTZ, *B.* **29**, 1407). Geschwindigkeit der Esterbildung: K., *Ph. Ch.* **24**, 221.

***Methylester** $C_8H_7O_2J = C_6H_4J.CO_2.CH_3$ (*S. 1227*). Verseifungsgeschwindigkeit: K.

Amid $C_7H_6ONJ = C_6H_4J.CO.NH_2$. Schmelzp.: 217,6° (corr.) (R., R., *Am.* **21**, 290).

* Jodosobenzoësäure $C_7H_5O_3J = C_6H_4(JO).CO_2H = C_6H_4<{J(OH) \atop CO}>O$ (*S. 1227*).

a) ***o-Jodosobenzoësäure*** (*S. 1227*). Zur Constitution vgl.: VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1050). *B.* {.... mit rauchender HNO_3 .... (V. MEYER, ...}; D.R.P. 68574; *Frdl.* **III**, 877). {Man kocht .... Chamäleonlösung .... (ASKENASY, V. MEYER, ...}; D.R.P. 69384; *Frdl.* **III**, 877). {Man leitet trockenes Chlor .... (WILLGERODT, ...}; D.R.P. 71346; *Frdl.* **III**, 878). Beim Hinzufügen von 10 ccm Chlorwasser zu einer Lösung von 0,25 g 2-Jodbenzoësäure (s. o.) in 2 g Pyridin (ORTOLEVA, *G.* **30** II, 11). — Der Schmelzpunkt wird zwischen 209° und 233° schwankend beobachtet; vgl.: A., V. M., *B.* **26**, 1357. Bei raschem Erhitzen erfolgt Explosion bei 250—252° (W., *J. pr.* [2] **49**, 478).

Eine von der vorstehenden Säure verschiedene o-Jodosobenzoësäure $OJ.C_6H_4.CO_2H$ (oder $HO_2C.C_6H_4J<{O \atop O}>J.C_6H_4.CO_2H$?) entsteht durch Kochen des aus o-Jodbenzoylchlorid (s. o.) und alkalischer H_2O_2-Lösung entstehenden Gemisches von Jodbenzoyl- und Jodosobenzoyl-Superoxyd mit Eisessig oder Benzol (V., U., *B.* **33**, 1049). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 228°. Die alkalischen Lösungen bleiben auch beim Erhitzen farblos. Siedendes Essigsäureanhydrid wirkt nicht ein. Durch Oxydation entsteht o-Jodobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1227—1228).

S. 1227, Z. 18 v. u. statt: „$C_9H_7JO_3$“ lies: „$C_9H_7JO_4$“.

Anhydrid $C_{14}H_8O_5J_2 = [C_6H_4(JO).CO]_2O$. *B.* Beim Behandeln von o-Jodoso- oder o-Jodo-Benzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1227—1228) mit Holzgeist und HCl-Gas (HARTMANN, V. M., *B.* **26**, 1730). — Krystallinisch. Schmelzp.: 219—220°. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Jodosobenzoësäure.

b) ***m-Jodosobenzoësäure*** (*S. 1227*). *B.* Analog der o-Säure (O., *G.* **30** II, 12). — Schmelzp.: 165—170° unter Zersetzung.

***Jodobenzoësäure** $C_7H_5O_4J = C_6H_4(JO_2).CO_2H$ (*S. 1227—1228*).

Die im Hptw. Bd. II, S. 1228, Z. 13—16 v. o. als o-Jodobenzoësäureanhydrid aufgeführte Verbindung ist o-Jodosobenzoësäureanhydrid und daher hier zu streichen.

c) ***p-Jodobenzoësäure.*** *B.* Beim tagelangen Stehen einer mit Chlor behandelten Lösung von 3 g 4-Jodbenzoësäure (S. 768) in 5 g Pyridin und 30 ccm Wasser nach Hinzufügen neuer Mengen Wasser (O., *G.* **30** II, 13). — Bei 200—202° explodirend.

3-Chlor-2,4,6-Trijodbenzoësäure $C_7H_2O_2ClJ_3 = C_6HClJ_3.CO_2H$. *B.* Man suspendirt 10 g 3-Amino-2,4,6-Trijodbenzoësäure (S. 793) in 50 ccm conc. Salzsäure, diazotirt vorsichtig mit 2 g Nitrit und reducirt unter Eiskühlung mit einer Auflösung von 20 g $SnCl_2$ in 12 ccm conc. Salzsäure; das im Laufe mehrerer Stunden ausfallende Hydrazin wäscht man mit Wasser, presst es ab und trägt es in kleinen Portionen in eine siedende Auflösung von 30 g $FeCl_3$ in 60 ccm Wasser ein (KRETZER, *B.* **30**, 1945). — Blättchen aus Alkohol bezw. verfilzte Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 226° unter Zersetzung. Lässt sich mit 3%iger alkoholischer Salzsäure nicht verestern. Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ in saurer Lösung 3-Chlor-Dijodjodosobenzoësäure (s. u.). Beim Einleiten von Chlor in die $CHCl_3$-Lösung der Säure werden ziemlich rasch zwei und dann sehr langsam noch zwei weitere Atome Chlor aufgenommen.

3-Chlor-2,4,6-Trijodbenzoësäuredichlorid $C_7H_2O_2Cl_3J_3$. *B.* Beim halbstündigen Einleiten von Chlor in die Suspension der 3-Chlor-2,4,6-Trijodbenzoësäure in $CHCl_3$ (K., *B.* **30**, 1947). — Hellgelbes Pulver. Schmelzp.: ca. 204° unter Zersetzung.

3-Chlor-2,4,6-Trijodbenzoësäuretetrachlorid $C_7H_2O_2Cl_5J_3$. *B.* Beim 10-stdg. Einleiten von Chlor in die Suspension der 3-Chlor-2,4,6-Trijodbenzoësäure in $CHCl_3$ (K., *B.* **30**, 1948). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 206° unter Zersetzung. Giebt leicht Chlor ab.

3-Chlor-Dijodjodosobenzoësäure $C_7H_2O_3ClJ_3 = C_6HClJ_2(JO).CO_2H$ oder $C_6HClJ_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{J(OH)}{CO\text{---}}>O$. *B.* Beim Oxydiren von 3-Chlor-2,4,6-Trijodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure oder $KMnO_4$ in saurer Lösung (K., *B.* **30**, 1946). — Fast weisses Pulver. Schmelzp.: 206° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol.

5-Brom-2-Jodbenzoësäure $C_7H_4O_2BrJ = C_6H_3BrJ.CO_2H$. *B.* Aus 2-Jodbenzoësäure (S. 768) und Brom bei 170° (HIRTZ, *B.* **29**, 1407). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 157,5—158°.

Cyanbenzoësäuren** $C_8H_5O_2N = CN.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1228—1229*). a) ***o-Cyanbenzoësäure (*S. 1228*). Beim Schütteln einer conc. Lösung des Natriumsalzes mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid entsteht Phtalimid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 484).

Amid, o-Phtalonitrilamid (o-Cyanbenzamid) $C_8H_6ON_2 = CN.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus o-Cyanbenzaldoxim durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (POSNER, *B.* **30**, 1699). — Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 203°. Sehr leicht löslich in Eisessig, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Phtalimid; letzteres entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure oder essigsäurehaltigem Essigsäureanhydrid. Reines Essigsäureanhydrid liefert ein Acetylproduct(?) vom Schmelzp.: 168—169°. Conc. Schwefelsäure löst ohne Zersetzung.

Phtalsäurenitril $C_6H_4(CN)_2$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1814.*

S. 1228, Z. 2 v. u. statt: „$C_8H_6N_2NO = C_8H_4ON_2$“ *lies:* „$C_8H_6N_2O = C_8H_4NO.NH_2$“.

c) ***p-Säure*** (*S. 1229*). **Methylester** $C_9H_7O_2N = CN.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 62° (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3405). Flüchtig mit Wasserdampf. Riecht obstartig und nach Nitril.

o-Nitrosobenzoësäure $C_7H_5O_3N = C_6H_4(NO).CO_2H$. *B.* Entsteht neben Benzoyl-o-Aminobenzoësäure (S. 786) bei der Oxydation von Pr-2-Phenyloxyindol mit $KMnO_4$ + Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **29**, 2064). Man schüttelt die filtrirte und von der Benzoylaminobenzoësäure durch Ansäuern mit Salzsäure befreite Lösung zehnmal mit Aether aus. — *Darst.* Durch Belichtung einer Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Benzol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **34**, 2040). — Krystalle aus absolutem Alkohol. Schmelzpunkt: 210° unter Zersetzung. Aeusserst schwer löslich in Aether und Benzol. Die Lösungen in heissem Alkohol, Essig-

säure und NH_3 sind grün gefärbt. Beim Erhitzen mit Schwefelammonium auf 100° entsteht Anthranilsäure (S. 779).

Methylester $C_8H_7O_3N = C_6H_4(NO).CO_2.CH_3$. *B.* Bei der Belichtung einer Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Methylalkohol (C., S.). — Farblose, rhombische Tafeln, bei 152—153° zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit schmelzend.

Aethylester $C_9H_9O_3N = C_6H_4(NO).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Belichtung einer Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Aethylalkohol (C., S.). Aus dem Ag-Salz der Säure und C_2H_5J (C., S.). — Schmelzp.: 120—121.

* **Nitrobenzoësäuren** $C_7H_5O_4N = C_6H_4(NO_2).CO_2H$ (*S. 1229—1238*). Löslichkeit und Analyse von Gemischen der drei Nitrobenzoësäuren: Holleman, *R.* **17**, 329, 335; **18**, 268; *Ph. Ch.* **31**, 79. Bei der Nitrirung sowohl der freien Benzoësäure wie ihrer Ester zwischen — 30° und + 30° entsteht stets die m-Säure als Hauptproduct (65—75%), demnächst die Ortho-Säure (14—30%) und in kleinster Menge die Para-Säure (0,5—6%) (H.).

a) ***o-Nitrobenzoësäure*** (*S. 1230—1231*). *B.* Bei der Oxydation von o-Nitrobrenztraubensäure mit $KMnO_4$ (Reissert, *B.* **30**, 1041). — Trennung der o-Nitrobrenzoësäure von der m-Säure in Form des Methylesters (der o-Ester ist in Methylalkohol leicht löslich): Taverne, *R.* **17**, 100. — Schmelzp.: 144°. 100 g Wasser lösen bei 20°: 0,6543, bei 25°: 0,7788, bei 30°: 0,9215 g (Goldschmidt, *Ph. Ch.* **25**, 94). Bei 15° lösen 100 g Wasser 0,625 g, 100 g Chloroform 1,06 g Säure (H., *R.* **17**, 247). 10 ccm Chloroform lösen bei 11° 0,046 g; 10 ccm Aceton bei 9,7° 4,15 g (Oechsner, *A. ch.* [7] **4**, 543). Fast unlöslich in Ligroïn und CS_2. Molekulare Verbrennungswärme: 730,4 Cal. (Matignon, Deligny, *Bl.* [3] **13**, 1047). Kryoskopisches Verhalten: Bruni, Berti, *R. A. L.* [5] **9** I, 397. Lösungswärme, Neutralisationswärme: G., *Ph. Ch.* **25**, 94; Massol, *C. r.* **132**, 781. Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: Schaller, *Ph. Ch.* **25**, 497. Bei Elektrolyse der geschmolzenen und mit Soda versetzten Säure entsteht Nitrobenzol (Schall, *C.* **1898** II, 1043; Sch., Klien, *C.* **1899** I, 32). Geschwindigkeit der Esterbildung: Kellas, *Ph. Ch.* **24**, 221.

S. 1230, Z. 35 v. o. statt: „Alkohol" lies: „Alkohol von 90%".

Methylester $C_8H_7O_4N = NO_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Bei der Nitrirung von Benzoësäuremethylester (S. 713) in geringer Menge (Taverne, *R.* **17**, 97). — *Darst.* Aus dem Silbersalz der Säure und CH_3J (T.). — Schmelzp.: —13°. Kp_{22}: 183°. D^{20}: 1,2855 (T.). Kp_{19}: 169° (Kellas, *Ph. Ch.* **24**, 245). Kp: 275° (Trachmann, *J. pr.* [2] **51**, 167). Leicht löslich in Methylalkohol. Riecht erdbeerartig. Kryoskopisches Verhalten: Bruni, Berti, *R. A. L.* [5] **9** I, 397. Verseifungsgeschwindigkeit: K.

Ester des 1-Aminopropanols(2) $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3.CH(O.CO.C_6H_4.NO_2).CH_2.NH_2$. *B.* Durch Eindampfen von β-Methyl-μ-o-Nitrophenyloxazolin (s. u.) mit Salzsäure (Uedinck, *B.* **32**, 978). — $(C_{10}H_{12}O_4N_2.HCl)_2PtCl_4$. Hellorange Nädelchen. Schmelzp.: 215° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{12}O_4N_2.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen aus 20%igem Alkohol. Schmelzp.: 176—178°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Ester des activen ($[\alpha]_D$: — 4,4° bis — 4,5°) **Amylalkohols** $C_{12}H_{15}O_4N = NO_2.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Kp_{69}: 238°. D^{17}: 1,135. n_D: 1,5132. $[\alpha]_D^{17°}$: — 0,61°. $[\alpha]_D^{75°}$: + 0,90° (Guye, Babel, *C.* **1899** I, 466).

***Amid** $C_7H_6O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1231*). *B.* Aus o-Nitrobenzonitril (S. 771) und Schwefelsäure von 70% (Claus, *J. pr.* [2] **51**, 407). — Schmelzpunkt: 176,6° (corr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290). Kp: 317° (Cl.).

β-Brompropylamid $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = CH_3.CHBr.CH_2.NH.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus β-Brompropylaminbromhydrat und o-Nitrobenzoylchlorid in verdünnter Kalilauge (Uedinck, *B.* **32**, 977). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 104—105°. Wird von alkoholischer Kalilauge in β-Methyl-μ-o-Nitrophenyloxazolin (s. u.) übergeführt.

β-Methyl-μ-o-Nitrophenyloxazolin $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.O \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!> C.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von β-Brompropyl-o-Nitrobenzamid (s. o.) mit alkoholischer Kalilauge (Ue., *B.* **32**, 977). — Dickes Oel von aromatischem Geruch. Kp_8: 173—176°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Wasser, kaum flüchtig mit Wasserdampf. Geht durch Eindampfen mit Salzsäure in den o-Nitrobenzoylester des 1-Aminopropanols(2) (s. o.) über. — Salze. $C_{10}H_{10}O_3N_2.HCl$. Nadeln aus alkoholischer Salzsäure. Schmelzp.: 119—120°. — $(C_{10}H_{10}O_3N_2.HCl)_2PtCl_4$. Nädelchen. Schmelzp.: 187—188° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{10}H_{10}O_3N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 129—130°.

o-Nitrobenzanilid $C_{13}H_{10}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus o-Nitrobenzoylchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1230) und Anilin in Gegenwart von Alkali (Pictet, Gonset, *C.* **1897** I, 413). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und

Chloroform, schwer in Aether und Ligroïn, sehr wenig in kaltem Wasser. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 539. Wird durch Ammoniumsulfid in Anthranilsäureanilid (S. 780) verwandelt.

o-Nitranilid $C_{13}H_9O_5N_3 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von o-Nitrobenzoylchlorid mit o-Nitranilin (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1463). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 167—168°. Sehr wenig löslich. Löslich in Alkalilaugen. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 540. Wandelt sich am Licht in eine braune Masse um, welche eine aus Alkohol in rothen Nädelchen krystallisirende, bei ca. 133—136° schmelzende Verbindung enthält.

Methylanilid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus o-Nitrobenzoylchlorid, Methylanilin und Alkali (P., G., *C.* **1897** I, 413). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 94,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser und Ligroïn, löslich in Aether.

o-Toluid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 539.

o-Nitrobenzoësäure-m-Nitro-p-Toluid $C_{14}H_{11}O_5N_3 = NO_2.C_6H_4.CO.NH^4.C_6H_3(NO_2)^3(CH_3)^1$. *B.* Durch Erwärmen von o-Nitrobenzoylchlorid mit m-Nitro-p-Toluidin (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1467). — Hellgelbe Stäbchen. Schmelzp.: 198°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Aceton, Toluol und Eisessig. Stark lichtempfindlich.

o-Nitrophenyl-o-Nitrobenzoylharnstoff $C_{14}H_{10}O_6N_4 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Bei Einwirkung von Natriumalkoholat auf o-Nitrobenzbromamid (Hptw. Bd. II, S. 1231) (SWARTZ, *Am.* **19**, 303; FOLIN, *Am.* **19**, 327). Durch Vereinigung von o-Nitrophenylisocyanat mit o-Nitrobenzamid (S.). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 220°.

* **o-Nitrobenzonitril** $C_7H_4O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CN$ (*S. 1231*). *B.* Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitrophenylbrenztraubensäure in siedender wässeriger Lösung infolge weiterer Zersetzung der primär gebildeten o-Nitrophenylisonitrosobrenztraubensäure $NO_2.C_6H_4.C(:N.OH).CO.CO_2H$ (REISSERT, *B.* **30**, 1039). — *Darst.* Man versetzt ein Gemenge aus 30 g o-Nitranilin und 41,9 g Salzsäure (D: 1,19) nach einigem Stehen mit 300 ccm Wasser, trägt allmählich unter Kühlung und Umschütteln 15 g $NaNO_2$ ein und giesst das Reactionsproduct nach 1-stdg. Stehen in eine siedende Lösung von 54,6 g Kupfervitriol und 61 g KCN (von 98%) in 300 ccm Wasser (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 151). Man destillirt das aus Alkohol krystallisirte Product mit überhitztem Wasserdampf (P., SÄMANN, *B.* **29**, 624). — Bei der Reduction mit Zinkstaub + Eisessig entsteht Anthranilsäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1246), o-Azoxybenzonitril und Diphenylenaminopyrodiazolin $C_{14}H_{10}N_4$ (P., M.). Zersetzt sich mit Vitriolöl schon in der Kälte. Bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten erfolgt Austausch von NO_2 gegen OR (RINGER, *R.* **18**, 330). Die Lösung in thiophenhaltigem Benzol färbt sich auf Zusatz von conc. Schwefelsäure indopheninartig blau (R.).

* **o-Nitrobenzenylamidoxim** $C_7H_7O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.C(NH_2):NOH$ (*S. 1231*). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 146° (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 151).

o-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5.CO.NH.O.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von o-nitrobenzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid in Aether oder aus Benzhydroxamsäure (S. 750) und o-Nitrobenzoylchlorid in Sodalösung (WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1661). — Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 131—132°.

b) * ***m-Nitrobenzoësäure*** (*S. 1231—1235*). Kann von der o-Verbindung in Form des Methylesters, welcher schwer löslich in Methylalkohol ist, getrennt werden (TAVERNE, *R.* **17**, 100). — Bei 15° lösen 100 g Wasser 0,238 g, 100 g Chloroform 3,45 g Säure (HOLLEMAN, *R.* **17**, 247). 10 ccm Alkohol von 90% lösen bei 11,7° 3,15 g, Aether bei 10° 2,51 g, Chloroform bei 10,4° 0,568 g, Aceton bei 9,2° 4,15 g (OECHSNER, *A. ch.* [7] **4**, 543). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 397. Neutralisationswärme: MASSOL, *C. r.* **132**, 781. Molekulare Verbrennungswärme: 727,0 Cal. (MATIGNON, DELIGNY, *Bl.* [3] **13**, 1047). Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 497. Giebt in sodaalkalischer Lösung mit Natriumsulfit Aminobenzoë-monosulfonsäure und -disulfonsäure (S. 807) (WALTER, D.R.P. 109487; *C.* **1900** II, 408). Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221. — Trimethylaminsalz (vgl. Spl. Bd. I, S. 599) $C_7H_5O_4N.C_3H_9N$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 129° (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 594). — Anilinsalz $C_7H_5O_4N.C_6H_7N$. Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt: 115° (L., S.). — m-Bromanilinsalz (vgl. S. 141) $C_7H_5O_4N.C_6H_6NBr$. Schmelzpunkt: 76—77° (L., S.). — m-Nitranilinsalz (vgl. S. 143) $C_7H_5O_4N.C_6H_6O_2N_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 88—89° (L., S.). — Pseudocumidinsalz (vgl. S. 317) $C_7H_5O_4N.(NH_2)^5.C_6H_2(CH_3)_3^{1,2,4}$. Nadeln. Schmelzp.: 140—141° (L., S.). — α-Naphtylaminsalz (vgl. S. 329) $C_7H_5O_4N.C_{10}H_9N$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 105—106° (L., S.). — β-Naphtylaminsalz (vgl. S. 330) $C_7H_5O_4N.C_{10}H_9N$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 119° (L., S.).

***Methylester** $C_8H_7O_4N = NO_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (*S. 1232*). *B.* Aus Benzoësäuremethylester (S. 713) durch HNO_3 (TAVERNE, *R.* **17**, 97). — Schmelzp.: 78,5°. Schwer löslich in Methylalkohol. Geruchlos (TRACHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 168). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 397. Verseifungsgeschwindigkeit: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 245.

Ester des activen ($[\alpha]_D$: —4,4° bis —4,5°) **Amylalkohols** (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) $C_{12}H_{15}O_4N = NO_2.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Kp_{52}: 223—225°. D^{19}: 1,144. n_D: 1,5187. $[\alpha]_D^{19}$: +5,85° (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 466).

m-Nitrobenzoat des o-Oxyphenylurethans $C_{16}H_{14}O_6N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.NH.CO.O.C_2H_5$. *B.* Aus o-Oxyphenylurethan (S. 389) und Nitrobenzoylchlorid (s. u.) in alkalischer Lösung (RANSOM, *Am.* **23**, 22). Aus m-Nitrobenzoyl-o-Aminophenol (S. 773) und Chlorkohlensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) in alkalischer Lösung (R.). — Krystalle aus Alkohol. Prismen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 86,5°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Giebt bei der trockenen Destillation Alkohol, m-Nitrobenzoësäure, Carbonylaminophenol (S. 389) und Nitrobenzenylaminophenol (S. 773).

m-Nitrobenzoat des N-Benzoyl-o-Aminophenols $C_{20}H_{14}O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. *B.* 4 g Benzoylaminophenol (S. 739) werden in Kalilauge gelöst und mit 3,5 g Nitrobenzoylchlorid (s. u.) und Aether geschüttelt (R., *Am.* **23**, 29). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 152°.

m-Nitrobenzoat des N-Methyl-N-Benzoyl-o-Aminophenols $C_{21}H_{16}O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.N(CH_3).CO.C_6H_5$. *B.* Aus Methylbenzoylaminophenol (S. 739) und Nitrobenzoylchlorid (s. u.) in alkalischer Lösung (R., *Am.* **23**, 37). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 123,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ester des 3-Nitrokresols(4) (CH_3 = 1) $C_{14}H_{10}O_6N_2 = NO_2.C_6H_4.CO_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von überschüssigem m-Nitrobenzoylchlorid (s. u.) in die alkalische Lösung von 3-Nitrokresol(4) (S. 436) in Wasser (LELLMANN, EBEL, *B.* **28**, 1129). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 143—144°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol.

***m-Nitrobenzoylchlorid** $C_7H_4O_3NCl = NO_2.C_6H_4.COCl$ (*S. 1232*). Schmelzp.: 35°. Kp_{18}: 154—155° (TAVERNE, *R.* **16**, 254 Anm.). — $C_7H_4O_3NCl.AlCl_3$ (BÖSEKEN, *R.* **19**, 23).

S. 1233, Z. 1 v. o. statt: „$C_9H_4N_2O_3$" *lies*: „$C_8H_4N_2O_3$".

***m-Nitrobenzoësäureanhydrid** $C_{14}H_8O_7N_2 = (NO_2.C_6H_4.CO)_2O$ (*S. 1233*). *B.* Durch Kochen von m-Nitrobenzoësäure mit Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* **34**, 184). — Nadeln. Schmelzp.: 47°. Schwer löslich in kaltem Aether, ziemlich in Alkohol.

***m-Nitrobenzoylsuperoxyd** $C_{14}H_8O_8N_2 = (NO_2.C_6H_4.CO)_2O_2$ (*S. 1233*). *B.* Aus Benzoylsuperoxyd (S. 726) und conc. Salpetersäure auf dem Wasserbade (VANINO, *B.* **30**, 2004). Durch Nitriren von Benzoylsuperoxyd mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure (V., UHLFELDER, *B.* **33**, 1045). Durch Eingiessen einer Lösung von m-Nitrobenzoylchlorid (s. o.) in mit Natronlauge oder Pyridin versetztes Wasserstoffsuperoxyd (V., U.). — Weisse, prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 140—141°. Leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol. Liefert mit Alkalien die Alkalisalze der Nitrobenzoësaure, mit Phenylhydrazin nitrobenzoësaures Phenylhydrazin (V.; NEF, *A.* **298**, 287).

m-Nitrobenzoylacetylhyperoxyd $C_9H_7O_6N = NO_2.C_6H_4.CO.O.O.CO.CH_3$. *B.* Aus Benzoylacetylsuperoxyd (S. 726) mittels rauchender Salpetersäure in der Kälte (N., *A.* **298**, 286). — Farblose Nadeln aus Methylalkohol und Ligroïn. Schmelzp.: 68°. Verpufft heftig beim Erhitzen. Giebt beim Verseifen mit Natronlauge m-Nitrobenzoësäure.

***Amid** $C_7H_6O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1233*). *B.* Aus Benzamid (S. 726) durch Nitrirung (TAVERNE, *R.* 16, 253). — Bernsteingelbe, monokline Prismen (STUHLMANN, *J. pr.* [2] **51**, 401) aus Wasser. Schmelzp.: 142,7° (corr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290). Kp: 310—315° (CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 400).

***m-Nitrobenzbromamid** $C_7H_5O_3N_2Br = NO_2.C_6H_4.CO.NHBr$ (*S. 1233*). Einwirkung von Natriumäthylat: SWARTZ, *Am.* **19**, 304.

***m-Nitrobenzanilid** $C_{13}H_{10}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 1233*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 539.

m-Nitrobenz-o-Toluid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Kryoskopisches Verhalten: A., *Ph. Ch.* **30**, 539.

Acetyl-Nitrobenzamid $C_9H_8O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_2H_3O$. *B.* Entsteht in kleinen Mengen neben Bisnitrophenylmethylkyanidin (Hptw. Bd. IV, S. 1191) beim Kochen von salzsaurem m-Nitrobenzenylamidin (Hptw. Bd. IV, S. 840) in Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (PINNER, *B.* **28**, 483). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 198°.

***m-Nitrobenzimid, Bis-m-Nitrobenzamid** $C_{14}H_9O_6N_3 = (NO_2.C_6H_4.CO)_2NH$ (*S. 1234*). *B.* Beim Eintragen von m-Nitrobenzonitril (S. 773) in rauchende Schwefelsäure (D: 1,845) (CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 402). Man giesst nach einigen Stunden allmählich in kaltes Wasser. — Monokline (STUHLMANN) Tafeln aus Aceton. Schmelzp.: 199°. Leicht

löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol u. s. w. Wird beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge in m-Nitrobenzamid (S. 772) und m-Nitrobenzoësäure zerlegt.

m-Nitrophenyl-m-Nitrobenzoylharnstoff $C_{14}H_{10}O_6N_4 = NO_2.C_6H_4.NH.CO.NH.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* In geringer Menge bei Einwirkung von verdünnter, alkoholischer Natriumäthylatlösung auf m-Nitrobenzbromamid (S. 772) (SWARTZ, *Am.* **19**, 305). Durch Erhitzen von m-Nitrophenylcarbonimid (S. 183) und m-Nitrobenzamid (S. 772) auf 150° (FOLIN, *Am.* **19**, 339). — Schmelzp.: 230°.

m-Nitrobenzoyl-o-Aminophenol $C_{13}H_{10}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OH$. *B.* 2 g Aminophenol (S. 385) werden in Aether suspendirt und eine Lösung von m-Nitrobenzoylchlorid (1,7 g) (S. 772) hinzugefügt (RANSOM, *Am.* **23**, 26). — Hellgelbe, kurze, dicke Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 207°.

m-Nitrobenzenyl-o-Aminophenol $C_{13}H_8O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.C:N.C_6H_4.O$ (C und O verbunden). *B.* Aequivalente Mengen o-Aminophenol (S. 385) und Nitrobenzoylchlorid (S. 772) werden zusammen erhitzt (R., *Am.* **23**, 24). Bei der trockenen Destillation des m-Nitrobenzoates vom o-Oxyphenylurethan (S. 772) (R.). — Grüngelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 207°. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol.

m-Nitrobenzoylmethyl-o-Aminophenol $C_{14}H_{12}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.N(CH_3).C_6H_4.OH$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Methylaminophenol (S. 386) und 1 Mol.-Gew. Nitrobenzoylchlorid (S. 772) (R., *Am.* **23**, 36). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 105°.

m-Nitrobenzoylcarbonylaminophenol $C_{14}H_8O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.N.C_6H_4.O.CO$ (N und CO verbunden). *B.* Aequivalente Mengen Nitrobenzoylchlorid (S. 772) und Carbonylaminophenol (S. 389) werden in alkalischer Lösung gemischt (R., *Am.* **23**, 24). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 199,5—201,5°. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol.

m-Nitrobenzoyl-o-Aminophenolbenzoat $C_{20}H_{14}O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.O.CO.C_6H_5$. *B.* 1,29 g m-Nitrobenzoylaminophenol (s. o.) werden in einer Lösung von 1 Mol.-Gew. KOH gelöst und bei 0° mit 0,7 g Benzoylchlorid geschüttelt (R., *Am.* **23**, 28). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

m-Nitrobenzoyl-Methyl-o-Aminophenolbenzoat $C_{21}H_{16}O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.N(CH_3).C_6H_4.O.CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 141° (R., *Am.* **23**, 37).

* **m-Nitrobenzonitril** $C_7H_4O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CN$ (*S. 1234*). *B.* Beim Stehen eines in der Kälte mit HCl-Gas gesättigten Gemisches aus 1 Thl. m-Nitrobenzaldoximbenzoats (Hptw. Bd. III, S. 48) und 100 Thln. absolutem Aether (MINNUNNI, VASSALLO, *G.* **26** I, 458). — Mit rauchender Schwefelsäure entsteht Bis-m-Nitrobenzamid (S. 772).

Trinitrokyaphenin $(NO_2.C_6H_4.CN)_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1216 u. Spl. Bd. II, S. 763.*

m-Nitrobenzoësäurechloriminoäthyläther $C_9H_9O_3N_2Cl = NO_2.C_6H_4.C(:NCl).O.C_2H_5$. Schmelzp.: 61° (STIEGLITZ, SLOSSON, *P. Ch. S.* Nr. 217).

m-Nitrobenzoësäurebrominoäthyläther $C_9H_9O_3N_2Br = NO_2.C_6H_4.C(:NBr).O.C_2H_5$. Schmelzp.: 71° (ST., SL., *P. Ch. S.* Nr. 217).

m-Nitrobenzhydroxamsäure $C_7H_6O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.OH$. *B.* Aus m-Nitrobenzoylchlorid (S. 772) und Hydroxylamin, neben m-Nitrobenzoyl-m-Nitrobenzhydroxamsäure (s. u.) (WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1662). — Kügelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 151°.

Benzoyl-m-Nitrobenzhydroxamsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.O.CO.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von benzoësaurem Silber auf m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid (neben m-Dinitrobenzildioximhyperoxyd [Hptw. Bd. III, S. 295] und Benzoësäure) (W., S., *B.* **32**, 1663). Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf m-Nitrobenzhydroxamsäure (s. o.) in Sodalösung (W., S.). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 153—154°.

m-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5.CO.NH.O.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von m-nitrobenzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid (Hptw. Bd. III, S. 46) in Aether, neben Benzildioximsuperoxyd (Hptw. Bd. III, S. 294) und m-Nitrobenzoësäure (W., S., *B.* **32**, 1663). — *Darst.* Durch Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid (S. 772) auf Benzhydroxamsäure (S. 750) in Sodalösung (W., S., *B.* **32**, 1659). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 151°.

m-Nitrobenzoyl-m-Nitrobenzhydroxamsäure $C_{14}H_9O_7N_3 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.O.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung von m-nitrobenzoësaurem Silber auf m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid, neben m,m-Dinitrobenzildioximhyperoxyd und m-Nitrobenzoësäure (W., S., *B.* **32**, 1662). Aus m-Nitrobenzoylchlorid und Hydroxylamin, neben m-Nitrobenzhydroxamsäure (s. o.) (W., S.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153—154°.

* **m-Nitrobenzenylamidoxim** $C_7H_7O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.C(:NOH).NH_2$ (*S. 1235*). Mit Brom + Eisessig entsteht bromwasserstoffsaures m-Nitrobenzenylhydrazoximamino-m-Nitrobenzyliden (s. u.).

*m-Nitrobenzenylhydrazoximamino-m-Nitrobenzyliden $C_{14}H_{11}O_5N_5$ = $C_6H_4(NO_2).C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{NH}>C(NH_2).C_6H_4.NO_2$ (*S. 1235; ältere Angaben vgl. Hptw. Bd. II, S. 1206*). *B.* Das Hydrobromid entsteht aus m-Nitrobenzenylamidoxim (s. o.), gelöst in Eisessig, und Brom (KRÜMMEL, *B.* **28**, 2230). — Schmelzp.: 151°. Fast unlöslich in Alkohol u. s. w. — $C_{14}H_{11}O_5N_5$.HBr. Pulver. Schmelzp.: 158°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol in NH_4Br und m-Nitrobenzenylazoxim-m-Nitrobenzenyl (Hptw. Bd. IV, S. 1235). — Das Dibromid schmilzt bei 142°.

m-Nitrobenzenylamidoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{13}H_9O_7N_5$ = $NO_2.C_6H_4.C(NH_2):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. Schwefelgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 222°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$ (W., HERBERGER, *B.* **32**, 2694).

m-Nitrobenzenylanilidoxim $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $NO_2.C_6H_4.C(:NOH).NH.C_6H_5$. *B.* Aus m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid und Anilin in Aether (W., H., *B.* **32**, 2695). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 158°.

m-Nitrobenzenylanilidoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{19}H_{13}O_7N_5$ = $NO_2.C_6H_4.C(NH.C_6H_5):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. Citronengelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 162°. Sehr wenig löslich oder unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, löslich in Aceton und Eisessig (W., H., *B.* **32**, 2695).

c) ****p-Nitrobenzoësäure*** (*S. 1235—1238*). *B.* Aus p-Nitrotoluol durch elektrolytische Oxydation bei Gegenwart von Mangansalzen (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 117129; *C.* **1901** I, 285). 1 L Wasser löst bei 25° 0,00164 Gramm-Mol.-Gew. der Säure (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 395). Bei 15° lösen 100 g Wasser 0,0213 g, 100 g Chloroform 0,088 g Säure (HOLLEMAN, *R.* **17**, 247). 10 ccm Alkohol von 90% lösen bei 10° 0,009 g, Aether bei 12° 0,23 g, Chloroform bei 10,4° 0,007 g, Aceton bei 10° 0,454 g Säure (OECHSNER, *A. ch.* [7] **4**, 543). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 397. Molekulare Verbrennungswärme: 728,8 Cal. (MATIGNON, DELIGNY, *Bl.* [3] **13**, 1047). Neutralisationswärme: MASSOL, *C. r.* **132**, 781. Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221.

S. 1235, Z. 7 v. u. statt: „Bl. [2] 11" lies: „Bl. [3] 11".

***Methylester** $C_8H_7O_4N$ = $NO_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (*S. 1236*). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 397. Verseifungsgeschwindigkeit: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 245.

Ester des 1-Aminopropanols(2) $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $CH_3.CH(O.CO.C_6H_4.NO_2).CH_2.NH_2$. *B.* Durch Eindampfen von β-Methyl-μ-p-Nitrophenyloxazolin (S. 775) mit Salzsäure (UEDINCK, *B.* **32**, 979). — Schuppen aus Wasser. Schmelzp.: 167—168°. — $C_{10}H_{12}O_4N_2$.HCl. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 191—192° unter Sinterung und Bräunung. — $(C_{10}H_{12}O_4N_2.HCl)_2PtCl_4$. Nädelchen. Schmelzp.: 191—193°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{12}O_4N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 168—169°.

Ester des activen ($[\alpha]_D$: —4,4° bis —4,5°) **Amylalkohols** $C_{12}H_{15}O_4N$ = $NO_2.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Kp_{80}: 250—252°. D^{17}: 1,140. n_D: 1,5203. $[\alpha]_D^{17}$: +6,93° (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467).

Bromallylester $C_{10}H_8O_4NBr$ = $NO_2.C_6H_4.CO.O.CH_2.CH:CHBr$. *B.* Durch Einwirkung von p-nitrobenzoësaurem Kalium auf β-Epidibromhydrin (Spl. Bd. I, S. 50) (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 243, 246). — Schmelzp.: 64—65°.

o-Nitrophenylester $C_{13}H_8O_6N_2$ = $NO_2.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.NO_2$. Blättchen aus Aceton. Schmelzp.: 139—140° (KYM, *B.* **33**, 2847).

2,4-Dinitrophenylester $C_{13}H_7O_8N_3$ = $NO_2.C_6H_4.CO.O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von p-Nitrobenzoylchlorid (s. u.) mit 2,4-Dinitrophenol auf 180—200° (K., *B.* **32**, 1431). — Nadeln oder Prismen aus Benzol + Alkohol. Schmelzp.: 139—140°.

Ester des 3-Nitrokresols(4) $C_{14}H_{10}O_6N_2$ = $NO_2.C_6H_4.CO_2.C_6H_3(NO_2)^3(CH_3)^1$. *B.* Analog dem m-Nitrobenzoësäureester (S. 772) (LELLMANN, EBEL, *B.* **28**, 1128). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 132—133°. Schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol.

Guajakolester (vgl. S. 546) $C_{14}H_{11}O_5N$ = $NO_2.C_6H_4.CO.O.C_6H_4(O.CH_3)$. Gelbliche Spiesse aus Alkohol. Schmelzp.: 101—102°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Aether und heissem Alkohol (RIEDEL, D.R.P. 67923; *Frdl.* **III**, 868; THOMS, *P. C. H.* **32**, 607).

Eugenolester $C_{17}H_{15}O_5N$ = $NO_2.C_6H_4.CO.O.C_6H_3(C_3H_5)(O.CH_3)$. Gelbliche, prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 80,5° (R., D.R.P. 67923; *Frdl.* **III**, 868; T., *P. C. H.* **32**, 607).

***p-Nitrobenzoylchlorid** $C_7H_4O_3NCl$ = $NO_2.C_6H_4.COCl$ (*S. 1236*). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 275. — $C_7H_4O_3NCl.AlCl_3$ (BÖSEKEN, *R.* **19**, 24).

p-Nitrobenzoylcyanid $NO_2.C_6H_4.CO.CN$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1601.*

p-Nitrobenzoësäureanhydrid $C_{14}H_8O_7N_2$ = $(NO_2.C_6H_4.CO)_2O$. *B.* Aus Natriumnitrobenzoat und Nitrobenzoylchlorid (s. o.) (HOLLEMAN, *R.* **15**, 362). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 186°. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht zersetzt.

p-Nitrobenzoylsuperoxyd $C_{14}H_8O_8N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.O.O.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus p-Nitrobenzoylchlorid (S. 774) und Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Pyridin (VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1046). — Gelbe Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 151°.

* **p-Nitrobenzamid** $C_7H_6O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1236*). Schmelzp.: 201,4° (corr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290).

β-Brompropylamid $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CHBr.CH_3$. *B.* Aus β-Brompropylamin (Spl. Bd. I, S. 604) und p-Nitrobenzoylchlorid (S. 774) (UEDINCK, *B.* **32**, 978). — Nadeln aus Benzol oder Alkohol. Schmelzp.: 135°. Wird von alkoholischer Kalilauge in β-Methyl-μ,p-Nitrophenyloxazolin (s. u.) übergeführt.

β-Methyl-μ-p-Nitrophenyloxazolin $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.O \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!>\! C.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf β-Brompropyl-p-Nitrobenzamid (s. o.) (UE., *B.* **32**, 978). — Rechtwinklige Tafeln aus 70%igem Alkohol. Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Kaum flüchtig mit Wasserdampf. Giebt beim Eindampfen mit Salzsäure den p-Nitrobenzoësäureester des Aminopropanols(2) (S. 774). — $(C_{10}H_{10}O_3N_2.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 192° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{10}H_{10}O_3N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 185—186°.

p-Nitrobenzoësäure-o-Nitroanilid $C_{13}H_9O_5N_3 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* 21,4 g o-Nitranilin (S. 142) werden mit 32 g p-Nitrobenzoylchlorid (S. 774) 6 Stunden auf 100—105° erhitzt (LAUTH, *C. r.* **124**, 1105). — Blassgelbe Blättchen aus Eisessig oder Nitrobenzol. Schmelzp.: 219—220°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn (KYM, *B.* **33**, 2848).

o,p-Dinitranilid $C_{13}H_8O_7N_4 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}$. *B.* Beim Nitriren von in conc. Schwefelsäure gelöstem p-Nitrobenzanilid (Hptw. Bd. II, S. 1236) mittels Salpeterschwefelsäure bei +5—10° (Höchster Farbw., D.R.P. 70862; *Frdl.* **III**, 34). Durch Erhitzen von 2,4-Dinitranilin (S. 143) mit p-Nitrobenzoylchlorid (S. 774) auf 210° (KYM, *B.* **32**, 2179). — Blassgelbe Nädelchen aus viel Eisessig oder Aceton + Wasser. Schmelzpunkt: 195—196°. Leicht löslich in Eisessig und Essigester, unlöslich in Alkohol und Aether.

Acetyl-p-Nitrobenzamid $C_9H_8O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem p-Nitrobenziminoäther (s. u.) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, GRADENWITZ, *A.* **298**, 49). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165°.

p-Nitrophenyl-p-Nitrobenzoylharnstoff $C_{14}H_{10}O_6N_4 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf p-Nitrobenzbromamid (Hptw. Bd. II, S. 1236) (SWARTZ, *Am.* **19**, 301). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 256°. Unlöslich in heissem, schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Nitrobenzenylaminothiophenol $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} S \\ N \end{matrix}\!>\!C.C_6H_4.NO_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1177 und Spl. Bd. II, S. 739—740.*

* **p-Nitrobenzonitril** $C_7H_4O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CN$ (*S. 1237*). Liefert mit conc. Schwefelsäure p-Nitrobenzamid (s. o.). Wird durch rauchende Schwefelsäure zersetzt (CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 404). Bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten wird die Gruppe NO_2 durch OR ersetzt (REINDERS, RINGER, *R.* **18**, 327).

S. 1237, Z 3 v. o. statt: „m-Nitrobenzoësäure-Amid" lies: „p-Nitrobenzamid".

p-Nitrobenziminoäther $C_9H_{10}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.C(:NH).O.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von p-Nitrobenzonitril (s. o.) (PINNER, GRADENWITZ, *A.* **298**, 47). — Nadelsterne. Schmelzp.: 78°. — $C_9H_{10}O_3N_2.HCl$. Prismen. Schmilzt unter vorhergehender Zersetzung in Aethylchlorid und p-Nitrobenzamid (s. o.) bei 197°. Wird von Wasser in p-Nitrobenzamid und Salmiak zerlegt. — Pt-Salz. Nadeln. Schmelzp.: 141°. — $C_9H_{10}O_3N_2.H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich. Sehr zersetzlich.

p-Nitrobenzenylhydrazidin $C_7H_8O_2N_4 = NO_2.C_6H_4.C(NH_2):N.NH_2$. *B.* Aus p-Nitrobenziminoäther (s. o.) und Hydrazin (aus dem Sulfat in absolutem Alkohol durch wasserfreies $Ca(OH)_2$ freigemacht) in alkoholischer Lösung (P., G., *A.* **298**, 50). — Rothe, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 195° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — Pikrat $C_7H_8O_2N_4.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 177°.

Bis-p-nitrobenzenylhydrazidin $C_{14}H_{12}O_4N_6 = NO_2.C_6H_4.C(NH_2):N.N:C(NH_2).C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. alkoholischem Hydrazin und 1½ Mol.-Gew. p-Nitrobenziminoäther (s. o.) (P., G., *A.* **298**, 51). — Rothe, rhombische Krystalle aus Anilin. Beginnt sich bei 220° zu entfärben und schmilzt bei 257° unter Uebergang in Bis-p-nitrophenyltriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1187). Sehr wenig löslich. Nur schwach basisch. — $C_{14}H_{12}O_4N_6.2HCl$. Geht beim Erhitzen oder längerem Erwärmen mit Salzsäure ebenfalls in das Triazol über. — $C_{14}H_{12}O_4N_6.2HNO_3$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 143° unter Zersetzung.

Bis-p-Nitrophenyldihydrotetrazin $NO_2.C_6H_4.C\langle{}^{NH.NH}_{N=\!=N}\rangle C.C_6H_4.NO_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1289.*

p-Nitrobenzhydroxamsäure $C_7H_6O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.OH$. *B.* Aus p-Nitrobenzoylchlorid (S. 774) und Hydroxylamin, neben p-Nitrobenzoyl-p-Nitrobenzhydroxamsäure (s. u.) (WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1665; vgl. HOLLEMAN, *R.* **16**, 186). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 177° (W., S.). Zersetzungsp.: 171° (H.). Löslich in Sodalösung.

Phenyl-p-Nitrobenzhydroximsäure $C_{13}H_{10}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.C(:NOH).O.C_6H_5$. *B.* Aus p-Nitrobenzylphenyläther (Hptw. Bd. II, S. 1059), Amylnitrit und Natriumäthylat (Höchster Farbwerke, D.R.P. 109663; *C.* **1900** II, 458). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 108°. In Aetzalkalien mit gelber Farbe löslich; aus der Lösung durch Kohlensäure fällbar.

Benzoyl-p-Nitrobenzhydroxamsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.O.CO.C_6H_5 = NO_2.C_6H_4.C(OH):N.O.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht aus 1 Mol.-Gew. wasserfreiem Kaliumsalz des p-Nitrophenylnitromethans (S. 56), vertheilt in Benzol, und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (HOLLEMAN, *R.* **15**, 363). Aus p-Nitrobenzhydroxamsäure (s. o.) und Benzoylchlorid (H., *R.* **16**, 186; W., S., *B.* **32**, 1665). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 185° unter Zersetzung (H.); 178° (W., S.). Die alkalische Lösung scheidet beim Kochen p-Nitranilin (S. 143) ab.

p-Nitrobenzoyl-p-Nitrobenzhydroxamsäure $C_{14}H_9O_7N_3 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.O.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Hydroxylamin, neben p-Nitrobenzhydroxamsäure (s. o.) (H., *R.* **16**, 186; W., S., *B.* **32**, 1665). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 173—176° (W., S.). Zersetzt sich bei 174° (H.). Unlöslich in Na_2CO_3-Lösung. Beim Sieden der alkalischen Lösung scheidet sich p-Nitranilin (S. 143) ab.

p-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5.C(OH):N.O.CO.C_6H_4.NO_2 = C_6H_5.CO.NH.O.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Entsteht neben Bisnitrobenzoylbenzhydroximsäure (s. u.) beim Eintragen von 8,5 g p-Nitrobenzoylchlorid (S. 774) in 7,3 g trockenes Natrium-Isophenylnitromethan (S. 55), vertheilt in trockenem Benzol (HOLLEMAN, *R.* **15**, 360). Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. — Aus p-Nitrobenzoylchlorid und Benzhydroxamsäure (S. 750) (H., *R.* **16**, 184; W., SK., *B* **32**, 1661). — Durch Einwirkung von p-nitrobenzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid (Hptw. Bd. III, S. 46) in Aether, neben Benzildioximsuperoxyd (Hptw. Bd. III, S. 294) und p-Nitrobenzoësäure (W., SK.). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 172° (W., SK.). Zersetzungsp.: 168° (H.). — Schwer löslich in Benzol, auch beim Kochen; löst sich, frisch bereitet, leicht in verdünnten Alkalien. Beim Kochen der alkalischen Lösung scheidet sich ab-Diphenylharnstoff (S. 186) aus.

Bis-p-Nitrobenzoylbenzhydroximsäure $C_{21}H_{13}O_8N_3 = C_6H_5.C(O.CO.C_6H_4.NO_2):N.O.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Entsteht hauptsächlich neben p-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure (s. o.), aus Natrium-Isophenylnitromethan und p-Nitrobenzoylchlorid (H., *R.* **15**, 360). — Krystallpulver aus Benzol. Schmelzp.: 187°.

*p-Nitrobenzenylamidoxim $C_7H_7O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.C(:NOH).NH_2$ (*S. 1237*). *B.* Aus p-Nitrobenzhydroximsäurechlorid (Hptw. Bd. III, S. 51) und alkoholischem Ammoniak (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2692). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150°.

p-Nitrobenzenylamidoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{13}H_9O_7N_5 = NO_2.C_6H_4.C(NH_2):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Zufügen der berechneten Menge Natriumäthylat zu einer gut gekühlten Lösung von p-Nitrobenzenylamidoxim (s. o.) und 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) in Alkohol (W., H., *B.* **32**, 2693). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 240°.

p-Nitrobenzenylanilidoxim $C_{13}H_{11}O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.C(:NOH).NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Nitrobenzhydroximsäurechlorid (Hptw. Bd. III, S. 51) und Anilin in Aether (W., H., *B.* **32**, 2693). — Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 183°.

p-Nitrobenzenylanilidoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{19}H_{13}O_7N_5 = NO_2.C_6H_4.C(NH.C_6H_5):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Zufügen von Natriumäthylat zur gut gekühlten Lösung von p-Nitrobenzenylanilidoxim (s. o.) und 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) in Alkohol (W., H., *B.* **32**, 2693). — Dunkelorangerothe Prismen aus Alkohol, die schwalbenschwanzartig verwachsen sind. Schmelzp.: 177°.

*Dinitrobenzoësäure $C_7H_4O_6N_2 = (NO_2)_2C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1238—1239*). a) ***2,4-Dinitrobenzoësäure*** (*S. 1238*). Methylester $C_8H_6O_6N_2 = (NO_2)_2C_6H_3.CO_2.CH_3$. Schmelzpunkt: 70° (HÄUSSERMANN, TEICHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 428).

Aethylester $C_9H_8O_6N_2 = (NO_2)_2C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 41° (H., T.).

b) ***2,5-Dinitrobenzoësäure*** (*S. 1238*). *B.* Beim Erhitzen im Rohre von 2,5-Dinitrotoluol (S. 56) mit Salpetersäure auf 145° (GRELL, *B.* **28**, 2565). Zur Reinigung wird das Baryumsalz dargestellt.

Methylester $C_8H_6O_6N_2 = (NO_2)_2C_6H_3.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 94,5° (Häussermann, Teichmann, *J. pr.* [2] **52**, 428).

Aethylester $C_9H_8O_6N_2 = (NO_2)_2C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. Stenglige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 69,5—70° (H., T.).

c) ****2,6-Dinitrobenzoësäure*** (*S. 1238—1239*). **Methylester** $C_8H_6O_6N_2 = (NO_2)_2 C_6H_3.CO_2.CH_3$. Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 147°. Unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Alkohol (Sudborough, *Soc.* **67**, 599).

Chlorid $C_7H_3O_5N_2Cl = (NO_2)_2C_6H_3.COCl$. Gelbliche Platten. Schmelzp.: 98° (S.).

Nitril $C_7H_3O_4N_3 = (NO_2)_2C_6H_3.CN$. *B.* Aus 2,6-Dinitroanilin (S. 143) durch Diazotirung und Umsetzung mit Kaliumkupfercyanür-Lösung (Claus, *J. pr.* [2] **56**, 67 Anm.). — Nadeln. Schmelzp.: 58°. Wird durch 50%ige Kalilauge zur Säure verseift.

e) ****3,5-Dinitrobenzoësäure*** (*S. 1239*). *B.* Man löst 50 g Benzoësäure in 500 g Vitriolöl unter Erwärmen, fügt dann unter Abkühlung allmählich rauchende Salpetersäure (1/3 vom Volumen der Schwefelsäure) hinzu, erhitzt 8—10 Stunden auf dem Wasserbade, hierauf 1—2 Stunden auf dem Sandbade, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und giesst endlich in 4,5 L Eiswasser (Shukow, *B.* **28**, 1800; {Hübner, *A.* **222**, 73; vgl. Muretow, *Z.* **1870**, 641; Michler, *A.* **175**, 152}). — Krystallisirt in charakteristischen Trapezformen, die zum mikrochemischen Nachweis dienen können (Holleman, *R.* **18**, 279—280). Bei eintägigem Stehen der Lösung in Natronlauge entstehen Dinitroazoxybenzoësäure und eine kleine Menge einer Säure $C_{14}H_{10}O_{11}N_2$ (Hptw. Bd. IV, S. 1344).

Methylester $C_8H_6O_6N_2 = (CH_3)_2C_6H_3.CO_2.CH_3$. Prismen und Blättchen. Schmelzp.: 112° (Hesse, *B.* **28**, 596). Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

f) ***2,3-Dinitrobenzoësäure.*** *B.* Aus 2,3-Dinitrotoluol (S. 55) und Salpetersäure im Rohre bei 145° (Grell, *B.* **28**, 2564). — Kryställchen. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, sehr wenig in Benzol. — $Ba(C_7H_3O_6N_2)_2 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

***2,4,6-Trinitrobenzoësäure** $C_7H_3O_8N_3 = (NO_2)_3C_6H_2.CO_2H$ (*S. 1239*). *Darst.* Durch Erwärmen von 2,4,6-Trinitrotoluol (S. 56) mit 5 Thln. starker Salpetersäure + 10 Thln. conc. Schwefelsäure auf 150—200° (Chem. Fabr. Griesheim, D.R.P. 77559; *Frdl.* **IV**, 34). — Schmilzt bei 210° unter Spaltung in CO_2 und 1,3,5 Trinitrobenzol (S. 49) (Ch. F. Gr., D.R.P. 77353; *Frdl.* **IV**, 34); dieselbe Spaltung erfolgt beim vorsichtigen Sublimiren, beim trockenen Erhitzen der Salze mit Hydroxyden, besonders glatt aber beim Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° entstehen 1,3,5-Trichlorbenzol (S. 25) und CO_2 (Lobry de Bruyn, Leent, *R.* **15**, 87). Giebt mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge eine farblose, mit 2 Mol.-Gew. eine tiefrothe Flüssigkeit. Letztere liefert mit $CaCl_2$ einen hellrothen, mit $BaCl_2$ einen dunkelrothen, mit Bleiacetat einen violetten, mit $AgNO_3$ einen fast schwarzen Niederschlag; diese Salze (dinitrobenzoënitrosaure Salze, s. u. das Baryumsalz) entstehen auch direct durch überschüssige alkalische Erden (Hantzsch, Kissel, *B.* **32**, 3143; vgl. auch V. Meyer, *B.* **29**, 849). — $K.C_7H_2O_8N_3 + 2CH_3.OK + CH_3.OH$. Braunrothe, goldglänzende Krystalle (Leent, *R.* **15**, 89). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Methylalkohol. — Dinitrobenzoënitrosaures Baryum $C_7H_2O_9N_3ba_3 = ba.O_2C.C_6H_2(NO_2)_2.NO(O_2Ba)$. *B.* Aus Trinitrobenzoësäure durch überschüssiges Baryumhydroxyd (H., K., *B.* **32**, 3143). Tief braunrothe Fällung. In Wasser ziemlich schwer löslich mit rother Farbe. Explosiv. — **Salze der Trinitrobenzoësäure mit organischen Basen:** Lloyd, Sudborough, *Soc.* **75**, 585. — Trimethylaminsalz $C_7H_3O_8N_3.C_3H_9N$ (vgl. Spl. Bd. I, S. 599). Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 118° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Wasser. — Tripropylaminsalz (vgl. Spl. Bd. I, S. 606) $C_7H_3O_8N_3.C_9H_{21}N$. Prismen. Schmelzpunkt: 114° unter Zersetzung. — Anilinsalz $C_7H_3O_8N_3.C_6H_7N$. Schmelzp.: 147° unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Wasser, schwer in Aether und Chloroform. — m-Bromanilinsalz (vgl. S. 141) $C_7H_3O_8N_3.C_6H_6NBr$. Nadeln. Schmelzp.: 151°. — m-Nitranilinsalz (vgl. S. 143) $C_7H_3O_8N_3.C_6H_6O_2N_2$. Schmelzp.: 139°. — Diäthylanilinsalz (vgl. S. 153) $C_7H_3O_8N_3.C_{10}H_{15}N$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 115—116°. — Tribenzylaminsalz (vgl. S. 293) $C_7H_3O_8N_3.C_{21}H_{21}N$. Nadeln. Schmelzp.: 142° (rasch erhitzt). — Pseudocumidinsalz (vgl. S. 317) $C_7H_3O_8N_3.C_9H_{13}N$. Nadeln. Schmelzp.: 155°. — Mesidinsalz (vgl. S. 317) $C_7H_3O_8N_3.C_9H_{13}N$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166,5°. — α-Naphtylaminsalz (vgl. S. 329) $C_7H_3O_8N_3.C_{10}H_9N$. Nadeln. Schmelzp.: 197°. — β-Naphtylaminsalz (vgl. S. 330) $C_7H_3O_8N_3.C_{10}H_9N$. Schmelzp.: 156°.

Methylester $C_8H_5O_8N_3 = C_6H_2(NO_2)_3.CO_2.CH_3$. Gelbe prismatische Platten. Schmelzp.: 157°. Schwer löslich (Sudborough, *Soc.* **67**, 600).

Aethylester $C_9H_7O_8N_3 = C_6H_2(NO_2)_3.CO_2.C_2H_5$. Gelbe Platten. Schmelzp.: 155° (S.).

Cetylester $C_{23}H_{35}O_8N_3 = C_7H_2N_3O_8.C_{16}H_{33}$. *B.* Aus dem Silbersalze und Cetyljodid (Spl. Bd. I, S. 55) (V. Meyer, *B.* **29**, 1399). — Krystalle. Schmelzp.: 121—122°.

*Chlorid $C_7H_2O_7N_3Cl = C_6H_2(NO_2)_3.COCl$ (*S. 1239*). Schmelzp.: 158° (S., *Soc.* **67**, 600). Schwer löslich in Aether, unlöslich in Petroleumäther.

Anhydrid $C_{14}H_4O_{15}N_6 = [C_6H_2(NO_2)_3.CO]_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 270° (unter Zersetzung). Etwas löslich in Benzol (S.).

2,6-Fluornitrobenzoësäure $C_7H_4O_4NFl = C_6H_3Fl(NO_2).CO_2H$. *B.* Bei 6-tägigem Kochen von 2,6-Fluornitrotoluol (S. 56) mit Salpetersäure (D: 1,38) (LOON, V. MEYER, *B.* **29**, 841). — Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā.

*Chlornitrobenzoësäure $C_7H_4O_4NCl = C_6H_3Cl(NO_2).CO_2H$ (*S. 1239—1241*).

S. 1239, Z. 6 v. u. statt: „150°“ lies: „115°“.

b) ***2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure*** (*S. 1240*). *B.* Man trägt allmählich ein Gemisch von 15 g Salpetersäure (100 % HNO_3) und 30 g conc. Schwefelsäure ein in 20 g o-Chlorbenzoësäure (S. 763), gelöst in 100 g conc. Schwefelsäure (RUPE, *B.* **30**, 1099).

Methylester $C_8H_6O_4NCl = C_6H_3Cl(NO_2).CO_2.CH_3$. Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 73° (MONTAGNE, *R.* **19**, 57).

*Aethylester $C_9H_8O_4NCl = C_6H_3Cl(NO_2)(CO_2.C_2H_5)$ (*S. 1240*). *B.* Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht ein Gemisch von 5-Nitro-2-Phenylhydrazinobenzoësäureäthylester und Nitrophenylindazolon (Hptw. Bd. IV, S. 741) (RUPE, *B.* **30**, 1099).

Chlorid $C_7H_3O_3NCl_2 = C_6H_3Cl(NO_2).COCl$. Bei gewöhnlicher Temperatur fest. Kp_{11}: 157—158° (M., *R.* **19**, 57).

Amid $C_7H_5O_3N_2Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 178° (M., *R.* **19**, 57).

Methylamid $C_8H_7O_3N_2Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 174° (M., *R.* **19**, 58).

Dimethylamid $C_9H_9O_3N_2Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CO.N(CH_3)_2$. Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 124,5° (M., *R.* **19**, 58).

S. 1240, Z. 21 v. o. statt: „B. 59“ lies: „Soc. 59“.

g) ***3-Chlor-6-Nitrobenzoësäure*** (*S. 1240—1241*). Zur Darstellung und Trennung von der 3-Chlor-2-Nitrobenzoësäure s.: HOLLEMAN, LEHMKUHL, *R.* **19**, 199.

Methylester $C_8H_6O_4NCl = C_6H_3Cl(NO_2).CO_2.CH_3$. Platten aus Methylalkohol. Schmelzp.: 48,5° (M., *R.* **19**, 60).

Chlorid $C_7H_3O_3NCl_2 = C_6H_3Cl(NO_2).COCl$. Kp_{17}: 167° (M., *R.* **19**, 59).

Amid $C_7H_5O_3N_2Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH_2$. Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 154° (M., *R.* **19**, 60).

Methylamid $C_8H_7O_3N_2Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 134° (M., *R.* **19**, 60).

Methylnitramid $C_8H_6O_5N_3Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CO.N(NO_2).CH_3$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 148° (unter Zersetzung) (M., *R.* **19**, 66).

Dimethylamid $C_9H_9O_3N_2Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CO.N(CH_3)_2$. Nadeln aus Aether + Petroleumäther. Schmelzp.: 104,5° (M., *R.* **19**, 60).

i) ***4-Chlor-3-Nitrobenzoësäure*** (*S. 1241*). **Methylester** $C_8H_6O_4NCl = C_6H_3Cl(NO_2).CO_2.CH_3$. Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 83° (M., *R.* **19**, 62).

S. 1241, Z. 29 v. o. statt: „50°“ lies: „59°“.

Chlorid $C_7H_3O_3NCl_2 = C_6H_3Cl(NO_2).COCl$. Schmelzp.: 51°. Kp_{22}: 170—170,5° (M.).

Amid $C_7H_5O_3N_2Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH_2$. Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 156° (M., *R.* **19**, 62).

Methylamid $C_8H_7O_3N_2Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH.CH_3$. Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 135,5° (M., *R.* **19**, 63).

Methylnitramid $C_8H_6O_5N_3Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CO.N(NO_2)(CH_3)$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 90° unter Zersetzung (M., *R.* **19**, 67).

Dimethylamid $C_9H_9O_3N_2Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CO.N(CH_3)_2$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 113,5° (M., *R.* **19**, 63).

*Chlordinitrobenzoësäure $C_7H_3O_6N_2Cl = C_6H_2Cl(NO_2)_2.CO_2H$ (*S. 1241*). b) ***2-Chlor-5,x-Dinitrobenzoësäure.*** *B.* Durch Nitriren der o-Chlorbenzoësäure (S. 763) oder der 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure (s. o.) in schwefelsaurer Lösung (KALLE & Co., D.R.P. 106510; *Frdl.* **V**, 147). — Schmelzp.: 199—200°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, fast unlöslich in Benzol.

c) ***4-Chlor-3,5-Dinitrobenzoësäure.*** *B.* Aus Chrysanissäure (S. 795) durch Behandlung in conc. Salzsäure mit Natriumnitrit und Kupferchlorür (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 35). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 159° (?). Ziemlich löslich in Alkohol.

*Dichlornitrobenzoësäuren $C_7H_3O_4NCl_2 = C_6H_2Cl_2(NO_2).CO_2H$ (*S. 1241*). c) ***3,6-Dichlor-2-Nitrobenzoësäure.*** *B.* Aus 3,6-Dichlor-2-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 16) mittels $K_2Cr_2O_7$ in Eisessiglösung (GNEHM, BENZIGER, *A.* **296**, 78). — Rhombische Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 143—144°.

* **Trichlornitrobenzoësäure** $C_7H_2O_4NCl_3 = C_6HCl_3(NO_2).CO_2H$ (*S. 1241*).

S. 1241, Z. 15 v. u. statt: „2,4,6-Trichlor-3-Nitrobenzoësäure" lies: „2,4,5-Trichlor-x-Nitrobenzoësäure".

S. 1241, Z. 14 v. u. statt: „2,4,6-Trichlor . . . ." lies: „2,4,5-Trichlor . . . .".

b) ***2,3,5-Trichlornitrobenzoësäure.*** *B.* Aus 2,3,5-Trichlorbenzoësäure (S. 765) durch Auflösen in rauchender Salpetersäure (MATTHEWS, *Soc.* **79**, 48). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 158°. — $Ba.C_{14}H_2O_8N_2Cl_6 + 5H_2O$. Flache, gelbe Nadeln.

S. 1242, Z. 8 v. o. statt: „170—180" lies: „179—180°".
S. 1242, Z. 15 v. o. statt: „63°" lies: „197—198°".

4-Brom-3,5-Dinitrobenzoësäure $C_7H_3O_6N_2Br = C_6H_2Br(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Brom-3,5-Dinitrotoluol (S. 58) mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (1:1) am Rückflusskühler. Kann auch — in sehr schlechter Ausbeute — aus Chrysanissäure (S. 795) durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure und $NaNO_2$ gewonnen werden (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 16). — Rhombische Tafeln oder flache Prismen. Schmelzp.: 181°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Giebt mit überschüssiger Natronlauge 3,5-Dinitro-p-Oxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1538—1539), mit überschüssigem Ammoniak Chrysanissäure, mit Natriumäthylat eine purpurfarbene, krystallinische Verbindung, die sich nach 10 Minuten langem Stehen in ein Gemisch von Bromnatrium mit 3,5-Dinitro-p-Aethoxybenzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1539) bezw. deren unbeständiger, purpurfarbener Natriumäthylatverbindung zu zersetzen beginnt (J., I., *Am.* **19**, 199, 206, 213). Giebt mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt, 2,6-Dinitrophenol (Hptw. Bd. II, S. 686), Dinitrooxybenzoësäure und vielleicht Bromdinitrobenzol (J., I., *Am.* **19**, 36). Einwirkung auf Pyridin: J., I., *Am.* **19**, 30. — $Na.C_7H_2O_6N_2Br + 4H_2O$. Farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. — Ag.Ā. (J., I., *Am.* **19**, 16).

Aethylester $C_9H_7O_6N_2Br = C_6H_2Br(NO_2)_2.CO.O.C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Säure (J., I., *Am.* **19**, 17). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Benzol. Zerfällt bei der Krystallisation aus Alkohol allmählich in Alkohol und Säure. Wird durch heisse Natronlauge oder heisses Ammoniak und heisse verdünnte Säuren leicht verseift. Alkoholische Lösung von Natriumäthylat giebt intensiv eosinrothe Farbe, die allmählich in purpurroth übergeht (J., I., *Am.* **19**, 199, 207).

2-Jod-x-Nitrobenzoësäure-Methylester $C_8H_6O_4NJ = NO_2.C_6H_3J.CO_2.CH_3$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von 2-Jodbenzoësäuremethylester (S. 768) mit Salpetersäure (D: 1,51) neben o-Jodbenzoësäure (REVERDIN, *B.* **30**, 3002). — Blassgelbe Nadeln aus Methylalkohol bezw. Prismen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 123°.

4-Jod-x-Nitrobenzoësäure-Methylester $C_8H_6O_4NJ = NO_2.C_6H_3J.CO_2.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,51) auf 4-Jodbenzoësäuremethylester (S. 768) (R., *B.* **30**, 3002). — Gelbe rhombische Täfelchen aus Methylalkohol oder Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 103,5°.

* **Aminobenzoësäuren** $C_7H_7O_2N = NH_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1244—1273*).

S. 1245, Z. 6 v. o. statt: „Bl. [3] ***7****, 388, 389;* ***9****, 560;* ***11****, 101; Fr.* ***32****, 233" lies: „A. ch. [7]* ***4****, 528".*

a) * ***2-Aminobenzoësäure, Anthranilsäure*** (*S. 1245—1256*). *B.* Durch längeres Stehen von o-Nitrotoluol (S. 54) mit KOH und Alkohol in der Kälte oder durch Kochen von 1 Thl. o-Nitrotoluol, 1 Thl. KOH, ½ Thl. Wasser 5 Stunden am Rückflusskühler (PREUSS, BINZ, *Z. Ang.* **1900**, 385). Entsteht neben den entsprechenden Azo- und Azoxy-Benzoësäuren (Hptw. Bd. IV, S. 1343, 1458) beim Behandeln von o-Nitrotoluol mit conc. alkoholischem oder wässerigem Alkali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 114839; *C.* **1900** II, 1092). Bei 1-stdg. Erhitzen von o-Nitrobenzoësäure mit conc. Schwefelammonium auf 100° (E. FISCHER, *B.* **29**, 2063). Bei der Einwirkung von Alkalien auf Isatosäureanhydrid und Isatosäureester (S. 783) (ERDMANN, *B.* **32**, 2166). — *Darst.* Aus Phtalimid (Hptw. Bd. II, S. 1798—1799), s.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 55988; *Frdl.* **II**, 546. Durch Reduction von o-Nitrobenzoësäure mit Zinkstaub und Disulfitlösung (GOLDBERGER, *C.* **1900** II, 1014). — Krystallographisches: NEGRI, *G.* **26** I, 67. Es lösen je 10 ccm Wasser bei 13,8° 0,035 g; Alkohol von 90% bei 9,6° 1,07 g; Aether bei 6,8° 1,605 g; CS_2 bei 10,9° 0,02 g; Essigester bei 10° 1,169 g (OECHSNER). Reagirt gegen Helianthin fast neutral (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 37). Ueber Fluorescenz verschiedener Anthranilsäurelösungen vgl.: PAWLEWSKI, *B.* **31**, 1693. Geht bei der Einwirkung von Phosgen auf die wässerige Lösung des Natriumsalzes in Isatosäureanhydrid (S. 783) über (ERDMANN). Mit Aethanal entsteht Aethylidenanthranilsäure (S. 786). Mit Propanal entstehen Propylidenanthranilsäure (S. 787) und Methyläthylakroleïnanthranilsäure (S. 787). Beim Schmelzen mit Oenanthol entsteht Hepty-

lidenanthranilsäure (S. 787), neben wenig von einem Körper $C_{21}H_{20}O_2N_2$(?). Durch Erhitzen mit Nitrilen R.CN entstehen 2-Alkyl-4-Ketodihydrochinazoline (BOGERT, GOTTHELF, *Am. Soc.* **22**, 131, 522). Bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge entsteht in sehr geringer Ausbeute Methylal-o-Aminobenzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1627) (ELLIOT, *Soc.* **77**, 213). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 58271, 60494, 60500, 86314; *Frdl.* **III**, 614 ff.; **IV**, 795. — *$C_7H_7O_2N.HCl$. Schmelzp.: 193—194° (unter Zersetzung) (E. FISCHER). — $C_7H_7O_2N.H_3PO_4$. Körnige Krystalle. Wird durch Kochen mit Wasser in seine Componenten zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262).

S. 1245, Z. 15 v. u. statt: „Benzophenon" lies: „Acetophenon".

***Methylester** $C_8H_9O_2N = NH_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (*S. 1245*). *V.* Im Orangenblüthenöl (Neroliöl) (E. u. H. ERDMANN, *B.* **32**, 1213; SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** I, 1043; WALBAUM, *J. pr.* [2] **59**, 350). Im süssen Orangenschalenöl (SCH. & Co., *C.* **1900** I, 906). Im Jasminblüthenöl (HESSE, *B.* **32**, 2616; **33**, 1590; **34**, 291, 2916; E. ERDMANN, *B.* **34**, 2281; **35**, 27). — *B.* Durch Kochen von Anthranilsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (E. u. H. E., *B.* **32**, 1213; D.R.P. 110386; *C.* **1900** II, 461). Aus Acetanthranilsäure (S. 782) durch Methylalkohol und Mineralsäuren oder aus acetanthranilsauren Salzen durch Methylhalogenid und nachträgliche Abspaltung der Acetylgruppe (E., D.R.P. 113942; *C.* **1900** II, 831). Beim Erhitzen von Isatosäureanhydrid (S. 783) mit Methylalkohol auf 140° in geringer Menge (E. E., *B.* **32**, 2169). Durch ½-stdg. Erhitzen von 25 g Isatosäureanhydrid mit der Lösung von 3,5 g Natrium in 100 ccm absolutem Methylalkohol und Einwirkung von Wasser auf das erhaltene Natriumsalz des Carboxyanthranilsäuremethylesters (S. 783) (BREDT, HOF, *B.* **33**, 28). — *Darst.* Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von Anthranilsäure mit HCl oder durch Kochen derselben mit Schwefelsäure (W.). — Flächenreiche Krystalle. Schmelzp.: 24,5°. Kp_{11}: 127°. D^{26}: 1,163 (E. u. H. E.). Kp_{14}: 132°. D^{15}: 1,168 (W.). Kp_{15}: 135,5° (B., H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren, ziemlich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn orange; die alkoholische und ätherische Lösung fluorescirt blau. Zeigt orangeblüthenähnlichen Geruch. — Chlorhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 178° unter Zersetzung. Wird von viel Wasser zerlegt (E. u. H. E.). — Platinsalz $(C_8H_9O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (E. u. H. E.).

Nachweis und quantitative Bestimmung in ätherischen Oelen: Der Ester wird als in trockenem, kaltem Aether unlösliches Sulfat gefällt, die gebundene Schwefelsäure durch Titration mit Halbnormal-Kali bestimmt (Indicator: Phenolphtaleïn) und aus der beim darauf folgenden Verseifen mit alkoholischer Kalilauge verbrauchten Anzahl (a) Cubikcentimeter Halbnormal-Kalilauge und dem Gewicht S des angewandten Oeles der Gehalt (x) des Oeles an Anthranilsäuremethylester nach der Gleichung $x = \frac{100 \times a \times 0{,}0755}{S}$ berechnet (HESSE, ZEITSCHEL, *B.* **34**, 296; **35**, 2355). Vgl. ferner: E. ERDMANN, *B.* **35**, 24.

***Aethylester** $C_9H_{11}O_2N = NH_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1246*). *B.* Durch Veresterung von Anthranilsäure mit Alkohol und HCl in der Hitze (BAMBERGER, GOLDBERGER, *A.* **305**, 362). — Krystallmasse. Schmelzp.: 13°. $Kp_{13,5}$: 136—137°. Besitzt nur schwachen Geruch (E. u. H. ERDMANN, *B.* **32**, 1216). Kp: 266—268° (FRÄNKEL, SPIRO, *B.* **28**, 1684). Das Chlorhydrat des Esters liefert mit Rhodankalium in wässeriger Lösung in der Kälte den Thioureïdobenzoësäureäthylester (S. 784), beim längeren Kochen Ketothiotetrahydrochinazolin (S. 781) (RUPE, *B.* **30**, 1098).

Isobutylester $C_{11}H_{15}O_2N = NH_2.C_6H_4.CO.O.C_4H_9$. Flüssig. $Kp_{13,5}$: 156—157°. Fast geruchlos (BREDT, HOF, *B.* **33**, 29).

Isoamylester $C_{12}H_{17}O_2N = NH_2.C_6H_4.CO.O.C_5H_{11}$. Flüssig. $Kp_{13,5}$: 169—170°. Fast geruchlos (B., H., *B.* **33**, 29).

Ester des activen ($[\alpha]_D$: — 4,4° bis 4,5°) **Amylalkohols** $C_{12}H_{17}O_2N = NH_2.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Kp_{41}: 192—194°. D^{17}: 1,047. n_D: 1,5364. $[\alpha]_D^{17}$: + 5,98° (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467).

***Anhydrid, Anthranil** C_7H_5ON (*S. 1245*). Constitution: $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N}{\cdot}}>O$? Das Oxim des Anthranils entsteht aus Anthranil und Hydroxylamin; es bildet weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 135—136° (EINHORN, *A.* **295**, 191).

*Anilid $C_{13}H_{12}ON_2 = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 1246*). *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (S. 770—771) mittels Schwefelammoniums (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 413). — Nadeln. Schmelzp.: 131°. Liefert bei der Diazotirung in schwefelsaurer Lösung N-Phenylphentriazon (Spl. zu Bd. IV, S. 1155).

Methylanilid $C_{14}H_{14}ON_2 = NH_2.C_6H_4.CO.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (S. 771) durch Schwefelammonium (P., G., *C.* **1897** I, 414). — Prismen.

Schmelzp: 127°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und Ligroïn, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln. Wird durch Diazotirung und Kochen der diazotirten Lösung in N-Methylphenanthridon (Hptw. Bd. IV, S. 408) verwandelt.

* **4 - Keto - 2 - Thiotetrahydrochinazolin**, **Thiocarbonyl - 2 - Aminobenzamid** $C_8H_6ON_2S = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH}{NH.CS}$ (*S. 1247, Z. 3 v. o.*). *B.* Bei 40-stdg. Kochen von salzsaurem Anthranilsäureäthylester (S. 780) mit überschüssigem Rhodankalium in wässeriger Lösung oder beim kurzen Erhitzen des o-Thioureïdobenzoësäureesters (S. 784) auf 125° (Rupe, *B.* **30**, 1098). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 284°. Löslich in Natronlauge.

o-Aminobenzenyl-2-Aminothiokresol(3) $CH_3.C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{N}{>}C.C_6H_4.NH_2$ *s. Dehydrothio-o-Toluidin, Hptw. Bd. II, S. 820 und Berichtigungen dazu Spl. Bd. II, S. 483.*

* **2-Aminobenzonitril** $C_7H_6N_2 = NH_2.C_6H_4.CN$ (*S. 1247*). *Darst.* Durch Reduction von o-Nitrobenzonitril (S. 771) mit $SnCl_2$ + HCl (Pinnow, Sämann, *B.* **29**, 624). — Schmelzp.: 47° (P., S.); 50—51° (Friedländer, Dinesmann, *M.* **19**, 636). Verbindet sich mit NH_3O zu o-Aminobenzenylamidoxim (vgl. unten). Salpetrige Säure erzeugt Dicyanaminoazobenzol.

o-Aminobenzenylamidoxim $NH_2.C_6H_4.C(NH_2):N.OH$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1138.*

* **N-Methylanthranilsäure** $C_8H_9O_2N = CH_3.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1247, Z. 29 v. u.*). *Darst.* Aus Anthranilsäure, Methyljodid und KOH in absolutem Alkohol durch Kochen unter Rückfluss. Wird von der gleichzeitig entstehenden Dimethylanthranilsäure durch die Schwerlöslichkeit ihres HCl-Salzes in kalter Salzsäure getrennt (Fortmann, *J. pr.* [2] **55**, 123). — Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160—170° erfolgt Spaltung in CO_2 und Methylanilin (Walbaum, *J. pr.* [2] **62**, 137). Liefert mit Isocyanaten Diketotetrahydrochinazoline, mit Senfölen Ketothiotetrahydrochinazoline. — $(C_8H_8O_2N)_2Cu + 1H_2O$?. Grün.

Die Angabe im Hptw. Bd. II, S. 1247, Z. 26—25 v. u. „Das Acetylderivat schmilzt bei 192° [F.]" ist zu streichen.

Methylester $C_9H_{11}O_2N = CH_3.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *V.* Im Mandarinenöl (W., *J. pr.* [2] **62**, 136). — Oel, das im Kältegemisch erstarrt. D^{15}: 1,120 (überschmolzen). Schmelzpunkt: 18,5—19,5°. Kp_{15}: 130—131°. — Das Chlorhydrat und Sulfat sind in Wasser leicht löslich. — $(C_9H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Krystalle.

* **Nitrosomethylaminobenzoësäure** $C_8H_8O_3N_2 = CH_3.N(NO).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1247*). *B.* Aus 11 g Methylanthranilsäure und 5 g $NaNO_2$ in salzsaurer Lösung (Fortmann, *J. pr.* [2] **55**, 126). — Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

N-Aethylanthranilsäure $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5.NH.C_6H_4.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 152—153° (H. Meyer, *M.* **21**, 931).

Nitril $C_9H_{10}N_2 = C_2H_5.NH.C_6H_4.CN$. *B.* Beim 7-stdg. Erhitzen von 2-Aminobenzonitril (s. o.) mit 13 g C_2H_5J und Alkohol auf 140° (Friedländer, Dinesmann, *M.* **19**, 637). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 32°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Kuppelt mit Diazoverbindungen. Die Acetylverbindung ist flüssig und siedet bei 268—275° unter schwacher Zersetzung.

Diäthyl-o-Aminobenzonitril $C_{11}H_{14}N_2 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CN$. Flüssig. Kp_{95}: 165° bis 175°. Reagirt nicht mit salpetriger Säure und Diazoverbindungen (F., D., *M.* **19**, 638).

N-Normalpropylanthranilsäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_3H_7.NH.C_6H_4.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 110° (H. Meyer, *M.* **21**, 931).

N-Isobutylanthranilsäure $C_{11}H_{15}O_2N = C_4H_9.NH.C_6H_4.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 84° (H. M., *M.* **21**, 932).

N-Isoamylanthranilsäure $C_{12}H_{17}O_2N = C_5H_{11}.NH.C_6H_4.CO_2H$. Schmelzp.: 68—70° (H. M., *M.* **21**, 932).

N-Aethylendianthranilsäure $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO_2H).NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von 4 Mol.-Gew. Anthranilsäureäthylester (S. 780) mit 1 Mol.-Gew. Aethylenbromid und $ZnCO_3$ auf 150° (Fränkel, Spiro, *B.* **28**, 1686; D.R.P. 83056; *Frdl.* **IV**, 1031). — Krystalle. Schmelzp.: 213—214°. Leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien, kaum in Wasser, schwer in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit KOH auf 280° entsteht eine Verbindung, die sich an der Luft zu Indigo oxydirt.

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_{16}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117° (F., S.). Unlöslich in verdünnter Salzsäure.

* **Diphenylamin-o-Carbonsäure** (**N-Phenylanthranilsäure**) $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1248, Z. 18 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von Zinkstaub + Eisessig auf die Nitrosoverbindung (S. 782) (König, Reissert, *B.* **32**, 790; R., *B.* **32**, 1161). — Schwer löslich in Aether und heissem Benzol. — Silbersalz $Ag.C_{13}H_{10}O_2N$. Weisser Niederschlag.

Nitrosodiphenylamin-o-Carbonsäure $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5.N(NO).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von N-1-Phenylisindazolon (Spl. zu Bd. IV, S. 868) mit $KMnO_4$ (K., R., *B.* **32**, 790). — Gelbe, 1 Mol. Krystallbenzol enthaltende Krystalle aus Benzol. Schmelzpunkt: 120—125° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in Wasser und Ligroïn. — $Ag.C_{13}H_9O_3N_2$. Hellgelber, körniger Niederschlag.

o-Pikrylaminobenzoësäure $C_{13}H_8O_8N_4 = (NO_2)_3^{2,4,6}C_6H_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Anthranilsäure mit Pikrylchlorid in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 431). — Gelbbraune Nädelchen. Schmelzp.: 271—272°. Lösung in Alkalien tiefroth.

S. 1248, Z. 8 v. u. statt: „197°“ lies: „179°“.

* **N-Benzylanthranilsäure** $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1249, Z. 4 v. o.*). *B.* Durch Erhitzen von Anthranilsäure und Benzylchlorid in wässerig-alkoholischer Lösung unter Zusatz kleiner Marmorstückchen (HENZE, *B.* **32**, 3059). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 176°.

***Acetanthranilsäure, Acetyl-o-Aminobenzoësäure** $C_9H_9O_3N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1250*). *B.* Durch Kochen von Acetylanthranil (s. u.) mit Wasser (BREDT, HOF, *B.* **33**, 29). Durch Behandlung des Silbersalzes der Anthranilsäure mit Acetylchlorid (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 222). — *Darst.* Durch Oxydation von Acet-o-Toluid in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Magnesiumsulfat mit $KMnO_4$ (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 94629; *Frdl.* **IV**, 146). Durch Uebergiessen von Anthranilsäure mit Thioessigsäure (PAWLEWSKI, *B.* **31**, 663). — Schmelzp.: 184—186° (P.); 185° (H. ERDMANN, *B.* **32**, 3572). Beim Erhitzen der Salze mit wasserfreiem Alkali oder Erdalkali über 150° entsteht quantitativ γ-Oxycarbostyril (Hptw. Bd. IV, S. 285) (B. A.- u. S., D.R.P. 117167; *C.* **1901** I, 236).

Methylester $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO.O.CH_3$. Schmelzp.: 101° (H. ERDMANN, *B.* **32**, 3572).

***Aethylester** $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1250*). Durch Einwirkung von Natrium auf die trockene Toluollösung entsteht 8-Oxycarbostyril (Hptw. Bd. IV, S. 285) (CAMPS, *Ar.* **237**, 690; Höchster Farbw., D.R.P. 102894; *C.* **1899** II, 462).

Anhydrid, Acetylanthranil $C_9H_7O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}N.CO.CH_3\\ \vdots \\ CO\end{matrix}$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen des Carboxyanthranilsäuremonoäthylesters (S. 783) mit Essigsäureanhydrid (BREDT, HOF, *B.* **33**, 29). — Krystalle aus Ligroïn und Alkohol, die bei 75° erweichen und bei 79—80° schmelzen. Kp_{13}: 148—149°. Geht durch Kochen mit Wasser in Acetanthranilsäure über.

Nitril $C_9H_8ON_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CN$. Nadeln. Schmelzp.: 132,5° (FRIEDLÄNDER, DINESMANN, *M.* **19**, 637); 133° (PINNOW, SÄMANN, *B.* **29**, 631).

Acetylmethylanthranilsäure $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)(CH_3CO)N.C_6H_4.CO_2H$. Schmelzp.: 186° (FORTMANN, *J. pr.* [2] **55**, 128).

***Diacetyl-o-Aminobenzoësäure** $C_{11}H_{11}O_4N = (C_2H_3O)_2N.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1250*) konnte nach den Angaben von {BEDSON} (*Soc.* **37**, 756) nicht erhalten werden (BOGERT, GOTTHELF, *Am. Soc.* **22**, 534).

Diacetylanthranilsäure-Methylester $C_{12}H_{13}O_4N = (CH_3.CO)_2N.C_6H_4.CO.O.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Anthranilsäuremethylester + Essigester (neben γ-Oxycarbostyril, s. Hptw. Bd. IV, S. 285) (H. ERDMANN, *B.* **32**, 3571). — Prismen aus Alkohol, die gegen 180° schmelzen und einen brennenden Geschmack besitzen.

Aethenyldianthranilsäure $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CO_2H.C_6H_4.NH.C(CH_3):N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 6 g des Anhydrids (s. u.) mit 24 g Na_2CO_3 und 150 g Wasser (KOWALSKY, v. NIEMENTOWSKY, *B.* **30**, 1188). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 226°.

Anhydrid $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\underset{\diagdown CO \diagup}{}N.C(CH_3):NC_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht neben wenig Aethenyldianthranilsäure durch Kochen von Acetanthranilsäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (K., N.). Man giesst in Wasser und entzieht dem Rückstand durch Kochen mit Wasser Acetanthranilsäure. Der Rückstand wird auf 125° erhitzt und dann aus Eisessig umkrystallisirt. — Blättchen. Schmelzp.: 248°. Löslich in Aceton, fast unlöslich in Aether und Benzol.

Chloracetylanthranilsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäuremethylester (S. 780) und Chloracetylchlorid in Benzol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 157; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Aether, Aethylacetat, Chloroform und Benzol.

N-Methylglycylanthranilsäuremethylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht bei der Einwirkung von Methylamin auf

Chloracetylanthranilsäuremethylester (s. o.) (E., O., *A.* **311**, 164; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Oel. — $C_{11}H_{14}O_3N_2$.HCl. Weisse Kryställchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 202°.

N,N-Dimethylglycylanthranilsäuremethylester $C_{12}H_{16}O_3N_2$ = $(CH_3)_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Oel (E., O., *A.* **311**, 164; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — $C_{12}H_{16}O_3N_2$.HBr. Weisse Kryställchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzpunkt: 195° (Zersetzung).

N-Aethylglycylanthranilsäuremethylester $C_{12}H_{16}O_3N_2$ = $C_2H_5.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Oel (E., O., *A.* **311**, 164; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — $C_{12}H_{16}O_3N_2$.HCl. Krystalle (aus wässerigem Aceton). Schmelzp.: 191° (Zersetzung).

N,N-Diäthylglycylanthranilsäuremethylester $C_{14}H_{20}O_3N_2$ = $(C_2H_5)_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Oel (E., O., *A.* **311**, 165; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — $C_{14}H_{20}O_3N_2$.HBr. Schmelzp.: 120°. Nädelchen (aus Alkohol + Aether).

***Anthranilcarbonsäure, Isatosäureanhydrid** $C_8H_5O_3N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH.CO\\ \cdot\\ CO.O\end{smallmatrix}$ (*S. 1250, Z. 3 v. u. bis 1251*). Zur Nomenclatur und Constitution vgl.: E. ERDMANN, *B.* **32**, 2159. *B.* Durch Kochen von Anthranilsäure mit Chlorkohlensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) (E.). — *Darst.* Durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) in eine wässerige Lösung von anthranilsaurem Natrium (E., *B.* **32**, 2163; vgl. D.R.P. 110577; *C.* **1900** II, 506). Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf den Carboxyanthranilsäure-Exomonoäthylester (s. u.) (BREDT, HOF, *B.* **33**, 27; vgl. BAYER & Co., D.R.P. 112976; *C.* **1900** II, 794). — Monokline (FOCK, *B.* **33**, 27) Tafeln aus Aceton. Schmelzp.: 240° unter Aufblähen. In kalter Soda löslich (unter Bildung des Salzes $Na.O_2C.C_6H_4.NH.CO_2Na$?), beim alsbaldigen Ansäuern fällt das Anhydrid wieder aus. Bei längerer Einwirkung von Soda tritt Zersetzung ein unter Bildung von Anthranilsäure, CO_2 und der symm. o,o-Dicarbonsäure des Diphenylharnstoffs (S. 784). Liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 130—140° Isatosäure-Exomonomethylester (s. u.) neben etwas Anthranilsäure, deren Methylester und Isatosäuredimethylester (s. u.) (E.). Durch Einwirkung von Natriumalkoholaten entstehen die Natriumsalze von Carboxyanthranilsäureestern, welche durch Wasser zu Anthranilsäureestern zersetzt werden (B., H.).

***Carboxyanthranilsäure-Exomethylester, Isatosäure-Exomonomethylester** $C_9H_9O_4N$ = $HO.OC.C_6H_4.NH.CO.O.CH_3$ (*S. 1251, Z. 28 v. o*). *B.* Durch Erhitzen von Isatosäureanhydrid (s. o.) mit Methylalkohol auf 130—140°, neben geringen Mengen Dimethylester (s. u.), Anthranilsäure und deren Methylester (E. E., *B.* **32**, 2170). Durch Kochen von Anthranilsäure mit Chlorkohlensäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 465) (E.). — Schmelzpunkt: 181°. Die ätherischen und alkalischen Lösungen zeigen schwach blaue Fluorescenz. Giebt beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge Anthranilsäure.

Carboxyanthranilsäuredimethylester, Isatosäuredimethylester $C_{10}H_{11}O_4N$ = $CH_3O.OC.C_6H_4.NH.CO.O.CH_3$. *B.* Durch Kochen von Anthranilsäuremethylester (S. 780) mit Chlorkohlensäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 465) (E. E., *B.* **32**, 2171). Aus dem Monomethylester (s. o.) durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (E.). Durch Einwirkung von 40 g Bromyl- oder Chloryl-Phtalimid (Spl. zu Bd. II, S. 1799) auf eine Lösung von 4 g Natrium in 200 ccm absolutem Methylalkohol (BREDT, HOF, *B.* **33**, 24). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 61°. Kp_{12}: 165—166° (B., H.). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol, schwer in siedendem Wasser, ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. Wird von alkoholischer Kalilauge zu Anthranilsäure verseift.

***Carboxyanthranilsäure-Exomonoäthylester** $C_{10}H_{11}O_4N$ = $HO.OC.C_6H_4.NH.CO.O.C_2H_5$ (*S. 1251, Z. 29 v. u.*). *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf den in Alkohol gelösten Diäthylester (s. u.) (B., H., *B.* **33**, 26; D.R.P. 113762; *C.* **1900** II, 794). — Nadeln. Schmelzp.: 126° unter Zersetzung. Wird von Acetylchlorid in Isatosäureanhydrid (s. o.), von Essigsäureanhydrid in Acetylanthranil (S. 782) übergeführt.

Carboxyanthranilsäurediäthylester $C_{12}H_{15}O_4N$ = $C_2H_5O_2C.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chloryl- oder Bromyl-Phtalimid (Spl. zu Bd. II, S. 1799) (B., H., *B.* **33**, 25). — Derbe Krystalle aus Ligroïn oder Benzol. Schmelzpunkt: 43—44°. Kp_{10}: 174°. Leicht löslich in Ligroïn und Aether. — $Na.C_{12}H_{14}O_4N$. Pulver.

Ureïdobenzoësäureanhydrid, Benzoylenharnstoff $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH.CO\\ \cdot\\ CO.NH\end{smallmatrix}$ *und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 896—898 und Spl. dazu.*

Ureïdobenzonitril, o-Cyanphenylharnstoff $C_8H_7ON_3$ = $NH_2.CO.NH.C_6H_4.CN$. *B.* Aus 1,6 g salzsaurem 2-Aminobenzonitril (S. 781) und 1 g KCNO (PINNOW, SÄMANN, *B.*

29, 632). — Blättchen aus Fuselöl. Schmilzt nicht bei 300°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

Phenylureïdobenzonitril, o-Cyandiphenylharnstoff $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CN$. *B.* Aus 3 g 2-Aminobenzonitril (S. 781) und 3 g Phenylcarbonimid (S. 183), unter Kühlung, in ätherischer Lösung (P., S.). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 194°. Unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroïn.

Symm. Diphenylharnstoffdi-o-carbonsäure, Carbonyl-Bisanthranilsäure $C_{15}H_{12}O_5N_2 = CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von Isatosäureanhydrid (S. 783) mit Soda, neben Anthranilsäure und CO_2 (E. Erdmann, *B.* **32**, 2166). — Voluminöser Niederschlag. Schmelzp.: 165° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Liefert beim Erhitzen mit Kalk Diphenylamin (S. 155) und Anilin. — $Na_2.C_{15}H_{10}O_5N_2 + H_2O$. Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser.

Carbanilsäurederivat der Acetanthranilsäure (vgl. S. 782) $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(CO.CH_3).C_6H_4.CO_2H$. Weiss. Schmelzp.: 175° (Fortmann, *J. pr.* [2] **55**, 135).

Thioureïdobenzoësäureäthylester $C_{10}H_{12}O_2N_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Anthranilsäureäthylester (S. 780) und KCNS (Rupe, *B.* **30**, 1098). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 120—121°. Geht bei 125° in Ketothiotetrahydrochinazolin (S. 781) über.

Thioureïdobenzoësäureanhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH\\ \vdots\\ NH.CS\end{matrix}$, *s. 4-Keto-2-Thiotetrahydrochinazolin S. 781.*

Phenylthioureïdobenzoësäure $C_{14}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Fällen des Reactionsproductes aus Anthranilsäure und Phenylsenföl (S. 193) mit Salzsäure (Mac Coy, *Am.* **21**, 147). — Nadeln. Farblos. Schmelzp.: 185—190° unter Zersetzung. Geht leicht in 2-Thio-3-Phenyl-4-Ketotetrahydrochinazolin (Hptw. Bd. IV, S. 897—898) über.

Phenylthioureïdobenzoësäurenitril, o-Cyanthiocarbanilid $C_{14}H_{11}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_4.CN$. *B.* Aus 2,4 g 2-Aminobenzonitril (S. 781) und 3 g Phenylsenföl (S. 193) (Pinnow, Sämann, *B* **29**, 632). — Krystallpulver aus heissem Fuselöl. Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

o-Dicyanthiocarbanilid $C_{15}H_{10}N_4S = CS(NH.C_6H_4.CN)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von 4 g 2-Aminobenzonitril (S. 781) mit 15 ccm Alkohol und 10 ccm CS_2 (P., S.). Aus o-Aminobenzonitril und xanthogensaurem Kalium (Hptw. Bd. I, S. 884) + Alkohol (P., S.). — Blättchen aus heissem Fuselöl. Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

*Phenylglycin-o-Carbonsäure, Anilinoessigsäurecarbonsäure $C_9H_9O_4N = CO_2H.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1252, Z. 7—15 u. 19—21 v. o.*). *B.* Man erhitzt Anthranilsäure, deren Salze oder Ester mit Polyhydroxylverbindungen der Fettreihe- (Glycerin, Mannit, Stärke) und Aetzalkali bis zum Eintritt einer durch Gasentwickelung charakterisirten Reaction (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 111067; *C.* **1900** II, 549). — *Darst.* Man kocht 6,8 Thle. Anthranilsäure und 4,7 Thle. Monochloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) mit 50 Thln. Wasser 2 Stunden (B. A.- u. S., D.R.P. 56273; *Frdl.* **III**, 281). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: ca. 215°. Geht durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Anilinoessigsäure (S. 225) über. Beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure wird das aliphatische Carboxyl zuerst esterificirt (Vorländer, v. Schilling, *B.* **33**, 553). Bei der Einwirkung von NH_3 und Anilin auf die Dialkylester reagirt ebenfalls das aliphatische Carboxalkyl zuerst (V., Weissbrenner, *B.* **33**, 555). Giebt beim Erhitzen mit 2 Thln. Natron auf 235—265° Indoxylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1440), dagegen beim Erhitzen mit 2 Thln. Kali auf 280—290° Indoxyl (Hptw. Bd. II, S. 1613) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 85071; *Frdl.* **IV**, 1032). Die Dialkylester geben beim gelinden Erwärmen mit Natriumalkoholat Indoxylsäureester (V., v. Sch., *A.* **301**, 349). Phenylglycin-o-Carbonsäure giebt mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid Diacetylindoxyl (Spl. zu Bd. II, S. 1614) (Bayer & Co., D.R.P. 113240; *C.* **1900** II, 615). Verhalten im Thierkörper: Thesen, *H.* **23**, 27).

Eso-Monomethylester, o-Carboxymethyl-Anilinoessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3.O.OC.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch partielle Verseifung des Phenylglycin-o-Carbonsäuredimethylesters (S. 785) (z. B. mittels Natriumäthylat) (V., v. Sch., *B.* **33**, 554). Durch Einwirkung von Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) auf Anthranilsäuremethylester (S. 780) (V., v. Sch.). — Schmelzp.: 182° nach vorhergehendem Sintern.

Exo-Monomethylester, o-Carboxyanilinoessigsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_4N = HO.OC.C_6H_4.NH.CH_2.CO.O.CH_3$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 20 g Phenylglycin-o-Carbonsäure mit 150 ccm Alkohol und 0,5 ccm conc. Salzsäure oder durch Kochen einer wässerigen Anthranilsäurelösung mit Chloressigsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 468) (V., v. Sch., *B.* **33**, 554). — Schmelzp.: 160°.

Dimethylester $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3.O_2C.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Beim 8-stdg. Erhitzen von 20 g Phenylglycin-o-Carbonsäure mit 200 ccm absolutem Alkohol und 15 ccm reiner conc. Schwefelsäure (V., v. Sch., *A.* **301**, 350). Aus Anthranilsäuremethylester (S. 780) und Chloressigsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 468) (Höchster Farbw., D.R.P. 111911; *C.* **1900** II, 650). — Blättchen. Schmelzp.: 97°. Die Lösungen in Benzol und Aether fluoresciren blauviolett. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Eso-Monoäthylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_2H_5.O.OC.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. Schmilzt bei 182° nach vorhergehendem Sintern (V., v. Sch., *B.* 33. 554).

Exo-Monoäthylester* $C_{11}H_{13}O_4N = HO.OC.C_6H_4.NH.CH_2.CO.O.C_2H_5$ (*S. 1252, Z. 16 v. o.*). Schmelzp.: 152° (V., v. Sch., *B.* **33, 554).

Diäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_2H_5.O_2C.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 75° (V., v. Sch., *A.* **301**, 350); 73° (Höchster Farbw., D.R.P. 111911; *C.* **1900** II, 650).

Eso-Methyl-Exo-Aethylester $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3.O_2C.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 168) und Anthranilsäuremethylester (S. 780) (H. F., D.R.P. 111911; *C.* **1900** II, 650). — Schmelzp.: 48°.

Exoamid des Eso-Aethylesters, o-Carboxäthylanilinoacetamid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5.O_2C.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch 1½—2-stdg. Erhitzen von 1 Thl. des Diäthylesters (s. o.) mit 10 Thln. conc. wässerigem Ammoniak auf 130—135°, neben dem Diamid (s. u.) (V., Weissbrenner, *B.* **33**, 555). Aus Anthranilsäureäthylester (S. 780) und Chloracetamid (Spl. Bd. I, S. 701) (V., W.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 180—182°.

Diamid, Phenylglycin-o-Carbonsäurediamid $C_9H_{11}O_2N_3 = NH_2.CO.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Diäthylesters (s. o.) mit conc. wässerigem Ammoniak auf 130—135°, neben dem Exoamid des Eso-Aethylesters (s. o.) (V., W., *B.* **33**, 555). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 198—200°.

Exoanilid, o-Carboxyanilinoacetanilid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = HO.OC.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylglycin-o-Carbonsäure mit Anilin (V., W., *B.* **33**, 555). — Nadeln aus Weingeist. Schmelzp.: gegen 235° unter Zersetzung.

Exoanilid des Eso-Methylesters, o-Carboxymethyl-Anilinoacetanilid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3.O.OC.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Dimethylesters (s. o.) mit Anilin (V., W., *B.* **33**, 555). Aus Anthranilsäuremethylester (S. 780) und Chloracetanilid (S. 170) (V., W.). — Schmelzp.: 140—142°.

Exoanilid des Eso-Aethylesters $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_2H_5.O.OC.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 164—166° (V., W., *B.* **33**, 555).

Phenylglycin-o-Carbonsäure-Exo-Nitril $C_9H_8O_2N_2 = CO_2H.C_6H_4.NH.CH_2.CN$. *B.* Durch Einwirkung von Blausäure und Formaldehyd auf Anthranilsäure, zweckmässig in wässeriger Lösung, oder durch Behandlung von Methylenanthranilsäure (S. 786) mit wasserfreier Blausäure (Farbw. Mühlheim, D.R.P. 117924; *C.* **1901** I, 486). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 184°. Löslich in Alkalien, durch Säuren fällbar.

Acetphenylglycin-o-Carbonsäure $C_{11}H_{11}O_5N = HO.OC.C_6H_4.N(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit Alkalien (V., W., *B.* **33**, 557). Durch Oxydation von Acetyl-o-Tolylglycin (Hptw. Bd. II, S. 469) mit Kaliumpermanganat (Bayer & Co., D.R.P. 102893; *C.* **1899** II, 462). — Krystalle aus Wasser oder Methylalkohol. Schmelzp.: etwa 210° unter Zersetzung. Liefert durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 100° Indigosulfonsäuren.

Dimethylester $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3.O_2C.C_6H_4.N(CO.CH_3).CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Phenylglycin-o-Carbonsäuredimethylester (s. o.) durch Acetylirung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (B. & Co., D.R.P. 117059; *C.* **1901** I, 347). — Schmelzp.: 83°.

Eso-Monoäthylester $C_{13}H_{15}O_5N = C_2H_5.O_2C.C_6H_4.N(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Halbverseifung des Diäthylesters (s. u.) (V., Meusel, *B.* **33**, 3184). — Schmelzp.: 130° bis 132°.

Exo-Monoäthylester $C_{13}H_{15}O_5N = CO_2H.C_6H_4.N(CO.CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Halbesterificirung der freien Säure (V., M., *B.* **33**, 3184). — Schmelzp.: 86—87°.

Diäthylester $C_{15}H_{19}O_5N = C_2H_5.O_2C.C_6H_4.N(CO.CH_3)(CH_2.CO_2.C_2H_5)$. *B.* Durch Esterificirung der Acetylphenylglycincarbonsäure oder durch Acetylirung von Phenylglycincarbonsäurediäthylester (s. o.) oder durch Einwirkung von C_2H_5J auf acetylphenylglycincarbonsaures Silber (V., W., *B.* **33**, 556; V., M., *B.* **33**, 3184; D.R.P. 117059; *C.* **1901** I, 347). — Tafeln oder Prismen aus Aether oder Petroleumäther. Schmelzp.: 61°. Im Vacuum fast unzersetzt destillirbar. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° entstehen Indigosulfonsäuren. Beim Erwärmen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung bildet sich Indoxylsäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1440).

Anildiessig-o-Carbonsäure $C_{11}H_{11}O_6N = CO_2H.C_6H_4.N(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) und 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in neutraler Lösung oder aus phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium (S. 784) und chloressigsaurem Natrium bei 2-stdg. Kochen in wässeriger Lösung (V., Mumme, *B.* **33**, 3182). —

Tafeln oder Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: ca. 212° unter Zersetzung. Die Säure oder ihr Ester condensirt sich bei der Einwirkung von Alkalilauge zu einem Indoxylderivat.

Trimethylester $C_{14}H_{17}O_6N = C_{11}H_8NO_6(CH_3)_3$. *B.* Aus der Säure mittels Holzgeists und conc. Schwefelsäure (V., M., *B.* **33**, 3182). — Schmelzp.: 62°.

Brenztraubendianthranilsäure $C_{17}H_{14}O_5N_2 = CH_3.CO.C{<}^{N.C_6H_4.CO_2H}_{NH.C_6H_4.CO_2H}$. *B.* Bei der Condensation von Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) mit Anthranilsäure in Toluol-Lösung oder wässeriger Lösung (Kowalski, v. Niementowski, *B.* **30**, 1190). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 295°. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Aceton und heissem Wasser, löslich in Säuren und Alkalien.

Succin-Monoanthranilsäure, o-Carboxysuccinanilsäure $C_{11}H_{11}O_5N = OH.CO.C_2H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Bernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 284) (Auwers, *A.* **292**, 191). — Täfelchen. Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol, mässig in heissem Chloroform, unlöslich in Aether und Benzol.

Exo-Amid $C_{11}H_{12}O_4N_2 = NH_2.CO.C_2H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus der durch Erhitzen von Carboxysuccinanilsäure über ihren Schmelzpunkt erhaltenen Verbindung $\begin{matrix}CH_2.CO\\ \vdots \\ CH_2.CO\end{matrix}{>}N.C_6H_4.CO_2H$ und verdünntem Ammoniak (A., *A.* **292**, 192). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 191°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Chloroform und Benzol.

o-Carboxyanilinomalonsäurediäthylester $C_{14}H_{17}O_6N = HO.OC.C_6H_4.NH.CH(CO.O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch $^3/_4$-stdg. Kochen von 28 g Anthranilsäure und 24 g Brommalonester (Spl. Bd. I, S. 282) in 200 ccm Wasser (V., Koettnitz, *B.* **33**, 2467). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 127°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung rothbraun. Durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure entsteht Indigodisulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1621). Beim Schmelzen mit Aetzkali bildet sich Indoxyl (Hptw. Bd. II, S. 1613) bezw. Indigblau (Hptw. Bd. II, S. 1618).

***Benzoyl-o-Aminobenzoësäure** $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1254*). *B.* Entsteht neben o-Nitrosobenzoësäure (S. 769) beim Eintragen der abgekühlten Lösung von 20 g $KMnO_4$ in 1 L Wasser in die Lösung von 9,5 g gepulvertem Pr-2-Phenyloxindol (Hptw. Bd. IV, S. 414) in 100 ccm Natronlauge von 5% (E. Fischer, *B.* **29**, 2063). Man fällt die Benzoylanthranilsäure aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure; zur Reinigung wird das NH_3-Salz dargestellt. — Bei der Oxydation von 3-Nitroso- oder 3-Nitro-α-Phenylindol (Spl. zu Bd. IV, S. 413) mittels $KMnO_4$ (Angeli, Angelico, *G.* **30** II, 277). — Durch Erwärmen von α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1474) mit wässerig-alkoholischer Kalilauge (Pschorr, Wolfes, *B.* **32**, 3403). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 181° (corr.) (P., W.); 179—181° (A., A.). Wird durch Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure auf 160° in Anilin, Benzoësäure und CO_2 zerlegt.

Methylester $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CO.O.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 99° bis 100° (E. u. H. Erdmann, *B.* **32**, 1216); 101,5° (P., W., *B.* **32**, 3404).

***Anhydrid, Benzoylanthranil** $C_{14}H_9O_2N$ (*S. 1254, Z. 11 v. o.*). Constitution nach A., A., *G.* **30** II, 278: $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO.O\\ \vdots\\ N{=}C.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der Benzoyl-o-Aminobenzoësäure mit Acetanhydrid.

Nitril $C_{14}H_{10}ON_2 = C_7H_5O.NH.C_6H_4.CN$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 216° (Pinnow, Sämann, *B.* **29**, 631).

Benzoylmethylanthranilsäure $C_{15}H_{13}O_3N = (CH_3)(C_6H_5.CO)N.C_6H_4.CO_2H$. Schmelzpunkt: 161° (Fortmann, *J. pr.* [2] **55**, 129).

Carbanilsäurederivat der Benzoylanthranilsäure $C_{21}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5.NH.CO.N(CO.C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Benzoylanthranilsäure und Phenylcarbonimid (S. 183) (F., *J. pr.* [2] **55**, 135). — Schmelzp.: 165°.

Benzoylphenylglycin-o-Carbonsäure $C_{16}H_{13}O_5N = CO_2H.C_6H_4.N(CO.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Benzoyl-o-Tolylglycin (Schmelzp.: 171°) mit Kaliumpermanganat (Bayer & Co., D.R.P. 102893; *Frdl.* **V**, 402). — Schmelzp.: 197°.

Anthranilsäure und Aldehyde. **Methylenanthranilsäure** $C_8H_7O_2N = C_6H_4(N:CH_2).CO_2H$. *B.* Aus Formaldehyd und Anthranilsäure in alkoholischer Lösung (Farbw. Mühlheim, D.R.P. 117924; *C.* **1901** I, 486). — Schmelzp.: 165° unter Gelbwerden und Zersetzung. Verbindet sich mit HCN zu Phenylglycin-o-Carbonsäurenitril (S. 785).

Aethylidenanthranilsäure $C_9H_9O_2N = C_6H_4(N:CH.CH_3).CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Verreiben unter Kühlung von Anthranilsäure und Aethanal (v. Niementowsky, Orzechowsky, *B.* **28**, 2811). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 100—140°. Zersetzt sich schon bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether in Aethanal und Anthranilsäure.

Trichloräthylidenanthranilsäure $C_9H_6O_2NCl_3 = C_6H_4(N:CH.CCl_3).CO_2H$. *B.* Bildet sich neben einem Körper vom Schmelzp.: 166° aus Anthranilsäure und Chloral (Spl. Bd. I, S. 473) (v. N., O.). — Rhombische (Fock, *B.* **28**, 2812) Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w., namentlich beim Kochen. Zerfällt mit Säuren und Alkalien in Anthranilsäure und Chloroform.

Propylidenanthranilsäure $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4(N:CH.CH_2.CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Propanal (Spl. Bd. I, S. 479) (v. N., O.). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., mit blauer Fluorescenz, unlöslich in Mineralsäuren, löslich in Alkalien. Bei längerem Erhitzen auf 100° entstehen 3-Methyl-2-Aethylchinolincarbonsäure(8) (Hptw. Bd. IV, S. 358—359) und Methyläthylacroleïnanthranilsäure (s. u.).

Heptylidenanthranilsäure $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_4(N:CH.C_6H_{13}).CO_2H$. *B.* Entsteht neben einem Körper $C_{21}H_{20}O_2N_2$ (?) beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Oenanthaldehyd (Spl. Bd. I, S. 481) bis zum Schmelzen (v. N., O., *B.* **28**, 2817). Bei längerem Erhitzen der polymeren Verbindung (s. u.) auf ca. 183° (v. N., O.). — Krystalle aus Aether. Schmelzpunkt: 93°. Unlöslich in kaltem Wasser und Mineralsäuren, löslich in Alkalien. Viel leichter löslich in Alkohol u. s. w., als die polymere Verbindung. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Kalilauge entsteht 3-Amyl-2-Hexylchinolincarbonsäure(8) (Hptw. Bd. IV, S. 359). Zerfällt bei 30-stdg. Erhitzen im Rohre auf 200° in Wasser, Anilin und 4-Oxy-3-Amylchinolin (Hptw. Bd. IV, S. 342).

Polymere Heptylidenanthranilsäure $C_{28}H_{38}O_4N_2$. *B.* Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Oenanthaldehyd (v. N., O., *B.* **28**, 2816). Man erwärmt schliesslich kurze Zeit gelinde. — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser und kalten Mineralsäuren, sehr leicht löslich in Alkalien, schwer in Alkohol u. s. w. Geht bei längerem Erhitzen auf 183° in Heptylidenanthranilsäure über.

Körper $C_{21}H_{20}O_2N_2$ (?). *B.* Entsteht in geringer Menge neben Heptylidenanthranilsäure beim Erwärmen von Anthranilsäure und Oenanthaldehyd (v. N., O., *B.* **28**, 2822). — Strohgelbe Nadeln. Schmelzp.: 243°. Unlöslich in Wasser, Mineralsäuren und Alkalien, sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w.

Methyläthylacroleïnäthranilsäure $C_{13}H_{15}O_2N = CO_2H.C_6H_4.N:CH.C(CH_3):CH.CH_2.CH_3$. *B.* Entsteht neben 3-Methyl-2-Aethylchinolincarbonsäure(8) beim Erhitzen von Propylidenanthranilsäure (s. o.) auf 100° (v. N., O., *B.* **28**, 2814). — Bernsteingelbe Masse aus Aether. Zersetzt sich gegen 105°. Liefert beim Erhitzen 3-Methyl-2-Aethylchinolin (Hptw. Bd. IV, S. 335).

b) ****m-Aminobenzoësäure*** (*S. 1256—1270*). Elektrisches Leitvermögen: Oechsner, *A. ch.* [7] **4**, 539. Es lösen je 10 ccm Wasser bei 13,6° 0,056 g, Alkohol von 90% bei 9,6° 0,22 g, Aether bei 5,6° 0,181 g, Essigester bei 10,8° 0,1124 g. Mit Chloroform + Kalilauge entsteht ein Körper $C_{16}H_{14}O_6N_2$ (S. 788). Reagirt gegen Helianthin fast neutral (Imbert, Astruc, *C. r.* **130**, 37). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bayer & Co., D.R.P. 58271, 59081, 60494, 60500, 63104, 68529, 69445, 74198, 74516, 78493, 86314; *Frdl.* **III**, 614 ff., 777 ff.; **IV**, 793, 795; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 76127; *Frdl.* **III**, 746. — *$C_7H_7O_2N.H_3PO_4$. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, 262).

S. 1257, Z. 1 v. o. statt: „190" lies: „290".

— **m-Aminobenzoësaures Hydroxylamin** $C_7H_7O_2N.NH_3O$. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol (Ssabanejew, *Ж.* **31**, 381; *C.* **1899** II, 32).

Ester des activen ($[\alpha]_D$: — 4,4° bis — 4,5°) **Amylalkohols** $C_{12}H_{17}O_2N = NH_2.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Kp_{35}: 184—187°. D^{18}: 1,051. n_D: 1,5351. $[\alpha]_D^{18}$: + 4,95° (Guye, Babel, *C.* **1899** I, 467).

***m-Aminobenzamid** $C_7H_8ON_2 = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1257, Z. 31 v. o.*). Einwirkung von Hypobromit: Folin, *Am.* **19**, 334.

S. 1257, Z. 13 v. u. statt: „140°" lies: „114°".

m-Aminobenzenyl-3-Aminokresol(4) (CH_3 = 1) $C_{14}H_{12}ON_2 = NH_2.C_6H_4.C\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_3.CH_3$. *B.* Das Zinnchloriddoppelsalz entsteht beim Eintragen von m-Nitrobenzoësäure-3-Nitrokresol(4)-Ester (S. 772) in die heisse Lösung von $SnCl_2$ in conc. Salzsäure (Lellmann, Ebel, *B.* **28**, 1129). — Nädelchen aus Aether. Schmelzp.: 160,5—161,5°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen fluoresciren blau.

m-Pikrylaminobenzoësäure $C_{13}H_8O_8N_4 = (NO_2)_3^{2.4.6}C_6H_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus m-Aminobenzoësäure und Pikrylchlorid in Alkohol (Wedekind, *B.* **33**, 431). — Gelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 233—234°. Die alkalische Lösung ist tiefroth gefärbt.

*Säurederivate der m-Aminobenzoësäure (*S. 1259—1267*).

***Acetaminobenzoësäure** $C_9H_9O_3N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1259—1260*). *B.*

Beim Schütteln einer conc. Lösung von m-aminobenzoësaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* 26 II, 484).

Chloracetyl-m-Aminobenzoësäuremethylester $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Braune Kryställchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aethylacetat (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 157; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883).

N-Aethylglycyl-m-Aminobenzoësäuremethylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Als Chlorhydrat aus Aethylamin und Chloracetyl-m-Aminobenzoësäuremethylester (s. o.) (E., O., *A.* **311**, 165; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Krystallmasse. Schmelzp.: 68—69°. Löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Aethylacetat. — $C_{12}H_{16}O_3N_2.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Aceton). Schmelzp.: 193—194°.

N,N-Diäthylglycyl-m-Aminobenzoësäuremethylester $C_{14}H_{20}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Oel (E., O., *A.* **311**, 165; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — $C_{14}H_{20}O_3N_2.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 177°.

*m-Carbodibenzamsäure, Carbonyl-Bis-m-aminobenzoësäure, symmetrische Diphenylharnstoffdi-m-carbonsäure $C_{15}H_{12}O_5N_2 = CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$ (*S. 1260*). *B.* Bei längerem Kochen der wässerigen Lösung des Baryumsalzes der m-Ureïdobenzoësäure (s. u.) (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 323). Zur Reinigung wird das NH_3-Salz dargestellt. — Schmilzt noch nicht bei 270°.

Dimethylester $C_{17}H_{16}O_5N_2 = C_{15}H_{10}N_2O_5(CH_3)_2$. Blättchen aus Holzgeist. Schmelzpunkt: 223° unter Zersetzung (Z., H.). Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

*m-Ureïdobenzoësäure $C_8H_8O_3N_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1261, Z. 6 v. o.*). Zur Reinigung wird das NH_3-Salz dargestellt (Z., H., *A.* **291**, 321). — Schmelzp.: 269° bis 270°. Blättchen aus heissem Alkohol. Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Bei längerem Kochen des Baryumsalzes mit Wasser entsteht Carbonyl-Bis-m-aminobenzoësäure (s. o.).

Methylester $C_9H_{10}O_3N_2 = C_8H_7N_2O_3.CH_3$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 185° (Z., H.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

*Nitroureïdobenzoësäuren $C_8H_7O_5N_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ (*S. 1262, Z. 4 v. o.*). a) ***6-Nitro-3-Ureïdobenzoësäure*** (*S. 1262*). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Aether und Aceton.

b) ***4-Nitro-3-Ureïdobenzoësäure*** (*S. 1262*). Zur Reinigung wird das NH_3-Salz dargestellt. Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 325). Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, rascher mit Barytwasser in CO_2, NH_3 und 4-Nitro-3-Aminobenzoësäure (S. 794). — $Ba(C_8H_6O_5N_3)_2$. Gelbe Nädelchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_9O_5N_3 = C_8H_6N_3O_5.CH_3$. Schwefelgelbe Nadeln aus Holzgeist (Z., H.). Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr wenig in Aether und Benzol.

*Aminoureïdobenzoësäure $C_8H_9O_3N_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ (*S. 1262, Z. 11 v. u.*). b) ***4-Amino-3-Ureïdobenzoësäure*** (*S. 1262*). *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-3-Ureïdobenzoësäure (s. o.) mit Sn + HCl (Z., H., *A.* **291**, 326). — Nädelchen aus Wasser. Schmilzt noch nicht bei 270°.

*Aminocarboxaminobenzoësäure $C_8H_6O_3N_2 = CO_2H.C_6H_3{<}{NH \atop NH}{>}CO$ (*S. 1263*). a) ***3,4-Säure*** (*S. 1263*). *B.* Beim Kochen von 4-Amino-3-Ureïdobenzoësäure (s. o.) oder von 3-Amino-4-Ureïdobenzoësäure (S. 792) mit verdünnter Salzsäure (Z., H., *A.* **291**, 327, 335). Zur Reinigung wird das NH_3-Salz dargestellt. — Schmilzt noch nicht bei 270°.

Ueber eine mit vorstehender Säure vielleicht identische Säure vgl. Hptw. Bd. II, S. 1275, Z. 14 v. u.

Methylester $C_9H_8O_3N_2 = C_8H_5N_2O_3.CH_3$. Körner aus Holzgeist (Z., H.).

*β-3,4-Azimino-Uraminobenzoësäure $CO_2H.C_6H_4{<}{N \atop N}{>}N.CO.NH_2$ (*S. 1263*). *Die hier beschriebene Verbindung ist auch im Hptw. Bd. IV, S. 1154, Z. 20 v. u. behandelt und ist hier zu streichen.*

Verbindung $C_{16}H_{14}O_6N_2 = CO_2H.C_6H_4.NH.CH(OH).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei ¾-stdg. Kochen von 10 g m-Aminobenzoësäure mit 20 g KOH, 200 g Wasser und 14 g Chloroform (ELLIOT, *Soc.* **69**, 1513). Man übersättigt die filtrirte Lösung mit Essigsäure und lässt einige Stunden stehen. — Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Essigsäure. Unschmelzbar. Unzersetzt löslich in kalten Alkalien. Beim Kochen mit Wasser wird m-Aminobenzoësäure abgespalten. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{14}H_{12}N_4$ (S. 789). — $Ba.C_{16}H_{12}O_6N_2$ (S. 789). Niederschlag.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_4$ = $C_6H_5.N:N.CH:CH.N:N.C_6H_5$ (?) *B.* Beim Erwärmen von 5 g der Verbindung $C_{16}H_{14}O_6N_2$ (S. 788) mit 3,5 g Phenylhydrazin und Alkohol (E.). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 116°. Löslich in Alkohol und Aether.

Oxalyl-Bis-m-aminobenzoësäuremethylester, Oxanilid-m-Dicarbonsäuredimethylester $C_{18}H_{16}O_6N_2$ = $[CH_3.O.OC.C_6H_4.NH.CO.]_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von m-Aminobenzoësäuremethylester mit Oxalsäure über freier Flamme (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 617). — Krystallpulver aus Benzol. Schmelzp.: 236°.

Vinylidenoxanilid-m-Dicarbonsäuredimethylester $C_{20}H_{16}O_6N_2$ =
$CO.N(C_6H_4.CO.O.CH_3)$
$\cdot$ >C:CH_2. *B.* Durch 6—7-stdg. Kochen des Oxanilid-m-Dicarbon-
$CO.N(C_6H_4.CO.O.CH_3)$
säuredimethylesters mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (v. P., A., *B.* **33**, 617). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 194°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in $CHCl_3$. Liefert beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge Essigsäure und Oxaniliddicarbonsäuredimethylester (s. o.)

Benzoyl-m-Aminobenzoësäureäthylester $C_{16}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CO_2$. C_2H_5. Weisse, kugelige Krystallaggregate. Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Benzol schwer in Aether (LIMPRICHT, SAAR, *A.* **303**, 277).

c) ****p-Aminobenzoësäure*** (*S. 1270—1273*). Monokline (NEGRI, *G.* **26** I, 68) Krystalle. Löslichkeit: OECHSNER, *A. ch.* [7] **4**, 539. Es lösen je 10 ccm Wasser bei 12,8° 0,034 g; Alkohol von 90% bei 9,6° 1,13 g; Aether bei 5,8° 0,821 g; Essigester bei 9,5° 0,7048 g. Reagirt gegen Helianthin sauer (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 37). Verwendung für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 58271, 60494, 60500, 86314; *Frdl.* **III**, 614 ff.; **IV**, 795; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 76127; *Frdl.* **III**, 746. — $C_7H_7O_2N.H_3PO_4$. Nadeln (aus H_3PO_4 oder Wasser). Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser nicht zersetzt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262).

Methylester $C_8H_9O_2N$ = $NH_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Blättchen (aus verdünntem Methylalkohol). Schmelzp.: 112° (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 158).

Aethylester $C_9H_{11}O_2N$ = $NH_2.C_6H_4.CO.O.C_2H_5$. *B.* Aus dem p-Nitrobenzoësäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1236) durch Reduction mittels Schwefelammoniums (LIMPRICHT, SAAR, *A.* **303**, 278). — Rhombische Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 89—90° (SALKOWSKI, *B.* **28**, 1921). Verwendung zu Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 81152; *Frdl.* **IV**, 752. — $C_9H_{11}O_2N.HCl$. Feine Nadeln.

Ester des activen ($[\alpha]_D$: $-4,4°$ bis $-4,5°$) **Amylalkohols** (vgl. Spl. Bd. I, S. 75—76) $C_{12}H_{17}O_2N$ = $NH_2.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Schmelzp.: 27—30°. Kp_{35}: 215°. D^{75}: 1,050. n_D^{75}: 1,5369. $[\alpha]_D^{75}$: +4,19° (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467).

p-Aminobenzoësäureguajakolester $C_{14}H_{13}O_3N$ = $NH_2.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Reduction von p-Nitrobenzoësäureguajakolester (S. 774) mit Schwefelammonium (RIEDEL, D.R.P. 67923; *Frdl.* **III**, 868). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. — **Acetylverbindung.** Krystalle. Schmelzp.: 179°. Färbt sich am Licht.

p-Aminobenzoësäureeugenolester $C_{17}H_{17}O_3N$ = $NH_2.C_6H_4.CO.O.C_6H_3(C_3H_5)(O.CH_3)$. *B.* Durch Reduction von p-Nitrobenzoësäureeugenolester (S. 774) mit Schwefelammonium (R., D.R.P. 67923; *Frdl.* **III**, 868). — Blättchen. Schmelzp.: 156°. — **Acetylverbindung.** Nadeln. Schmelzp.: 160—161°.

*Alkylderivate der p-Aminobenzoësäure (*S. 1271—1272*). ***p-Dimethylaminobenzoësäure** $C_9H_{11}O_2N$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1271*). *B.* Durch Oxydation von Dimethyl-p-Toluidin-Chlormethylat mit Permanganat (PINNOW, *B.* **32**, 1407).

***Chlorid** $C_9H_{10}ONCl$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.COCl$ (*S. 1271*). Condensirt sich mit tertiären aromatischen Aminen bei Gegenwart von $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $COCl_2$, PCl_3O oder PCl_5 zu Farbstoffen der Rosanilingruppe (Höchster Farbw., D.R.P. 34463; *Frdl.* **I**, 88).

***Diäthylaminobenzoësäureäthylester** $C_{13}H_{19}O_2N$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1271*). *B.* Durch Erwärmung der Lösung der freien Säure (Hptw. Bd. II, S. 1271) in Alkohol mit 4—5 Aequivalenten Schwefelsäure (FOLIN, *Am.* **19**, 331). — Rhomboëdrische Tafeln. Schmelzp.: 43°. Unlöslich in Wasser. Wird durch wässeriges und alkoholisches Ammoniak bei 100° nicht angegriffen.

p-Pikrylaminobenzoësäure $C_{13}H_8O_8N_4$ = $(NO_2)_3^{2,4,6}C_6H_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Aminobenzoësäure und Pikrylchlorid (S. 51) in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 431). — Gelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 292—293°.

*Säurederivate der p-Aminobenzoësäure (*S. 1272—1273*).

S. 1272, Z. 23 v. o. statt: „*H.* **27**" *lies*: „*H.* **17**".

Chloracetyl-p-Aminobenzoësäuremethylester $C_{10}H_{10}O_3NCl$ = $CH_2Cl.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Weisse Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 138°. Schwer löslich in Benzol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 158; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883).

Chloracetyl-p-Aminobenzoësäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 116° (E., D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883).

Aminoacetyl-p-Aminobenzoësäuremethylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = NH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_4.COO.CH_3$. *B.* Aus Chloracetyl-p-Aminobenzoësäuremethylester (S. 789) mit methylalkoholischem Ammoniak bei 60—70° (E., D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). Aus p-Aminobenzoësäureester (S. 789) und salzsaurem Glykokollester (Spl. Bd. I, S. 655) oder Aminoacetamid (Hptw. Bd. I, S. 1242) (E., D.R.P. 108027; *C.* **1900** I, 1115). — Schmelzp.: 91°. — Bromhydrat. Nädelchen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 250°.

N-Methylglycyl-p-Aminobenzoësäuremethylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht bei der Einwirkung von Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) auf Chloracetyl-p-Aminobenzoësäuremethylester (S. 789) (E., O., *A.* **311**, 166; vgl. D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nädelchen (aus Aethylacetat). Schmelzp.: 108—109°. Unlöslich in Aether. — $C_{11}H_{14}O_3N_2.HCl$. Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 225—226°.

N,N-Dimethylglycyl-p-Aminobenzoësäureäthylester $C_{13}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Oel (E., D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Jodhydrat. Blättchen. Schmelzp.: 85°.

N-Aethylglycyl-p-Aminobenzoësäuremethylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether (E., O., *A.* **311**, 166; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — $C_{12}H_{16}O_3N_2.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 218°.

N,N-Diäthylglycyl-p-Aminobenzoësäuremethylester $C_{14}H_{20}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 59—60° (E., O., *A.* **311**, 166; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — $C_{14}H_{20}O_3N_2.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 186—187°. — $C_{14}H_{20}O_3N_2.HBr$. Kryställchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 170,5°.

***p-Carbodibenzamsäure, Carbonyl-Bis-p-aminobenzoësäure, symmetrische Diphenylharnstoffdi-p-carbonsäure** $C_{15}H_{12}O_5N_2 = CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$ (*S. 1272*). *B.* Das Baryumsalz entsteht bei längerem Kochen von p-ureïdobenzoësaurem Baryum (s. u.) mit Wasser (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 331). Aus Methyl- oder Aethyl-Acetessigester und p-Aminobenzoësäure in Gegenwart von etwas Pyridin (TRÖGER, *J. pr.* [2] **60**, 513). — Amorph. Schmilzt nicht bei 270°.

Dimethylester $C_{17}H_{16}O_5N_2 = C_{15}H_{10}N_2O_5(CH_3)_2$. Täfelchen aus Holzgeist (Z., H.). Schmelzp.: 246° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Aceton.

Carboxyl-p-Aminobenzoësäure-Eso-Aethyl-Exo-Brenzkatechinester $C_{16}H_{15}O_5N = HO.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Brenzkatechincarbonat (S. 549) mit p-Aminobenzoësäureäthylester (S. 789) (Höchster Farbw., D.R.P. 92535; *Frdl.* **IV**, 1110). — Nadeln. Schmelzp.: 170—171°.

***p-Ureïdobenzoësäure** $C_8H_8O_3N_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1272, Z. 26 v. u.*). Zur Reinigung wird das NH_3-Salz dargestellt (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 329). — Blättchen. Schwer löslich in Aceton, sehr wenig in Aether. Schmilzt nicht bei 270°. Bei längerem Kochen des Baryumsalzes entsteht p-Carbodibenzamsäure (s. o.).

Methylester $C_9H_{10}O_3N_2 = C_8H_7N_2O_3.CH_3$. Körner aus Holzgeist. Schmelzp.: 252° (Z., H.). Schwer löslich in Aceton, Aether und Benzol.

***Dinitro-p-Ureïdobenzoësäure** $C_8H_6O_7N_4 = NH_2.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$ (*S. 1272, Z. 20 v. u.*). *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. p-Ureïdobenzoësäure (s. o.) in Salpetersäure (D: 1,52) (10 Thle.) (Z., H., *A.* **291**, 332). Zur Reinigung wird das NH_3-Salz dargestellt. — Nädelchen. Fängt bei 268° zu schmelzen an. Sehr wenig löslich in Eisessig und Aceton, unlöslich in Aether und Benzol. Beim Kochen mit verdünntem Ammoniak entsteht unter Entwickelung von N_2O 3-Nitro-4-Ureïdobenzoësäure (S. 794).

Acetylacet-p-Aminobenzoësäure $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Aminobenzoësäure und Acetessigester bei längerem Kochen (TRÖGER, *J. pr.* [2] **60**, 508). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 190°. Löslich in heissem Wasser und unter Aufbrausen in Soda, schwer löslich in Aether. Das Natriumsalz scheint schon in kalter, wässeriger Lösung zu zerfallen.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_5N_2 = CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CH_2.C(CH_3):N.C_6H_4.CO_2H$ (?). *B.* Aus Acetessigester und p-Aminobenzoësäure bei Gegenwart von etwas Pyridin (T., *J. pr.* [2] **60**, 510). — Gelblich-weisse, amorphe Substanz. In den üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

Chloracetylacet-p-Aminobenzoësäure $C_{11}H_{10}O_4NCl = CH_3.CO.CHCl.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Aminobenzoësäure und Chloracetessigester (Spl. Bd. I, S. 238) bei kurzem Erwärmen (T., *J. pr.* [2] **60**, 519). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 189°. Unlöslich in Wasser. Wird in alkoholischer Lösung durch Wasser zersetzt.

Verbindung $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3.CO.CH(OH).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. (?). *B.* Aus p-Aminobenzoësäure und Chloracetessigester bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade (T., *J. pr.* [2] **60**, 516). — Nicht krystallisirbar. Schmelzp.: 185°. Löslich in heissem Alkohol, Eisessig und heissem Essigester, schwer löslich in Benzol. Wird von Soda gelöst; das sich abscheidende Salz gehört aber einer anderen Verbindung an. Salzsäure liefert in der Hitze p-Aminobenzoësäure zurück.

Methylacetylacet-p-Aminobenzoësäure $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Aminobenzoësäure und Methylacetessigester (Spl. Bd. I, S. 242) beim Erhitzen in sehr geringer Ausbeute (T., *J. pr.* [2] **60**, 511). — Schwach gelbliche Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 195—196°.

Benzoyl-p-Aminobenzoësäureäthylester $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Aus Alkohol weisse Blättchen. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether (Limpricht, Saar, *A.* **303**, 278).

* **p-Aminobenzamid** $C_7H_8ON_2 = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1273*). Schmelzp.: 182,9° (corr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290). Verwendung für Azofarbstoffe: Bayer & Co., D.R.P. 81152; *Frdl.* **IV**, 752.

Dimethylaminobenzamid $C_9H_{12}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus p-Dimethylaminobenzoësäure-Chlorid (S. 789) durch NH_3 (Bayer & Co., D.R.P. 77329; *Frdl.* **IV**, 173). — Nädelchen. Schmelzp.: 206°. Löslich in heissem Wasser und Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit salzsaurem Dimethylanilin und $ZnCl_2$ auf 160° Auramin (Hptw. Bd. IV, S. 1172).

Diäthylaminobenzamid $C_{11}H_{16}ON_2 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Durch die Einwirkung von PCl_5 auf die Salzsäureverbindung der Diäthylaminobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1271) und Behandlung des so entstandenen Säurechlorids mit NH_3 (Folin, *Am.* **19**, 330). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 136—137°. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol. Konnte weder durch Natriumhypobromit in das Säurebromamid, noch durch Hypochlorit in das Säurechloramid verwandelt werden.

p-Aminobenzanilid $C_{13}H_{12}ON_2 = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Verwendung zu Azofarbstoffen: Bayer & Co., D.R.P. 81152; *Frdl.* **IV**, 752.

p-Aminobenzenyl-2-Aminophenol, **μ-p-Aminophenylbenzoxazol** $C_{13}H_{10}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{O}_{N}{>}C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von p-Nitrobenzoësäure-o-Nitrophenylester (S. 774) (Kym, *B.* **33**, 2848). — Rothstichige Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 173—174°. Die Lösungen fluoresciren violett. Verwendung als Azocomponente: Kym.

p-Aminobenzenyl-2,4-Diaminophenol, **μ-p-Aminophenyl-p-Aminobenzoxazol** $C_{13}H_{11}ON_3 = (NH_2)^4C_6H_3{<}{}^{O^1}_{N^2}{>}C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von p-Nitrobenzoësäure-2,4-Dinitrophenylester (S. 774) mit $SnCl_2$ + HCl (K., *B.* **32**, 1431). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 229—230°. Die alkoholische Lösung fluorescirt blaugrün.

Diacetylderivat $C_{17}H_{15}O_3N_3 = (CH_3.CO.NH)C_6H_3:ONC.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. (rasch erhitzt): 278—279°. Die alkoholische Lösung fluorescirt violett (K., *B.* **32**, 1432).

p-Aminobenzenyl-3-Aminokresol(4) (CH_3=1) $C_{14}H_{12}ON_2 = CH_3.C_6H_3{<}{}^{N}_{O}{>}C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Das Zinnchloriddoppelsalz entsteht beim Eintragen von p-Nitrobenzoësäure-3-Nitrokresol(4)-Ester (S. 774) in die heisse conc. Lösung von 1 Mol.-Gew. $SnCl_2$ in conc. Salzsäure (Lellmann, Ebel, *B.* **28**, 1128). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 187° bis 188°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Die Lösungen fluoresciren blau.

μ-p-Aminophenyl-p-Aminobenzthiazol $C_{13}H_{11}N_3S = (NH_2)^4C_6H_3{<}{}^{S^1}_{N^2}{>}C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch vorsichtige Reduction des p-Nitrothiobenzoësäure-2,4-Dinitrophenylesters (S. 797) (K., *B.* **32**, 3537). — Gelbe Nadeln aus wenig Alkohol oder Aceton + Wasser. Schmelzp.: 237—238°. Die gelbe Acetonlösung fluorescirt stark gelblich-grün. In verdünnter Salzsäure mit intensiv gelber Farbe löslich.

Diacetylderivat $C_{17}H_{15}O_2N_3S = CH_3.CO.NH.C_6H_3:NSC.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Uebergiessen von μ-p-Aminophenyl-p-Aminobenzthiazol mit Essigsäureanhydrid (K., *B.* **32**, 3538). — Röthlich-weisse Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 272—273°. Die alkoholische und ätherische Lösung fluoresciren stark röthlich-violett.

p-Aminobenzenyl-4-Aminothiokresol(3) $CH_3.C_6H_3{<}{}^{S}_{N}{>}C.C_6H_4.NH_2$ *s. Dehydrothiotoluidin, Hptw. Bd. II, S. 821 und Spl. Bd. II, S. 483.*

* **p-Dimethylaminobenzonitril** $C_9H_{10}N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CN$ (*S. 1273*). *B.* Aus dem Diazoniumchlorid des p-Aminodimethylanilins (Hptw. Bd. IV, S. 581) durch Kalium-

kupfercyanür (FOLIN, *Am.* **19**, 333). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 75—76°. Giebt mit alkoholischem Kali p-Dimethylaminobenzoësäure (S. 789).

*Diaminobenzoësäure $C_7H_8O_2N_2 = (NH_2)_2C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1273—1277*). a) ***2,3-Diaminobenzoësäure*** (*S. 1273—1274*).

Carbonyl-2,3-Diaminobenzoësäure $CO<^{NH}_{NH}>C_6H_3.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1263.*

c) ****2,5-Diaminobenzoësäure*** (*S. 1274*).

S. 1274, Z. 22 v. o. statt: „190" lies: „199".

Aethylester $C_9H_{12}O_2N_2 = (NH_2)_2C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Reduction von 2,5-Dinitrobenzoësäureäthylester (S. 777) mit Sn + HCl + Alkohol (HÄUSSERMANN, TEICHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 428). — Scheidet sich aus den Lösungen zuerst als Oel ab. Braunrothe Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 50,5—51°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. — $C_9H_{12}O_2N_2.2HCl$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{12}O_2N_2.H_2SO_4$. Schüppchen. Schwer löslich in heissem Wasser.

2,p-Oxyanilino-5-Aminobenzoësäure, p-Oxy-p'-Aminodiphenylamin-o'-Carbonsäure $C_{13}H_{12}O_3N_2 = (HO.C_6H_4.NH)^2C_6H_3(NH_2)^5(CO_2H)^1$. *B.* Aus 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure (S. 778) durch Condensation mit p-Aminophenol (S. 397) und darauf folgende Reduction (Höchster Farbw., D.R.P. 112399; *C.* **1900** II, 699). — Liefert mit Schwefel und Schwefelalkali einen blauen Baumwollfarbstoff.

2-Amino-5-Acetaminobenzoësäure $C_9H_{10}O_3N_2 = (NH_2)^2(CH_3.CO.NH)^5C_6H_3(CO_2H)^1$. *B.* Durch Nitrirung der m-Acetaminobenzoësäure (S. 787—788) in schwefelsaurer Lösung und Reduction der entstandenen Nitro-m-Acetaminobenzoësäure zur Aminosäure (BAYER & Co., D.R.P. 104495; *C.* **1899** II, 951). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 240° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzol, Aether und Aceton, ziemlich leicht in heissem Alkohol.

d) ****3,4-Diaminobenzoësäure*** (*S. 1274—1276*). ***Anhydracetdiaminobenzoësäure** $CO_2H.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.CH_3$ (*S. 1275*) *ist im Hauptwerk Bd. IV, S. 891 als α-Methyl-m-Benzimidazolcarbonsäure beschrieben, daher hier zu streichen, s. Spl. zu Bd. IV, S. 891.*

3-Amino-4-Ureïdobenzoësäure $C_8H_9O_3N_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-Ureïdobenzoësäure (S. 794) mit Zinn + conc. Salzsäure (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 334). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmilzt nicht bei 270°. Ziemlich löslich in Holzgeist, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht 3,4-Aminocarboxaminobenzoësäure (S. 788).

***m-Phenylencarbonsäurecarbamid, Carbonyl-3,4-Diaminobenzoësäure** $CO<^{NH}_{NH}>C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1275*). *Ueber eine mit der hier beschriebenen Säure vielleicht identische Säure s. Hptw. Bd. II, S. 1263, Z. 2 v. o. u. Spl. Bd. II, S. 788.*

e) ****3,5-Diaminobenzoësäure*** (*S. 1276*). *B.* Der Aethylester entsteht bei allmählichem Hinzufügen der Lösung von 9 Thln. 3,5-Dinitrobenzoësäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1239) in 90 Thln. heissem Alkohol zu 15 Thln. Zinnfeile, übergossen mit 30 Thln. Salzsäure (D: 1,19) (HÄUSSERMANN, TEICHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 526).

Aethylester $C_9H_{12}O_2N_2 = C_8H_7N_2O_2.C_2H_5$. Monokline Säulen aus Aether. Schmelzpunkt: 84° (H., T.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt beim Erhitzen mit CaO in CO_2, Diaminobenzol und Aethylen. — $C_9H_{12}O_2N_2.2HCl$. Krystalle. — $C_9H_{12}O_2N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Schuppen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Diacetylderivat des Aethylesters $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_3(NH.C_2H_3O)_2.CO_2.C_2H_5$. Röthliche Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 184° (H., T.).

***Triaminobenzoësäure** $C_7H_9O_2N_3 = (NH_2)_3C_6H_2.CO_2H$ (*S. 1277*).

S. 1277, Z. 20 v. o. statt: „p-Benzolsulfonazo-2,4-Diaminobenzoësäure" lies: „p-Benzolsulfonazo-3,5-Diaminobenzoësäure".

c) ***2,4,6-Triaminobenzoësäure.*** *B.* Durch Reduction der entsprechenden Trinitrobenzoësäure (S. 777) (CASSELLA & Co., D.R.P. 102358; *C.* **1899** I, 1263). — Chlorhydrat. Prismen (aus Wasser).

S. 1278 Z. 6 v. o. statt: „C_7H_7ClNO" lies: „$C_7H_7ClN_2O$".

S. 1278, Z. 33 v. o. statt: „$Ca.\bar{A}_2$" lies: „$Cu.\bar{A}_2$".

3,6-Dichlor-2-Aminobenzoësäure, 3,6-Dichloranthranilsäure $C_7H_5O_2NCl_2 = NH_2.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Dichloranthranil (S. 793) mit verdünnter Natronlauge (FRIEDLÄNDER, SCHREIBER, *B.* **28**, 1385). In eine erkaltete Lösung von 1 Thl. 3,6-Dichlorphtalimid (Spl. zu Bd. II, S. 1818) in 2 Thln. Aetznatron und 7—8 Thln. Wasser wird die berechnete Menge Natriumhypobromit eingetragen und dann 15—20 Minuten auf 75—85° erwärmt (GRÄBE, GOUREVITZ, *B.* **33**, 2025). — Nädelchen aus Wasser.

Schmelzp.: 152° (F., Sch.); 142° (G., G.). Sublimirt in Nadeln. Zerfällt bei 230—240° in 2,5-Dichloranilin (S. 140) und CO_2. Ziemlich leicht löslich. Durch Entamidiren entsteht 2,5-Dichlorbenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1219).

3,6-Dichloranthranil $C_7H_3ONCl_2 = C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CO}$ (?) *B.* Beim Behandeln von 3,6-Dichlor-2-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 16) mit Zinn + Eisessig (F., Sch., *B.* **28**, 1384). — Nädelchen. Schmelzp.: 96—97°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Wird von heissen, verdünnten Mineralsäuren nicht verändert. Natronlauge bewirkt Umwandlung in Dichloranthranilsäure (s. o.).

S. 1280, Z. 2 v. o. statt: „169°“ lies: „196°“.

***Tribromaminobenzoësäure** $C_7H_4O_2NBr_3 = NH_2.C_6HBr_3.CO_2H$ (*S. 1280*). b) **2,4,6-Tribrom-3-Aminobenzoësäure* (*S. 1280*). Salze organischer Basen: Lloyd, Sudborough, *Soc.* **75**, 589. — Trimethylaminsalz (vgl. Spl. Bd. I, S. 599) $C_7H_4O_2NBr_3.C_3H_9N$. Platten aus heissem Wasser. Schmilzt oberhalb 220°. — Tripropylaminsalz (vgl. Spl. Bd. I, S. 606) $C_7H_4O_2NBr_3.C_9H_{21}N$. Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 141° bis 141,5°. — Anilinsalz $C_7H_4O_2NBr_3.C_6H_7N$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 144° bis 145°. — m-Bromanilinsalz (vgl. S. 141) $C_7H_4O_2NBr_3.C_6H_6NBr$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 155°. — m-Nitranilinsalz (vgl. S. 143) $C_7H_4O_2NBr_3.C_6H_6O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 143°. — Diäthylanilinsalz (vgl. S. 153) $C_7H_4O_2NBr_3.C_{10}H_{15}N$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 115—116°. — Tribenzylaminsalz (vgl. S. 293) $C_7H_4O_2NBr_3.C_{21}H_{21}N$. Prismen. Schmelzp.: 133°. — Pseudocumidinsalz (vgl. S. 317) $C_7H_4O_2NBr_3.C_9H_{13}N$. Nadeln. Schmelzp.: 175°. — Mesidinsalz (vgl. S. 317) $C_7H_4O_2NBr_3.C_9H_{13}N$. Nadeln. Schmelzp.: 167—168°. — α-Naphtylaminsalz (vgl. S. 329) $C_7H_4O_2NBr_3.C_{10}H_9N$. Schmelzp.: 206°. — β-Naphtylaminsalz (vgl. S. 330) $C_7H_4O_2NBr_3.C_{10}H_9N$. Nadeln. Schmelzpunkt: 142—143°.

2,4,6-Trijod-3-Aminobenzoësäure $C_7H_4O_2NJ_3 = NH_2.C_6HJ_3.CO_2H$. *B.* Durch Jodirung von m-Aminobenzoësäure (S. 787) (Kretzer, *B.* **30**, 1944). — Nadeln aus starkem, derbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 136° unter Zersetzung. Färbt sich an der Luft bläulich. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

2,4,6-Trijod-3,5-Diaminobenzoësäure $C_7H_5O_2N_2J_3 = C_6J_3(NH_2)_2.CO_2H$. *B.* Bei allmählicher Zugabe, unter Umrühren, einer Lösung von 9 Thln. Jod und 3 Thln. Jodsäure in so viel verdünnter Natronlauge, dass die Lösung gerade farblos ist, zu einer schwefelsauren Lösung von 10 Thln. 3,5-Diaminobenzoësäure (S. 793) (Lütjens, *B.* **29**, 2835). Man löst den mit SO_2 gewaschenen Niederschlag in wenig schwachem Ammoniak und fällt die filtrirte Lösung durch SO_2. — Nadeln aus verdünntem Alkohol. — $Ag.C_7H_4O_2N_2J_3$.

***Nitroaminobenzoësäure** $C_7H_6O_4N_2 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ (*S. 1281—1286*). b) **5-Nitro-2-Aminobenzoësäure, 5-Nitroanthranilsäure* (*S. 1282—1283*). *B.* Aus 5-Nitrobenzazimid (Hptw. Bd. IV, S. 1555) beim Kochen mit starker Natronlauge oder mit Salzsäure, wie auch bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (Kratz, *J. pr.* [2] **53**, 222). Aus der Acetylverbindung (S. 794) bei ½-stdg. Kochen mit conc. Salzsäure oder 1½-stdg. Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (Rupe, *B.* **30**, 1097). — Salpetrige Säure erzeugt 5-Nitro-2-Aminobenzazimid. Beim Kochen der diazotirten Säure mit Wasser entsteht 5-Nitrosalicylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1508). Giebt Azofarbstoffe, welche in der Nuance den analogen p-Nitranilinfarbstoffen gleich, aber beizenziehend sind.

5-Nitro-2-Aminobenzmethylamid $C_8H_9O_3N_3 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH.CH_3$. *B.* Aus Nitroisatosäureanhydrid (S. 794) und Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) (K., *J. pr.* [2] **53**, 215). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 230—231° unter theilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in warmem Wasser und warmem Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol. Salpetrige Säure erzeugt 5-Nitro-2-Methylbenzazimid (Hptw. Bd. IV, S. 1555).

5-Nitro-2-Aminobenzäthylamid $C_9H_{11}O_3N_3 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH.C_2H_5$. *B.* Analog dem entsprechenden Methylderivat (s. o.) (K.). — Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156° unter Bräunung. Schwer löslich in Wasser und Chloroform. Salpetrige Säure erzeugt Nitro-Aethylbenzazimid.

5-Nitro-2-Aminobenzäthylenamid $C_{16}H_{16}O_6N_6 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Nitroisatosäureanhydrid (S. 794) in die warme Lösung von Aethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 625) (K., *J. pr.* [2] **53**, 217). — Gelbe Blättchen aus heissem Eisessig. Schmelzp.: 290° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Salpetrige Säure erzeugt Nitro-Aethylenbenzazimid.

5-Nitro-2-Aminobenzanilid $C_{13}H_{11}O_3N_3 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Anilin, gelöst in Alkohol und Nitroisatosäureanhydrid (S. 794) (K.). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 203°. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Salpetrige Säure erzeugt Nitro-Phenylbenzazimid.

5-Nitro-2-Acetylaminobenzoësäure $C_9H_8O_5N_2 = C_6H_3(CO_2H)(NH.CO.CH_3)(NO_2)$. *B.* Bei Einwirkung von in conc. Schwefelsäure gelöster Salpetersäure (D: 1,44) auf in Schwefelsäure gelöste Acetanthranilsäure (S. 782) bei ca. 40° (RUPE, *B.* **30**, 1097). — Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 152°. Wird beim kurzen Kochen mit conc. Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge zu 5-Nitroanthranilsäure verseift, während Kochen mit 50%iger Schwefelsäure oder conc. Kalilauge p-Nitroanilin liefert.

* **p-Nitro-Py-2-Methyl-4-Oxychinazolin** $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ \cdot\\ CO.NH\end{matrix}$ *und* * **p-Nitro-Py-2,3-Dimethyl-4-Oxychinazolin** $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ \cdot\\ CO.N.CH_3\end{matrix}$ (*S. 1283*). *Die Verbindungen sind hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 901 und Spl. dazu.*

* **Nitroisatosäureanhydrid** $C_8H_4O_5N_2 = C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}NH.CO\\ \cdot\\ CO.O\end{matrix}$ (*S. 1283, Z. 8 v. u.*). Mit Diamid entsteht 5-Nitro-2-Aminobenzhydrazid (S. 811).

d) ****4-Nitro-3-Aminobenzoësäure*** (*S. 1284*). *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Nitro-3-Ureïdobenzoësäure (S. 788) mit Barytwasser (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 326). — Gelbrothe Nadeln.

S. 1284, Z. 24 v. o. statt: „*B.* ***8***“ *lies:* „*B.* ***5***“.

e) ****5-Nitro-3-Aminobenzoësäure*** (*S. 1284—1285*). **Methylester** $C_8H_8O_4N_2 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2.CH_3$. Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 160°. Prismen aus Alkohol (HERRE, *B.* **28**, 596). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol. $SOCl_2$ erzeugt ein Thionylderivat (s. u.).

Thionylderivat des Methylesters $C_8H_6O_5N_2S = C_6H_3(NO_2)(N{:}SO).CO_2.CH_3$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 10 g 5-Nitro-3-Aminobenzoësäuremethylester mit 80 g Benzol und 6 g $SOCl_2$ (H., *B.* **28**, 596). — Gelbe Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 55—56°.

Thionylderivat des Aethylesters $C_9H_8O_5N_2S = C_6H_3(NO_2)(N{:}SO).CO_2.C_2H_5$. Gelbe Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 48—49° (H.). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

5-Nitro-3-Ureïdobenzoësäure $NH_2.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1262 sub d.*

g) ****3-Nitro-4-Aminobenzoësäure*** (*S. 1285—1286*). **3-Nitro-4-Ureïdobenzoësäure** $C_8H_7O_5N_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dinitro-p-Ureïdobenzoësäure (S. 790) mit verdünntem Ammoniak (unter Entwickelung von N_2O) (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 333). Zur Reinigung wird das NH_3-Salz dargestellt. — Gelbe Nädelchen aus Essigsäure von 50%. Schmelzp.: 221° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Aether. — $Ba(C_8H_6O_5N_3)_2 + 3H_2O$. Niederschlag. Gelbe Nädelchen aus heissem Wasser. Fällt beim Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser als wasserfreies Krystallpulver aus.

Methylester $C_9H_9O_5N_3 = C_8H_6N_3O_5.CH_3$. Gelbe Nädelchen aus Holzgeist (Z., H.). Schmelzp.: 189°. Sehr wenig löslich in Aether.

h) ***4-Nitro-2-Aminobenzoësäure, 4-Nitroanthranilsäure.*** *B.* Aus der 4-Nitro-2-Acetaminobenzoësäure (s. u.) durch Schwefelsäure in alkoholischer Lösung (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 221). — Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 264° unter Zersetzung. Das Silbersalz giebt mit Acetylchlorid in Aether die 4-Nitro-2-Acetaminobenzoësäure, mit Aethyljodid die Nitroäthylaminobenzoësäure (s. u.) und ihren Aethylester. — $NH_4.C_7H_5O_4N_2$. Leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Hellroth. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ag.C_7H_5O_4N_2$. Gelb gelatinös.

Methylester $C_8H_8O_4N_2 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2.CH_3$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (W., B., *Am.* **20**, 221). — Dunkelorangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 157°. Löslich in Ligroïn und Alkohol.

Aethylester $C_9H_{10}O_4N_2 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Dunkelorangefarbene Tafeln. Löslich in Alkohol und Benzol (W., B., *Am.* **20**, 222).

4-Nitro-2-Aethylaminobenzoësäure $C_9H_{10}O_4N_2 = C_2H_5.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes der Nitroaminobenzoësäure mit Aethyljodid (W., B., *Am.* **20**, 222). — Goldgelbe Tafeln. Schmelzp.: 223°. Löslich in verdünntem Alkali.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes der Nitroaminobenzoësäure mit Aethyljodid (W., B., *Am.* **20**, 222). Beim Kochen der Nitroäthylaminobenzoësäure mit Schwefelsäure und Aethylalkohol (W., B.). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 80°.

4-Nitro-2-Acetaminobenzoësäure $C_9H_8O_5N_2 = C_2H_3O.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Permanganat aus Acet-4-Nitro-o-Toluid (Hptw. Bd. II, S. 462) (WH., B., *Am.* **20**,

219). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 215°. — $Ag.C_9H_7O_5N_2$. Hellgelb gelatinös. — Natriumsalz. Hellgelb. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = C_2H_3O.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silber- oder Natrium-Salz der Säure mit Aethyljodid (WH., B., *Am.* **20**, 220). — Hellgelbe Tafeln. Schmelzp.: 112°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung wird die Acetylgruppe entfernt, durch kalte Kalilauge die Aethylgruppe.

* Dinitroaminobenzoësäure $C_7H_5O_6N_3 = NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$ (*S. 1286—1287*). b) ***3,5-Dinitro-4-Aminobenzoësäure, Chrysanissäure*** (*S. 1286—1287*). *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-3,5-Dinitrobenzoësäure (S. 779) mit NH_3 (JACKSON, ITTNER, *B.* **28**, 3064).

3,5-Dinitro-4-Anilinobenzoësäure $C_{13}H_9O_6N_3 = C_6H_5.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-3,5-Dinitrobenzoësäure (S. 779) und Anilin (J., I., *Am.* **19**, 18). — Orangegelbe Nadeln oder Prismen aus Alkohol + Benzol. Schmelzp.: 239°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und CS_2, sehr leicht in Aether und Essigester. Zerfällt beim Kochen mit conc. Natronlauge in Anilin und 3,5-Dinitro-p-Oxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1538). Giebt mit Natriumäthylat eine ziemlich beständige penséefarbene Verbindung (J., I., *Am.* **19**, 199, 207). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Orangerothe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Orangerothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_{15}H_{13}O_6N_3 = C_6H_5.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. Orangefarbene, monokline Tafeln aus Benzol + Alkohol. Schmelzp.: 154° (J., I., *Am.* **19**, 22). — Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, sehr leicht in Chloroform. Giebt mit Natriumäthylat eine ziemlich beständige kirschrothe Verbindung (J., I., *Am.* **19**, 199).

5,x-Dinitro-2-p-Oxyanilinobenzoësäure, Dinitro-p-Oxydiphenylamin-o'-Carbonsäure $C_{13}H_9O_7N_3 = (CO_2H)^1C_6H_2(NO_2)_2(NH.C_6H_4.OH)^2$. *B.* Aus 2-Chlordinitrobenzoësäure (Schmelzp.: 199—200°) (S. 778) und p-Aminophenol (S. 397) (KALLE & Co., D.R.P. 108872; *C.* **1900** II, 509). — Schmelzp.: 105° bei beginnender Zersetzung. Giebt mit Schwefel und Schwefelnatrium einen schwarzen Baumwollfarbstoff.

o-Hydroxylaminobenzoësäure $C_7H_7O_3N = HO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Reduction von o-Nitrobenzoësäure (S. 770) mit Zinkstaub in Salmiaklösung (K. & Co., D.R.P. 89978; *Frdl.* **IV**, 48). — Nadeln. Schmelzp.: 119° unter Zersetzung. Löslich in Wasser und Aether.

* **Hydrazinobenzoësäure** $C_7H_8O_2N_2 = NH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1287—1289*). a) ***o-Hydrazinobenzoësäure*** (*S. 1287—1288*). **o-Methylhydrazinobenzoësäure** $C_8H_{10}O_2N_2 = NH_2.N(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man tröpfelt eine verdünnte Lösung von Nitrosomethylanthranilsäure (S. 781) in eine mit Eis gekühlte Mischung von Zinkstaub und Salzsäure (FORTMANN, *J. pr.* [2] **55**, 128). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

b) ****m-Hydrazinobenzoësäure*** (*S. 1288—1289*). * **Benzyliden-m-Hydrazinobenzoësäure** $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1289*). Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 173° (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2754).

* **Schwefelhaltige Derivate der Benzoësäure** (*S. 1289—1308*).

Aromatische Thioanilide $C_6H_5.CS.NH.R$ entstehen aus Senfölen und aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenoläthen durch frisch bereitetes Aluminiumchlorid mit oder ohne Gegenwart von CS_2 bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur. Sie sind schwer verseifbar, am besten durch verdünnte Sodalösung bei 170—180° (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 572).

* **Thiobenzoësäuren** C_7H_6OS (*S. 1290—1292*). a) ****Thiolbenzoësäure*** $C_6H_5.CO.SH$ (*S. 1290—1291*). *B.* Das NH_3-Salz entsteht neben Benzamid (S. 726) beim Einleiten von NH_3 in die Lösung von Benzoyldisulfid (S. 796) in Chloroform (BUSCH, STERN, *B.* **29**, 2150). — *Darst.* Das Kaliumsalz entsteht durch Eintragen von 20 g Benzoylchlorid (S. 724) in eine kalte, mit H_2S gesättigte, alkoholische Lösung von 20 g KOH (KYM, *B.* **32**, 3533 Anm.). — $NH_4.C_7H_5OS$. Schuppen. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Wasser.

* **Aethylester** $C_9H_{10}OS = C_6H_5.CO.S.C_2H_5$ (*S. 1290*). Kp: 252—253° (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 69).

* **2,4-Dinitrophenylester** $C_{13}H_8O_5N_2S = C_6H_5.CO.S.C_6H_3(NO_2)_2$ (*S. 1290, Z. 2 v. u.*). *B.* Aus 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) und thiobenzoësaurem Kalium in Alkohol (KYM, *B.* **32**, 3532; **33**, 449 [Berichtigung]). — Krystallisirt aus wässerigem Aceton mit 1/2 Mol. H_2O. Schmelzp.: 111—112°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Liefert bei der Reduction das Benzenylderivat des 2,4-Diaminothiophenols (S. 740).

S. 1291, Z. 7 v. o. statt: „30,5°" lies: „39,5°".

Benzoyl-p-Tolylsulfon $C_{14}H_{12}O_3S = C_6H_5.CO.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* 20 g toluolsulfinsaures Natrium (S. 67) werden mit 15 g Benzoylchlorid und 25 ccm Aether im Rohre auf 110° erhitzt (KOHLER, MAC DONALD, *Am.* **22**, 225). — Farbloses Oel. Bildet beim Erwärmen mit Wasser ein Hydrat $C_{14}H_{14}O_4S$ (Nadeln aus Petroleumäther, Schmelzp.: 80°), mit Alkohol ein Alkoholat.

* **Benzoyldisulfid** $C_{14}H_{10}O_2S_2 = (C_6H_5.CO)_2S_2$ (*S. 1291*). Mit NH_3 + Chloroform entstehen thiobenzoësaures Ammonium und Benzamid (S. 726). Mit Anilin + Benzol entsteht Benzanilid (S. 729) (B., ST., *B.* **29**, 2148).

S. 1291, Z. 22 v. u. statt: „138°" lies: „128°".

* **Thiobenzamid** $C_7H_7NS = C_6H_5.CS.NH_2$ (*S. 1292, Z. 26 v. u.*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 533. Liefert bei der Einwirkung wässeriger Hydrazinlösung Diphenyldihydrotetrazin (S. 762) (JUNGHAHN, *B.* **31**, 312). Beim Erhitzen mit bromwasserstoffsaurem β-Bromäthylamin auf 160—165° entsteht μ-Phenylthiazolin (s. u.).

Thiobenzthioamid $C_7H_5NS_2 = C_6H_5.CS.NS$. *B.* Durch Vermischen von 6 Mol.-Gew. Benzylamin (S. 286) mit 1 Mol.-Gew. Schwefelstickstoff N_4S_4 unter Kühlung (SCHENCK, *A.* **290**, 183). Man zieht das Rohproduct mit Essigester aus. — Gelbe Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 104—105°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und Essigester. Zerfällt in Lösung allmählich in Kyaphenin (S. 763) und Schwefel.

* **μ-Phenylthiazolin** $C_9H_9NS = \begin{matrix} CH_2.S \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$ (*S. 1292—1293*). *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Benzol fein vertheilten Aethylen-Pseudothioharnstoff, neben Nitroäthylen-Pseudothioharnstoff (Spl. Bd. I, S. 741) (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2833). — *Darst.* Durch 3—5 Minuten langes rasches Erhitzen auf 160—165° eines Gemenges aus 10 g bromwasserstoffsaurem β-Bromäthylamin (Spl. Bd. I, S. 601) und 7,5 g Thiobenzamid (s. o.) (GABRIEL, HIRSCH, *B.* **29**, 2610). — Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_9H_9NS)_2H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln, die sich an der Luft allmählich bräunen. — * Pikrat $C_9H_9NS.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 173—174°. Erweicht jedoch schon gegen 165°.

* **β-Methyl-μ-Phenylthiazolin** $C_{10}H_{11}NS = \begin{matrix} CH_2.N \\ \vdots \\ CH_3.CH\ \ S \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$ (*S. 1293*). *B.* Aus bromwasserstoffsaurem β-Brompropylamin (Spl. Bd. I, S. 604) und Thiobenzamid (s. o.) bei 155° (G., H., *B.* **29**, 2610). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Benzol gelösten Propylen-Pseudothioharnstoff (Spl. Bd. I, S. 741), neben einem Nitroderivat des letzteren (G., LEUPOLD, *B.* **31**, 2835). — Pikrat. Nadeln, die oberhalb 150° erweichen und bei 160—161° schmelzen.

αβ-Dimethyl-μ-Phenylthiazolin $C_{11}H_{13}NS = \begin{matrix} CH_3.CH.N \\ \vdots \\ CH_3.CH.S \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 2-Amino-3-Brombutanbromhydrat mit Thiobenzamid (s. o.) auf 175° (STRAUSS, *B.* **33**, 2829). — Hellgelbes Oel. — $(C_{11}H_{13}NS.HCl)_2PtCl_4$. Hellröthliche Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 179—180° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{11}H_{13}NS.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 164—165°.

* **Thiobenzanilid** $C_{13}H_{11}NS = C_6H_5.CS.NH.C_6H_5$ (*S. 1293, Z. 26 v. o.*). *B.* {Beim Erhitzen . . . Benzylanilin mit S . . . . (WALLACH, ...}; D.R.P. 57963; *Frdl.* **III**, 86). Aus Phenylsenföl (S. 193), Benzol und $AlCl_3$ (neben Phenylsenfölsulfid [S. 194]) (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 575).

S. 1293, Z. 14 v. u. statt: „in einer alkoholischen Lösung von rothem Blutlaugensalz" lies: „in alkalischer Lösung mit rothem Blutlaugensalz".

p-Brombenzoësäurethiamid $C_7H_6NBrS = Br.C_6H_4.CS.NH_2$. *B.* Durch 1½-stdg. Erhitzen von 4 g p-Brombenzonitril (Hptw. Bd. II, S. 1223) mit 30 ccm alkoholischem Schwefelammonium auf 100° (SAULMANN, *B.* **33**, 2636). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

μ-p-Bromphenylthiazolin $C_9H_8NBrS = \begin{matrix} CH_2.N \\ \vdots \\ CH_2.S \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_4Br$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von 1,2 g p-Brombenzoësäurethiamid (s. o.) mit 15 ccm Aethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 41) (S., *B.* **33**, 2637). — Nadeln. Schmelzp.: 88°. — $(C_9H_8NBrS)_2H_2PtCl_6$. Nädelchen. Schmelzp.: 217° unter Zersetzung. — Pikrat $C_9H_8NBrS.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzpunkt: 202°.

μ-p-Bromphenyl-β-Methylthiazolin $C_{10}H_{10}NBrS = \begin{matrix} CH_3.CH-S \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_4Br$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von je 1 g p-Brombenzoësäurethiamid (s. o.) und β-Brompropyl-

amin-Bromhydrat (Spl. Bd. I, S. 604) auf 130—140° (S., *B.* 33, 2637). — Oel. — $(C_{10}H_{10}NBrS)_2H_2PtCl_6$. — Pikrat $C_{10}H_{10}NBrS.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 182°.

p-Nitrothiobenzoësäure $C_7H_5O_3NS = NO_2.C_6H_4.CO.SH$. *B.* Durch Eintragen von p-Nitrobenzoylchlorid (S. 774) in gekühlte, alkoholische KSH-Lösung (KYM, *B.* 32, 3535). Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 4,4'-Dinitrodibenzoyldisulfid (s. u.) bei 50° (K.). — Gelblich-weisse Nadeln aus HCl-haltigem Wasser. Schmelzp.: 90—95°. — Kaliumsalz. Messinggelbe Blättchen aus Alkohol. In Wasser mit dunkelgelber Farbe löslich.

2,4-Dinitrophenylester $C_{13}H_7O_7N_3S = NO_2.C_6H_4.CO.S.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Vermischen einer wässerigen Lösung von p-nitrothiobenzoësaurem Kalium mit einer kalten alkoholischen Lösung von 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) (K., *B.* 32, 3536). Aus 2,4-Dinitrothiophenol (Hptw. Bd. II, S. 794) und p-Nitrobenzoylchlorid (S. 774) in verdünntem Alkali (K.). — Blassgelbe Blättchen aus wenig Aceton oder Eisessig. Krystallisirt aus wässerigem Aceton mit 1 Mol. H_2O. Schmelzp.: 139—140°. Geht durch Reduction in μ-p-Aminophenyl-p-Aminobenzthiazol (S. 791) über.

4,4'-Dinitrodibenzoyldisulfid $C_{14}H_8O_6N_2S_2 = NO_2.C_6H_4.CO.S.S.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Oxydation von p-Nitrothiobenzoësäure mit $FeCl_3$ in Alkohol + verdünnter Salzsäure (K., *B.* 32, 3536). — Gelblich-weisse Blättchen aus Aceton oder Chloroform + Alkohol. Schmelzp.: 182—183°. Wird von alkoholischer Kalilauge bei 50° glatt zu p-Nitrothiobenzoësäure aufgespalten.

p-Dimethylaminothiobenzoësäure $C_9H_{11}ONS = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.SH$. *B.* Durch Einwirkung von $CSCl_2$ auf Dimethylanilin und Zersetzung des zunächst entstehenden Chlorids mit Alkali (KERN, D.R.P. 37730; *Frdl.* I, 94).

Sulfinbenzoësäure $C_7H_6O_4S = C_6H_4(CO_2H).SO_2H$. a) ***o-Benzoësulfinsäure.*** *B.* Durch Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, mit SO_2 gesättigte, schwefelsaure Lösung von diazotirter 2-Aminobenzoësäure (S. 779) (GATTERMANN, *B.* 32, 1144). — Drusenförmige Nadeln aus Eisessig oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 125°.

b) ***m-Benzoësulfinsäure.*** *B.* Vgl. die o-Verbindung (G., *B.* 32, 1145). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—198°.

*Sulfobenzoësäuren $C_7H_6O_5S = C_6H_4(CO_2H)(SO_3H)$ (*S. 1294—1301*). a) ****o-Sulfobenzoësäure*** (*S. 1294—1298*). *B.* Durch Oxydation von Diphenyldisulfid-oo'-Dicarbonsäure mit Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ in wässeriger Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 69073; *Frdl.* III, 903). Durch Oxydation von Tolylsulton oder Thiosalicylsäure mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (LIST, STEIN, *B.* 31, 1668). — *Darst.* Durch 3—4-stdg. Kochen von 50 g Saccharin (S. 799) mit 500 ccm Wasser + 150 ccm conc. Schwefelsäure (KRANNICH, *B.* 33, 3485). — Nadeln mit $3H_2O$ aus Wasser. Schmelzp.: 69° (im Krystallwasser); 134° (wasserfrei). *Die Angabe im Hptw. Bd. II, S. 1295, Z. 11 v. o.: „Schmilzt oberhalb 250° (Br., H.)" ist zu streichen.* Verhalten des Kaliumsalzes gegen PCl_5 und $POCl_3$ vgl.: L., ST., *B.* 31, 1649, 1654. Beim Erhitzen des sauren NH_4-Salzes mit 1 Mol.-Gew. Resorcin entsteht *das NH_4-Salz der Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure* (vgl. Bd. III, S. 200). Erhitzt man o-Sulfobenzoësäure mit 2—4 Mol.-Gew. Resorcin, so entsteht ein Körper $C_{31}H_{20}O_8S + H_2O$ und bei 6 Mol.-Gew. Resorcin ein Körper $C_{43}H_{28}O_{10}S + 3^1/_2 H_2O$ (WHITE, *Am.* 17, 550). Condensation mit Orcin: GILPIN, *Am.* 16, 528. — *Saures NH_4-Salz $C_6H_4(CO_2H).SO_3.NH_4$. Rhombische (SACHS, *Z. Kr.* 34, 160) Tafeln. — Anilinsalze. $C_7H_6O_5S.C_6H_7N + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (REMSEN, COATES, *Am.* 17, 311). — $C_7H_6O_5S.2C_6H_7N$. Schmelzp.: 165° (R., C.). — o-Toluidinsalze $C_7H_6O_5S.C_7H_9N + ^1/_2H_2O$. Nadeln (R., C.). — $C_7H_6O_5S.2C_7H_9N$. Nadeln. Schmelzpunkt: 127,5° (R., C.). — m-Toluidinsalze. $C_7H_6O_5S.C_7H_9N + ^1/_2H_2O$. Rhombische Krystalle (R., C.). — $C_7H_6O_5S.2C_7H_9N$. Körner. Schmelzp.: 163,5° (R., C.). — p-Toluidinsalze. $C_7H_6O_5S.C_7H_9N.H_2O$. Nadeln (R., C.). — $C_7H_6O_5S.2C_7H_9N$. Nadeln. Schmelzp.: 197° (R., C.).

***Methylester** $C_8H_8O_5S = C_6H_4(SO_3H).CO_2.CH_3$ (*S. 1295*). *B.* Durch Lösen des Sulfobenzoësäureanhydrids in Methylalkohol (SOHON, *Am.* 20, 261). — $K.C_8H_7O_5S$. — $Ag.C_8H_7O_5S$.

***Aethylester** $C_9H_{10}O_5S = C_6H_4(SO_3H).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1295*). *B.* Durch Lösen des Sulfobenzoësäureanhydrids (S. 798) in Aethylalkohol (S., *Am.* 20, 261). Durch Lösen des stabilen o-Sulfobenzoësäuredichlorids (S. 797) in Alkohol. Das Natriumsalz entsteht aus beiden o-Sulfobenzoësäuredichloriden beim Zufügen von alkoholischem Natron zur Lösung derselben in Alkohol (L., ST., *B.* 31, 1660). — Syrup. — $Na.C_9H_9O_5S + 2H_2O$ (aus Wasser). Krystallisirt aus Alkohol + Aether in wasserfreien Nädelchen vom Schmelzpunkt: 206—207°. — $K.C_9H_9O_5S$. Durchsichtige Platten. Sehr leicht löslich. — $Ag.C_9H_9O_5S$. Zerfliessliche Nadeln.

Diphenylester $C_{19}H_{14}O_5S = C_6H_4(SO_3.C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von o-Sulfobenzoësäuredichlorid (s. u.) mit Phenol, neben einem in Alkalien mit carminrother Farbe löslichen Farbstoff und Benzoësäurephenylester-o-Sulfonchlorid (s. u.) (REMSEN, SAUNDERS, *Am.* **17**, 352; LIST, STEIN, *B.* **31**, 1662). — Nädelchen oder Blättchen aus Eisessig. — Schmelzp.: 117,5—118,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von conc. Salzsäure erst bei 200° in Phenol und o-Sulfobenzoësäure zerlegt. Diese Verseifung gelingt leicht durch alkoholisches Kali, aber nicht durch wässerige Kalilauge.

*Dichlorid $C_7H_4O_3Cl_2S$ (*S. 1295*). Reagirt tautomer nach den Formeln $ClCO.C_6H_4.SO_2Cl$ und $C_6H_4<^{CCl_2}_{SO_2}>O$. Das durch Erhitzen von o-sulfobenzoësauren Salzen mit PCl_5 erhaltene Rohchlorid, ein weingelbes, schweres Oel (D^{15}: 1,537), das in starker Kälte allmählich erstarrt, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder schmilzt, ist ein Gemisch von 30—40% des stabilen Chlorids und 60—70% des labilen Chlorids (s. u.) (L., ST., *B.* **31**, 1648; vgl.: R., S., *Am.* **17**, 347; R., MACKKEE, *Am.* **18**, 796; HOLMES, *Am.* **25**, 203). Auch aus dem Anhydrid der o-Sulfobenzoësäure (s. u.) entstehen durch PCl_5 beide Chloride (L., ST., *B.* **31**, 1654; vgl.: FRITZSCH, *B.* **29**, 2299). Beide Chloride werden von Wasser in o-Sulfobenzoësäure und Salzsäure zerlegt. Sie geben mit Benzol + $AlCl_3$ o-Benzoyldiphenylsulfon $C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_2.C_6H_5$ und reagiren mit Anilin unter Bildung von symmetrischem und unsymmetrischem o-Sulfobenzoësäuredianilid (S. 803), sowie von N-Phenylsaccharin (S. 801); mit Alkohol liefern sie Sulfobenzoësäureäthylester (S. 797), mit Phenol Benzoësäurephenylester-o-Sulfonchlorid (s. u.) und Sulfobenzoësäurediphenylester (s. o.).

Labiles Chlorid. *B.* Durch Destilliren des Rohchlorids unter vermindertem Druck, wobei das stabile Chlorid in SO_2 und o-Chlorbenzoylchlorid zerfällt (L., ST., *B.* **31**, 1653). Durch Erhitzen von neutralem o-sulfobenzoësaurem Kalium mit $POCl_3$ auf 130° (L., ST.; vgl.: HOLMES, *Am.* **25**, 203). — Tafelartige, rhombische (ZIRNGIEBL) Krystalle aus Aether oder viel Petroleumäther. Schmelzp.: 40°. Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. Zersetzt sich an der Luft in o-Sulfobenzoësäure und HCl. Im Vacuum unzersetzt destillirbar, zerfällt es bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in SO_2 und o-Chlorbenzoylchlorid. Viel reactionsfähiger, als das stabile Chlorid (s. u.). Liefert mit NH_3 in heftiger Reaction o-Cyanbenzolsulfonsäure (S. 803), neben geringen Mengen des NH_4-Salzes des Benzoësäuresulfinids (S. 799). Wird in ätherischer Lösung von Zinkstaub + HCl zu Thiosalicylsäure reducirt.

Stabiles Chlorid. *Darst.* Das Rohchlorid wird in ätherischer Lösung zur Zersetzung des labilen Chlorids mit kleinen Mengen Ammoniak durchgeschüttelt, so lange noch der Ammoniakgeruch in wenigen Minuten verschwindet; man verdampft darauf die getrocknete ätherische Lösung (H., *Am.* **25**, 203; vgl.: BUCHER, *Am.* **17**, 349; L., ST., *B.* **31**, 1652). — Nadeln oder grössere monokline (ZIRNGIEBL) Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 79°. Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwer in Petroleumäther. Zersetzt sich allmählich an der Luft. Zerfällt beim Destilliren in SO_2 und o-Chlorbenzoylchlorid. Liefert mit NH_3 langsam Benzoësäuresulfinid (S. 799). Wird von Zinkstaub + HCl in ätherischer Lösung in Tolylsulton übergeführt.

Die beiden Chloride krystallisiren zusammen in Krystallen vom Schmelzp.: 21° (H.).

Benzoësäurephenylester-o-Sulfonchlorid $C_{13}H_9O_4SCl = C_6H_5.O_2C.C_6H_4.SO_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Sulfobenzoësäuredichlorid mit 2 Mol.-Gew. Phenol auf dem Wasserbade, neben einem in Alkalien mit carminrother Farbe löslichen Farbstoff und dem o-Sulfobenzoësäurediphenylester (L., ST., *B.* **31**, 1662). — Prismatische, unsymmetrische Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 103—104°. Wird von Alkalien leicht verseift, ist aber gegen Wasser sehr beständig.

* o-Sulfobenzoësäureanhydrid $C_7H_4O_4S = C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O$ (*S. 1295*). *Darst.* Man mischt das trockene, saure Kaliumsalz der Säure (25 g) innigst mit Phosphorpentachlorid und setzt zur Einleitung der Reaction Phosphoroxychlorid zu. Nach dem Aufhören der HCl-Entwickelung wird einige Zeit erhitzt und die erkaltete Masse mit reinem Benzol extrahirt (SOHON, *Am.* **20**, 257). — Schmelzp.: 129,5°. Destillirbar. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht ein Gemisch der beiden Sulfobenzoësäuredichloride (s. o.) (L., ST., *B.* 31, 1654). Mit Alkoholen entstehen die entsprechenden Ester. Mit Phenolen bilden sich bei 130—138° Farbstoffe, die den Derivaten des Phtalsäureanhydrids analog sind. Mit Ammoniak und Aminen bilden sich die Salze dieser Basen mit den entsprechenden Benzamidsulfonsäuren (S. 802). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $POCl_3$ entsteht Dimethylanilinsulfonphtaleïn (SOHON, *Am.* **20**, 127).

S. 1295, Z. 18 v. u. statt: „Graham" lies: „Dohme".

* o-Sulfamidbenzoësäure $C_7H_7O_4NS = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1295—1296*)

* Methylester $C_8H_9O_4NS = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (*S. 1296*). *B.* Durch mehrstündiges

Erhitzen von Saccharin (s. u.) mit der fünffachen Menge $CH_3.OH$ auf 170° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 365). Durch Erhitzen der o-Sulfamidbenzoësäure mit Methylalkohol und wenig conc. Schwefelsäure (Chem. Fabr. HEYDEN, D.R.P. 101483; *C.* **1899** I, 1093). — Schmelzp.: 125—129° (H.).

***Aethylester** $C_9H_{11}O_4NS = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1296*). *B.* Durch Behandeln des Chlorids des Sulfobenzoësäureäthylesters (erhalten aus einem Salze des o-Sulfobenzoësäureäthylesters (S. 797) und Phosphoroxychlorid) mit wässerigem Ammoniak (BAYER & Co., D.R.P. 96125; *C.* **1898** I, 1224). — *Darst.* Durch Erhitzen der o-Sulfamidbenzoësäure mit Alkohol und wenig conc. Schwefelsäure (Ch. F. H., D.R.P. 101483; *C.* **1899** I, 1093).

Phenylester $C_{13}H_{11}O_4NS = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. *B.* Man erwärmt o-Sulfobenzoësäurechlorid (S. 798) mit 1 Mol.-Gew. Phenol auf 40—45° und giebt dann verdünntes Ammoniak hinzu (REMSEN, MACKEE, *Am.* **18**, 799). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 131—132°.

*Von List und Stein (B. **31**, 1662) konnte die Verbindung nicht wieder erhalten werden.*

***Anhydrid, Saccharin, o-Benzoësäuresulfinid** $C_7H_5O_3NS = C_6H_4<{CO \atop SO_2}>NH$ (*S. 1296*). *B.* {.....(FAHLBERG, REMSEN, ...)}; die Bildung von o-Sulfobenzoësäure lässt sich vermeiden, wenn man während der Oxydation die Flüssigkeit durch entsprechenden Zusatz von Säuren stets neutral erhält (F., LIST, D.R.P. 35211; *Frdl.* **I**, 592). Durch elektrolytische Oxydation von o-Toluolsulfonamid (v. HEYDEN, D.R.P. 85491; *Frdl.* **IV**, 1262). Durch Kochen des stabilen o-Sulfobenzoësäuredichlorids (S. 798) mit wässerigem Ammoniak, in geringer Menge auch aus dem labilen Chlorid (L., ST., *B.* **31**, 1656; vgl. auch: F., L., D.R.P. 35717; *Frdl.* **I**, 593). Aus o-Sulfamidbenzoësäure bei 50° nicht übersteigender Temperatur durch Chlorsulfonsäure, schwach rauchende oder conc. Schwefelsäure (Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 113720; *C.* **1900** II, 794). Durch Kochen von o-Sulfamidbenzoësäureäthylester (s. o.) mit Alkalicarbonaten (L., ST.). Bei der Einwirkung von NH_3 auf Benzoësäurephenylester-o-Sulfonchlorid (S. 798) (L., ST.). Aus dem Chlorid des o-Sulfobenzoësäureäthylesters (S. 797) durch Behandeln mit wässerigem Ammoniak im Ueberschuss (BAYER & Co., D.R.P. 96125; *C.* **1898** I, 1224). Durch Erhitzen von Benzaldehyd-o-Sulfonsäure mit Phosphorpentachlorid und des so erhaltenen Chlorids $C_6H_4<{CHCl \atop SO_2}>O$ mit Ammoniak im Autoclaven, wobei das Amid $C_6H_4<{CH(NH_2) \atop SO_2}>O$ sich bildet, das durch den Luftsauerstoff in Saccharin übergeht (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 94948; *C.* **1898** I, 540). Durch Oxydation von Diphenyldisulfid-o o'-Dicarbonsäurediamid mit $KMnO_4$ (BINDSCHEDLER, D.R.P. 80713; *Frdl.* **IV**, 1266). — Zur Darstellung von Saccharin aus einem Gemenge von o- und p-Sulfobenzoësäure vgl.: FAHLBERG, D.R.P. 103298; *C.* **1899** II, 928. Ueber die Befreiung des Rohsaccharins von p-Sulfamidbenzoësäure vgl.: F., D.R.P. 64624; *Frdl.* **III**, 900; Stassfurter Chem. Fabr. und BARGE, D.R.P. 96106; *C.* **1898** I, 1223; JAFFÉ & DARMSTÄDTER, D.R.P. 87287; *Frdl.* **IV**, 1267. — Monokline (POPE, *Soc.* **67**, 986) Krystalle aus Aceton. Leuchtet beim Reiben. {Die wässerige Lösung liefert} *beim Kochen mit kaustischen Alkalien* {Salze der Sulfamidbenzoësäure} (F., L., *B.* **21**, 245). Beim Erhitzen mit $CH_3.OH$ auf 170° entsteht der Methylester der Sulfamidbenzoësäure (S. 798) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 365). Liefert beim Erhitzen mit wässerigem Formaldehyd N-Oxymethylsaccharin (S. 800) (MASELLI, *G.* **30** II, 33). Kann mit Phenolen zu Farbkörpern condensirt werden, welche den Phtaleïnen analog sind und daher „Sacchareïne" genannt werden (MONNET, KÖTSCHET, *Bl.* [3] **17**, 690). — **Nachweis**: MORPURGO, *C.* **1897** II, 531; HERZFELD, WOLF, *C.* **1898** II, 396; HASTERLIK, *Ch. Z.* **23**, 266; TRUCHON, *C.* **1900** I, 691; RIEGLER, *P. C. H.* **41**, 563. **Werthbestimmung**: vgl. REID, *Am.* **21**, 461.

S. 1296, Z. 22 v. o. statt: „Bbackett" lies: „Brackett".

Salze des Saccharins mit anorganischen Basen entstehen entweder durch Umsetzung des Natriumsalzes des Saccharins mit Metallsulfaten in wässeriger oder alkoholischer Lösung oder durch Zersetzung von Carbonaten mittels Saccharins (DEFOURNEL, *Bl.* [3] **25**, 322). — $NH_4.C_7H_4O_3NS$ („Sucramin"). Weisse Krystalle. Schmelzp.: gegen 150°. Gleich leicht löslich in heissem wie kaltem Wasser, löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — $Li.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in kaltem und heissem Wasser und Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 11H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser, schwer löslich in Holzgeist und Alkohol. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kryställchen. Schwer löslich in kaltem

und heissem Wasser und Aether, leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol. — Hg.$\bar{A}_2$. Schüppchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Holzgeist. — Pb.$\bar{A}_2$. Prismatische Krystalle. Sehr wenig löslich in heissem, löslich in kaltem Wasser. — Mn.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Schwach rosafarbene Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol. — Fe.$\bar{A}_2$ + $7H_2O$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Co.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Rothviolette Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in kaltem Methyl- und Aethyl-Alkohol. — Ni.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Grüne Kryställchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung in heissem, überschüssigem Ammoniak giebt bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels himmelblaue Krystalle des Salzes $Ni(C_7H_4O_3NS)_2.H_2O.4NH_3$. — Cu.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Smaragdgrüne Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser und Aceton. Die Lösung in Ammoniak liefert bei freiwilligem Verdunsten das Salz $Cu(C_7H_4O_3NS)_2.H_2O.3NH_3$ (blauviolette Krystalle; schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Holzgeist). — Ueber Saccharinsalze der Alkaloïde vgl.: FAHLBERG, LIST, D.R.P. 35933; *Frdl.* I, 594.

Unsymmetrisches o-Sulfobenzimid $C_7H_5O_3NS = C_6H_4\langle{}^{C:NH}_{SO_2}\rangle O$ oder $C_6H_4\langle{}^{C.OH}_{SO_2}\rangle N$? *B.* Man erhitzt o-Sulfobenzoësäure mit äquivalenten Mengen Acetonitril 5 Stunden auf 170°, extrahirt mit Alkohol und lässt den Verdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung krystallisiren (MATHEWS, *Am. Soc.* 20, 661). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 225°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Nicht süss schmeckend.

Pseudosaccharinderivate *s. Hptw. Bd. II, S. 1297 und Spl. Bd. II, S. 803.*

S. 1297, Z. 1 v. o. statt: „120°" lies: „102°".

N-Phenoxäthyl-o-Sulfamidbenzoësäure $C_{15}H_{15}O_5NS = C_6H_5.O.C_2H_4.NH.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Phenoxäthyl-o-Benzoësäuresulfinid (S. 801) (ECKENROTH, KÖRPPEN, *B.* **30**, 1268). — Blättchen. Schmelzp.: 139°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Giebt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure, neben regenerirtem Phenoxäthyl-o-Benzoësäuresulfinid, salzsaures Phenoxäthylamin (S. 355) und o-Sulfobenzoësäure.

N-Phenyl-o-Sulfamidbenzoësäure $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5.NH.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von N-Phenylsaccharin (S. 801) mit verdünnter Natronlauge (REMSEN, COATES, *Am.* **17**, 321). — Körner. Sehr leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 173° unter Zersetzung. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{13}H_{11}O_4NS$. Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R., KOHLER, *Am.* **17**, 343).

Eine isomere Säure entsteht beim Eintröpfeln von 20 g $KMnO_4$ in ein heisses Gemisch aus 5 g o-Toluolsulfonsäureanilid (S. 223), 2 g KOH und 1 L. Wasser (R., K., *Am.* **17**, 345). Man stellt das Baryumsalz dar, kocht dieses mit Alkohol aus. Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. — Ba.$\bar{A}_2$. Nädelchen. Sehr leicht löslich.

N-p-Tolyl-o-Sulfamidbenzoësäure $C_{14}H_{13}O_4NS = CH_3.C_6H_4.NH.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-p-Tolylsaccharin (S. 802) mit verdünnter Natronlauge (R., C., *Am.* **17**, 323). — Schmelzp.: 155° unter Zersetzung. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$.

N-Benzyl-o-Sulfamidbenzoësäure $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5.CH_2.NH.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von N-Benzylsaccharin (S. 802) mit alkoholischer Natronlauge (ECKENROTH, KÖRPPEN, *B.* **29**, 1048; *C.* **1897** I, 235). — Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. — $Na.C_{14}H_{12}O_4NS$. Nädelchen. — Ba.$\bar{A}_2$. Mikroskopische Täfelchen.

N-p-Nitrobenzyl-o-Sulfamidbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_6N_2S = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von N-p-Nitrobenzylsaccharin (S. 802) mit alkoholischer Natronlauge (E., K., *B.* **29**, 1049; *C.* **1897** I, 235). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: gegen 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, fast unlöslich in Aether und Benzol. — K.$\bar{A}$. Rhomben. — Ba.$\bar{A}_2$. Tafeln.

N-Oxymethylsaccharin $C_8H_7O_4NS = C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N.CH_2.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Saccharin (5 g) mit 50 ccm einer 10%igen wässerigen Formaldehydlösung (MASELLI, *G.* **30** II, 34). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 225° unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, löslich in warmem Alkohol und Toluol. Färbt sich nicht mit fuchsinschwefliger Säure, reducirt ammoniakalisches Silbernitrat-Lösung nur bei Gegenwart von Alkali.

N-Bromoäthylsaccharin $C_9H_8O_3NBrS = C_6H_4<{}^{CO}_{SO_2}>N.C_2H_4Br$. *B.* Entsteht neben wenig Aethylen-bis-Saccharin (S. 801) bei mehrstündigem Erhitzen von Saccharinnatrium

mit überschüssigem Aethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 41) und wenig Alkohol auf 170° (E., K., *B.* **29**, 1051) oder bei 40—50-stdg. Erhitzen am Rückflusskühler (E., *C.* **1897** I, 235). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 96°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Setzt sich mit alkoholischer K_2S-Lösung um zu Mercaptoäthylsaccharin (s. u.).

N-Oxäthylsaccharin $C_9H_9O_4NS = C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}N.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus Bromäthylsaccharin (s. o.) und NaOH (E., K., *B.* **30**, 1266). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 183°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

N-Phenoxäthylsaccharin $C_{15}H_{13}O_4NS = C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}N.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus Saccharinnatrium und β-Bromäthylphenyläther (S. 355) (E., K., *B.* **30**, 1268). — Würfel aus Alkohol. Schmelzp.: 81—82°. Löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Wird von alkoholischer Natronlauge zu Phenoxäthylsulfamidbenzoësäure (S. 800) aufgespalten.

N-Mercaptoäthylsaccharin $C_9H_9O_3NS_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}N.C_2H_4.SH$. *B.* Aus Bromoäthylsaccharin (S. 800) durch Einwirkung von alkoholischer K_2S-Lösung (E., *C.* **1897** I, 235). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 170°.

N-Acetonylsaccharin $C_{10}H_9O_4NS = C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}N.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen auf 100° von Saccharinnatrium mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) (E., Klein, *B.* **29**, 330; *C.* **1897** I, 235). — Nadeln aus kochendem Alkohol. Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. Schmeckt nicht süss. Zerfällt mit Natronlauge schon in der Kälte in Acetylcarbinol (Spl. Bd. I, S. 93), NH_3 und o-Sulfobenzoësäure. — Das **Phenylhydrazon** schmilzt bei 166°.

N-Methylenbissaccharin $C_{15}H_{10}O_6N_2S_2 = (C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}N-)_2.CH_2$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Saccharin in 70%iger Schwefelsäure mit 40%iger Formaldehydlösung auf 40° (E., Körppen, *B.* **30**, 1266). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 290°. Unlöslich.

N-Aethylenbissaccharin $C_{16}H_{12}O_6N_2S_2 = (C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}N.CH_2-)_2$. *B.* Neben N-Bromoäthylsaccharin (S. 800) bei mehrtägigem Kochen von Saccharinnatrium, Aethylenbromid und etwas Alkohol (E., K., *B.* **30**, 1265; *C.* **1897** I, 236). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 245—246°. Löslich in heissem Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Benzol.

N-Phenylsaccharin $C_{13}H_9O_3NS = C_6H_4{<}^{SO_2}_{CO}{>}N.C_6H_5$. *B.* Sowohl aus labilem wie aus stabilem o-Sulfobenzoësäuredichlorid (S. 798) durch Einwirkung von Anilin (Remsen, Coates, *Am.* **17**, 320; R., Kohler, *Am.* **17**, 336; List, Stein, *B.* **31**, 1658). Beim Versetzen einer Lösung von N-Phenylsulfamidbenzoësäure (S. 800) in Chloroform mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 (R., K., *Am.* **17**, 338). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 190,5°. Unlöslich in Soda und Natron.

***N-Phenylsaccharinanil, Anilsaccharinphenyläther** $C_{19}H_{14}O_2N_2S = C_6H_4{<}^{C(:N.C_6H_5)}_{SO_2}{>}N.C_6H_5$ (*S. 1297, Z. 6 v. o.*). *B.* Aus symm. oder unsymm. Sulfobenzoësäuredianilid (S. 803) und $POCl_3$ oder P_2O_5 (R., Hunter, *Am.* **18**, 811). — Hellcitronengelbe, monokline Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 189,5°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Aceton, schwer in Aether und Chloroform. Geht bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäure oder alkoholischer Kalilauge in das unsymmetrische Dianilid über. Wird durch Kochen mit wässeriger Kalilauge nicht verändert. Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit conc. Salzsäure in Anilin und N-Phenylsaccharin (s. o.).

N-Pikrylsaccharin $C_{13}H_6O_9N_4S = C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}N.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Saccharinnatrium mit Pikrylchlorid (S. 51) auf 220° (E., Körppen, *B.* **30**, 1269). — Gelbe Würfel aus Eisessig. Schmelzp.: 262°. Unlöslich in kaltem Eisessig, Alkohol und Benzol. Giebt bei der Spaltung mit alkoholischer Natronlauge oder Salzsäure Saccharin und Pikrinsäure (S. 380).

N-Tolylsaccharin $C_{14}H_{11}O_3NS = C_6H_4{<}^{SO_2}_{CO}{>}N.C_6H_4.CH_3$. a) ***o-Toluidinderivat.*** *B.* Analag dem Phenylsaccharin (s. o.) (R., Coates, *Am.* **17**, 327). — Nadeln und Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 172—175°.

b) ***m-Toluidinderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 147,5° (R., C.).

c) ***p-Toluidinderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 195,5° (R., C.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

N-Benzylsaccharin $C_{14}H_{11}O_3NS = C_6H_4<{CO \atop SO_2}>N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen von 20 g entwässertem Saccharinnatrium mit viel überschüssigem Benzylchlorid (S. 26) (E., Körppen, *B.* **29**, 1048; *C.* **1897** I, 235). — Nadeln aus kochendem Alkohol. Schmelzp.: 118°. Wird durch alkoholische Natronlauge aufgespalten zu N-Benzyl-o-Sulfamidbenzoësäure (S. 800).

N-p-Nitrobenzylsaccharin $C_{14}H_{10}O_5N_2S = C_6H_4<{CO \atop SO_2}>N.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen eines innigen Gemenges von 10 g wasserfreiem Saccharinnatrium und 9 g p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) (E., K., *B.* **29**, 1049; *C.* **1897** I, 235). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 175—176°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

N-Acetylsaccharin $C_9H_7O_4NS = C_6H_4<{CO \atop SO_2}>N.CO.CH_3$. *B.* Aus Saccharinnatrium und Essigsäureanhydrid (E., K., *B.* **29**, 1050; *C.* **1897** I, 235). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 193°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Zerfällt mit wässeriger Natronlauge oder Salzsäure in Saccharin und Essigsäure (E., *C.* **1897** I, 235).

Saccharin-N-Ameisensäureäthylester $C_{10}H_9O_5NS = C_6H_4<{CO \atop SO_2}>N.CO.O.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Saccharinnatrium mit Chlorameisensäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 167) (E., K., *B.* **30**, 1267). — Krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 136°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Saccharin-N-Essigsäuremethylester $C_{10}H_9O_5NS = C_6H_4<{CO \atop SO_2}>N.CH_2.CO.O.CH_3$. *B.* Aus Saccharinnatrium und Chloressigsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 468) (E., K., *B.* **30**, 1267). — Krystalle. Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Saccharin-N-Essigsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_5NS = C_6H_4<{CO \atop SO_2}>N.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 104°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (E., K., *B.* **30**, 1267).

N-Benzoylsaccharin $C_{14}H_9O_4NS = C_6H_4<{CO \atop SO_2}>N.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Saccharinnatrium mit Benzoylchlorid auf 225° (E., K., *B.* **30**, 1267). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165°. Sehr wenig löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether und Benzol.

***o-Sulfobenzoësäureamid, Benzamid-o-Sulfonsäure** $C_7H_7O_4NS = SO_3H.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1297*). *B.* Beim Kochen von cyanbenzolsulfonsaurem NH_4 (S. 803) mit 1 Mol.-Gew. Natron (Remsen, Karslake, *Am.* **18**, 825). Durch Verschmelzen von o-Sulfobenzoësäure oder Salzen derselben mit Rhodanammonium (Bayer & Co., D.R.P. 84666; *Frdl.* **IV**, 1264). Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von benzoylharnstoff-o-sulfonsaurem Ammonium (s. u.) mit verdünnter Kalilauge (Holmes, *Am.* **25**, 206). — Krystallisirt auch in wasserfreien Nadeln. Schmelzp.: 219—220°. Wird von Salzsäure bei 190° zerlegt in NH_3 und o-Sulfobenzoësäure. — *$NH_4.\bar{A}$. Schmelzp.: 256—257° (Sohon, *Am.* **20** 269). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Prismatische Tafeln (R., K.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Prismen (R., K.). Monokline Platten aus Wasser (H.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln aus verdünntem Alkohol (R., K.).

Benzanilid-o-Sulfonsäure $C_{13}H_{11}O_4NS = SO_3H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus Anilin und Sulfobenzoësäureanhydrid (S. 798) in ätherischer Lösung (Sohon, *Am.* **20**, 272). — Dicker Syrup. Giebt mit PCl_5 N-Phenylsaccharin (S. 801). — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{13}H_{11}O_4NS$. Nadeln. Unlöslich in Benzol und Aether.

Benz-o-Toluid-o-Sulfonsäure $C_{14}H_{13}O_4NS = SO_3H.C_6H_4.NH.CO.NH.C_7H_7$. Dicker Syrup (S., *Am.* **20**, 276). — $K.\bar{A}$. Nadeln. — o-Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{14}H_{13}O_4NS$.

Benz-p-Toluid-o-Sulfonsäure $C_{14}H_{13}O_4NS = SO_3H.C_6H_4.CO.NH.C_7H_7$. Syrup (Sohon, *Am.* **20**, 274). — $K.\bar{A} + H_2O$. — Baryumsalz. Warzenförmige Krystalle. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{14}H_{13}O_4NS$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Benzoylharnstoff-o-Sulfonsäure $C_8H_8O_5N_2S = HO_3S.C_6H_4.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht durch Einwirkung der beiden Dichloride der o-Sulfobenzoësäure (S. 798) auf Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725) bei 100° und Auflösen des Reactionsproductes in heissem Wasser (Holmes, *Am.* **25**, 205). — Seidige Masse. Sehr leicht löslich. — $NH_4.\bar{A}$. Monokline Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 266°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Salzsäure das saure Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoësäure, mit verdünnter Kalilauge das Kaliumsalz der Benzamid-o-Sulfon-

säure (S. 802). — Na.Ā + H_2O. Rhombische Prismen. — K.Ā. Monokline Prismen. Schmelzpunkt: 286°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Krystalle aus Wasser. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Tafeln. — Cu.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. Blaue Prismen. — Ag.Ā. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Amidanilid der o-Sulfobenzoësäure $NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1296, Z. 19 v. u.*

Symmetrisches Dianilid der o-Sulfobenzoësäure $C_{19}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5.NH.SO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Sowohl aus labilem wie aus stabilem Sulfobenzoësäuredichlorid (S. 798) durch Einwirkung von Anilin (List, Stein, *B.* **31**, 1658; vgl. Remsen, Coates, *Am.* **17**, 317; R., Kohler, *Am.* **17**, 347). Beim Kochen von N-Phenylsaccharin (S. 801) mit Anilin (R., K.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 194—195°. Löslich in Aether, leicht löslich in verdünnten Alkalien. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Anilin und o-Sulfobenzoësäure. Verhält sich gegen $POCl_3$ und P_2O_5 wie das unsymmetrische Dianilid (s. u.).

Unsymmetrisches Dianilid der o-Sulfonbenzoësäure $C_{19}H_{16}O_3N_2S$ = $C_6H_4\langle{}^{C(NH.C_6H_5)_2}_{SO_2.O}\rangle$ (mit Brücke zwischen C und O). *B.* Sowohl aus labilem wie aus stabilem Sulfobenzoësäuredichlorid (S. 798) durch Einwirkung von Anilin (L., St., *B.* **31**, 1658; vgl. R., Hunter, *Am.* **18**, 809). Durch Kochen von N-Phenylsaccharinanil (S. 801) mit Eisessig oder alkoholischer Kalilauge (R., H., *Am.* **18**, 814). — Würfelförmige Krystalle aus Wasser, prismatische aus Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 270—280° (unter Zersetzung). Löslich in siedendem Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnter Kalilauge. $POCl_3$ oder P_2O_5 erzeugt N Phenylsaccharinanil. Ebenso wirkt PCl_5. Beim Kochen mit Benzoylchlorid entstehen N-Phenylsaccharin (S. 801) und Benzanilid (S. 729).

Amidtoluide $NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1296, Z. 16 v. u.*

Ditoluide der o-Sulfobenzoësäure $C_{21}H_{20}O_3N_2S = CH_3.C_6H_4.NH.SO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Aus den Dichloriden der Säure (S. 798) und o-Toluidin (S. 245) (R., Coates, *Am.* **17**, 328). — Krystallisirt aus alkoholischer Lösung in alkoholhaltigen Prismen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Leicht löslich in Alkohol.

b) ***m-Derivat.*** α) Niedrig schmelzendes Toluid. *B.* Beim Eintröpfeln der Dichloride in ein Gemisch aus m-Toluidin (S. 259) und Eiswasser (R., C.). — Körner aus Alkohol. Schmelzp.: 161,5—162,5°. Löslich in Alkalien.

b) Schwer schmelzbares Toluid. *B.* Aus den Dichloriden und 2 Mol.-Gew. m-Toluidin (R., C.). — Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol in kurzen Prismen. Schmilzt noch nicht bei 250°.

c) ***p-Derivat.*** *B.* Aus den Dichloriden der Säure und p-Toluidin (S. 262) (R., C.). — Durchsichtige Würfel aus Alkohol. Schmilzt noch nicht bei 250°.

***o-Cyanbenzolsulfonsäure** $C_7H_5O_3NS = NC.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 1297*). *B.* Aus o-Anilinsulfonsäure (S. 321) durch Austausch von NH_2 gegen CN (Kreis, *A.* **286**, 386). Bei der Einwirkung von NH_3 auf das labile o-Sulfobenzoëssäuredichlorid (S. 798) neben etwas Benzoësäuresulfinid (S. 799) (R., Karslake, *Am.* **18**, 819; L., St., *B.* **31**, 1649, 1657). — Beim Kochen mit überschüssigem, verdünntem Alkali entsteht Benzamidsulfonsäure (S. 802) (R., K.). — $NH_4.C_7H_4O_3NS$. Nadeln aus Alkohol. Liefert beim Behandeln mit PCl_5 o-Cyanbenzolsulfonsäurechlorid (s. u.). — K.Ā. Prismen. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Nadeln aus verdünntem Alkohol.

***o-Cyanbenzolsulfonsäurechlorid** $C_7H_4O_2NClS = NC.C_6H_4.SO_2Cl$ (*S. 1297*). *B.* Aus dem NH_4-Salz der o-Cyanbenzolsulfonsäure und PCl_5 (L., St., *B.* **31**, 1650). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 67,5° (K., *A.* **286**, 387).

***o-Cyanbenzolsulfamid** $C_7H_6O_2N_2S = NC.C_6H_4.SO_2.NH_2$ (*S. 1297*). Nadeln und Tafeln aus Wasser. Löslich in 100 Thln. kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (K., *A.* **286**, 387). Beim Kochen mit Natronlauge (1 Mol.-Gew. NaOH) entsteht Benzoësäuresulfinid (S. 799).

***Pseudosaccharin-Aethyläther** $C_9H_9O_3NS = C_6H_4\langle{}^{C.O.C_2H_5}_{SO_2.N}\rangle$ (mit Doppelbindung zwischen C und N) (*S. 1297*). Schmelzpunkt: 225° (Maselli, *G.* **30** II, 538).

***Pseudosaccharinchlorid** $C_7H_4O_2NClS = C_6H_4\langle{}^{C.Cl}_{SO_2}\rangle N$ (*S. 1297*). *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Saccharin (S. 799) in wässeriger Lösung (M., *G.* **30** II, 534). — Erweicht bei 150° und schmilzt theilweise (M.); Schmelzp.: 149° (Fritsch, *B.* **29**, 2295). Im CO_2-Strom sublimirbar. Mit Benzol + $AlCl_3$ entsteht in der Kälte Benzophenon-o-Sulfonsäureïmid (Hptw. Bd. III, S. 192 u. Spl. dazu) und beim Erwärmen Diphenyl-

benzylsultam (S. 351). Mit Dimethylanilin und $AlCl_3$ entsteht eine Verbindung $C_6H_4\langle C.C_6H_4.N(CH_3)_2 \rangle N, SO_2$ (?) vom Schmelzp.: 221°.

b) **m-Sulfobenzoësäure** (*S. 1298—1300*). K = 40 (?) (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 339).

S. 1298, Z. 16 v. o. statt: „Gräbe" lies: „Offermann".

α-Monomethylester $C_8H_8O_5S = CH_3.SO_3.C_6H_4.CO_2H$. Schmelzp.: 128°. K = 0,068 (W.).

β-Monomethylester $C_8H_8O_5S = HO_3S.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 65°. K = 20(?) (W.).

*Sulfamidbenzoësäure $C_7H_7O_4NS = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1299*). *B* Durch Oxydation von m-Toluolsulfonamid (S. 76) mit Chromsäure (GRIFFIN, *Am.* **19**, 180). — Tafeln. Schmelzp.: 233° (uncorr.). — Ba.$\bar{A}_2$ + $4^1/_2 H_2O$. — Ag.$\bar{A}$. Wasserfreie, kleine Nadeln. Schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser.

m-Sulfohippursäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1188.*

c) ***p-Sulfobenzoësäure*** (*S. 1300—1301*). *p-Sulfamidbenzoësäure $C_7H_7O_4NS = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1300—1301*). PCl_5 erzeugt bei 60° die Verbindung PCl_3: $N.SO_2.C_6H_4.COCl$ (s. u.) und bei 150° p-Cyanbenzolsulfonsäurechlorid (S. 805). Beim Erhitzen auf 285° erfolgt Umwandlung in einen isomeren Körper; aus der Lösung desselben in Wasser krystallisirt beim Einengen saures p-sulfobenzoësaures NH_4 (REMSEN, MUCKENFUSS, *Am.* **18**, 350). Erhitzt man 8 Stunden nur auf 200°, so entstehen p-Sulfobenzoësäurediamid (s. u.), p-Sulfobenzoësäure, saures p-sulfobenzoësaures NH_4 und Isosulfamidbenzoësäure (s. u.).

p-Isosulfamidbenzoësäure $C_7H_7O_4NS$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei 8-stdg. Erhitzen auf 220° von p-Sulfamidbenzoësäure (R., M., *Am.* **18**, 362). — Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert; erst beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1523). Wird von HCl viel schwerer (erst bei 200°) zerlegt als p-Sulfamidbenzoësäure. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die heisse, gesättigte Lösung erstarrt völlig beim Erkalten. Verliert bei 150° nur $2H_2O$.

Phosphorchlor-p-Sulfamidbenzoylchlorid $C_7H_4O_3NCl_4SP = PCl_3:N.SO_2.C_6H_4.COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g p-Sulfamidbenzoësäure mit 21 g PCl_5 auf 60° (R., HARTMANN, M., *Am.* **18**, 152). Man verjagt bei 110° das $POCl_3$, giebt zum Rückstand 200 ccm Ligroïn, schüttelt gut um und giesst das Flüssige ab; der Rückstand wird mit 500 ccm Ligroïn auf 70° erwärmt und warm filtrirt. — Prismen. Schmelzp.: 82°. Sehr unbeständig an feuchter Luft. Wasser erzeugt sofort p-Sulfamidbenzoësäure. Beim Erhitzen auf 200° entstehen p-Chlorbenzoësäurenitril (S. 765) und p-Cyanbenzolsulfonsäure (S. 805).

Phenyl-p-Sulfamidbenzoësäure $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5.NH.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Cyanbenzolsulfonsäureanilid (S. 805) mit conc. Natronlauge (R., H., M., *Am.* **18**, 162). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 252—253° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. — K.$\bar{A}$ + $2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Nadeln.

Tolyl-p-Sulfamidbenzoësäure $C_{14}H_{13}O_4NS = CH_3.C_6H_4.NH.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. a) ***o-Toluidinderivat.*** *B.* Analog der Phenyl-p-Sulfamidbenzoësäure (s. o.) (R., H., M., *Am.* **18**, 164). — Nadeln. Schmelzp.: 246—247° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Aether. — Ba.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in Tafeln, die löslicher in Wasser sind, als das Salz mit $5H_2O$.

b) ***m-Toluidinderivat.*** Tafeln oder Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 241° bis 242° unter Zersetzung (R., H., M.). — Ba.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Prismen. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ in etwas löslicheren Tafeln.

c) ***p-Toluidinderivat.*** Tafeln und Blättchen. Schmelzp.: 282—283° unter Zersetzung (R., H., M.). — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Prismen.

p-Sulfobenzoësäurediamid $C_7H_8O_3N_2S = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.NH_2$. a) ***Lösliches Diamid.*** *B.* Aus dem Chlorid der p-Sulfobenzoësäure oder p-Sulfamidbenzoësäure und NH_3 (R., M., *Am.* **18**, 357; vgl. auch FAHLBERG, LIST, D.R.P. 35717; *Frdl.* **I**, 593). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 230°. Löslich in Alkohol und Natronlauge, leicht löslich in kochendem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3 und p-Sulfamidbenzoësäure (s. o.).

b) ***Unlösliches Diamid.*** *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei 8-stdg. Erhitzen auf 220° von p-Sulfamidbenzoësäure (R., M., *Am.* **18**, 353). Man kocht das Product mit Wasser auf, filtrirt nach dem Erkalten, löst den Niederschlag in kalter Natronlauge und fällt die filtrirte Lösung durch Salzsäure. — Nicht schmelzbar. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von PCl_5 oder Vitriolöl bei 200° nicht angegriffen; conc. Salzsäure spaltet bei 200° in NH_3 und saures p-sulfobenzoë-

saures NH_4. Wird von Natronlauge leicht zerlegt in 2 Mol. Ammoniak und p-Sulfobenzoësäure.

p-Cyanbenzolsulfonsäure $C_7H_5O_3NS = CN.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen auf 60°, dann auf 110°, 150° und zuletzt auf 200° von 135 g p-Sulfamidbenzoësäure (S. 804) mit 280 g PCl_5 (R., H., M., *Am.* **18**, 156); man kocht das Chlorid mit Wasser. — Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — K.Ā. Prismen. — Ba.$\bar{A}_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_7H_4O_2NClS = CN.C_6H_4.SO_2Cl$. Grosse Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 111—112° (R., H., M.). Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in Chloroform und Benzol. Zerfällt bei 250° in SO_2 und p-Chlorbenzonitril (S. 765). Wird von kaltem Wasser kaum angegriffen.

Amid $C_7H_6O_2N_2S = CN.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Lange Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 168—169° (R., H., M.).

Anilid $C_{13}H_{10}O_2N_2S = CN.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$. Prismen aus Alkohol, Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 112° (R., H., M.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Toluid $C_{14}H_{12}O_2N_2S = CN.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_4.CH_3$. a) ***o-Derivat.*** Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 122—123° (R., H., M., *Am.* **18**, 163). Unlöslich in Aether.

b) ***m-Derivat.*** Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 128° (R., H., M.).

c) ***p-Derivat.*** Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 151—152°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether (R., H., M.).

S. 1302, Z. 11 v. u. statt: „251" lies: „231".
S. 1303, Z. 10 v. o. statt: „441" lies: „541".

Bromsulfobenzoësäure** $C_7H_5O_5BrS = SO_3H.C_6H_3Br.CO_2H$ (*S. 1303—1304*). c) ***4-Brombenzoë-2-Sulfonsäure $(SO_3H)^2C_6H_3Br^4(CO_2H)^1$ (*S. 1303*). ***Sulfamidbrombenzoësäure-Anhydrid, Bromsaccharin** $C_7H_4O_3NBrS = C_6H_3Br<{CO \atop SO_2}>NH$ (*S. 1303*). *B.* Beim kurzen Kochen von 5 g 4-Brom-1-Cyanbenzolsulfonsäure(2)-Amid (s. u.) mit 0,9 g NaOH und 100 ccm Wasser (KREIS, *A.* **286**, 384). — Nadeln. Schmelzpunkt: 227,5°.

N-Acetonylbromsaccharin $C_{10}H_8O_4NBrS = C_6H_3Br<{CO \atop SO_2}>N.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf 120° von N-Acetonylsaccharin mit Brom (ECKENROTH, KLEIN, *B.* **29**, 330; *C.* **1897** I, 235). — Nadeln aus kochendem Alkohol. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

4-Brom-1-Cyanbenzolsulfonsäure(2) $C_7H_4O_3NBrS = (SO_3H)^2C_6H_3Br^4(CN)^1$. *B.* Aus 4-Bromanilin-2-Sulfonsäure (S. 323) durch Austausch von NH_2 gegen CN (K., *A.* **286**, 382). — $Na.C_7H_3O_3NBrS + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Verliert bei 130° $1\frac{1}{2}H_2O$. — K.Ā + $1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° $1\frac{1}{2}H_2O$.

Chlorid $C_7H_3O_2NClBrS = C_6H_3Br(CN)SO_2Cl$. Spiesse aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 90° (K., *A.* **286**, 393).

Amid $C_7H_5O_2N_2BrS = C_6H_3Br(CN).SO_2.NH_2$. Pulver. Blättchen aus Pyridin. Schmelzp.: oberhalb 250° (K.). Fast unlöslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Natronlauge (1 Mol.-Gew. NaOH) entsteht Bromsaccharin (s. o.).

Nitrosulfobenzoësäure** $C_7H_5O_7NS = SO_3H.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ (*S. 1305—1306*). a) ****4-Nitro-2-Sulfobenzoësäure (*S. 1305—1306*). ***Chlorid des C-Methylesters, p-Nitrobenzoësäuremethylester-Sulfonchlorid** $C_8H_6O_6NClS = SO_2Cl.C_6H_3(NO_2).CO_2.CH_3$ (*S. 1305, Z. 32 v. u.*). *B.* {Beim Auflösen des} unsymmetrischen {Chlorids $C_7H_3O_5NCl_2S$ in kaltem Holzgeist (KASTLE}; vgl. HENDERSON, *Am.* **25**, 10).

***Chlorid des C-Aethylesters** $C_9H_8O_6NClS = SO_2Cl.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1305, Z. 25 v. u.*). *B.* {Aus dem} unsymmetrischen {Chlorid $C_7H_3O_5NCl_2S$ und absolutem Alkohol in der Kälte (K.}; vgl. H., *Am.* **25**, 10).

Diphenylester $C_{19}H_{13}O_7NS = C_6H_3(NO_2)(SO_3.C_6H_5)(CO_2.C_6H_5)$. *B.* Aus dem symmetrischen Dichlorid (S. 806) und Phenol bei 125° (H., *Am.* **25**, 11). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 119°. Unlöslich in Wasser.

Di-p-kresolester $C_{21}H_{17}O_7NS = C_6H_3(NO_2)(SO_3.C_7H_7)(CO_2.C_7H_7)$. *B.* Aus dem symmetrischen Dichlorid (S. 806) und p-Kresol bei (S. 432) 130° (H., *Am.* **25**, 15). — Nadeln oder Platten aus Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 117°.

Verbindung $C_{19}H_{13}O_9NS = O_2S.C_6H_3(NO_2).C[C_6H_3(OH)_2]_2$? *B.* Aus symmetrischem
(O-Brücke zwischen O_2S und C)
4-Nitro-2-Sulfobenzoësäuredichlorid (S. 806) und Resorcin (S. 564) bei 125° (H., *Am.* **25**, 26). — Rothbraunes Pulver. Löslich in Alkalien zu einer gelb fluorescirenden Lösung.

***Dichloride der 4-Nitro-2-Sulfobenzoësäure** $C_7H_3O_5NCl_2S$ (*S. 1305, Z. 10 v. u.*). *B.* Bei Erwärmung von 40 g des sauren Kaliumsalzes der 4-Nitro-2-Sulfobenzoësäure

mit 60 g PCl_5 auf 150° entstehen 10% des symmetrischen und 80—90% des unsymmetrischen Chlorids, welche durch Chloroform getrennt werden können (REMSEN, GRAY, *Am.* **19**, 496). Für die Gewinnung des symmetrischen Dichlorids schafft man das unsymmetrische Chlorid fort, indem man die Chloroformlösung mit kleinen Mengen Ammoniak schüttelt, solange noch der Ammoniakgeruch in wenigen Minuten verschwindet (H., *Am.* **25**, 2).

a) ***Symmetrisches Dichlorid*** $SO_2Cl.C_6H_3(NO_2).COCl$. *Darst.*: HOLLIS, *Am.* **23**, 238; HENDERSON, *Am.* **25**, 1. — Monokline (KING) Krystalle. Schmelzp.: 94—95° (R., G.); 98° (HEND.). D: 1,85. Weniger löslich in Chloroform und Aether als das unsymmetrische Dichlorid. Wird — ebenso wie das unsymmetrische Dichlorid — von kaltem Wasser kaum, von heissem ziemlich leicht zersetzt. Wird durch NH_3 weniger leicht angegriffen als das unsymmetrische Chlorid und giebt dabei das Ammoniumsalz des p-Nitrobenzoësäuresulfinids (s. u.) (R., G., *Am.* **19**, 496). Bleibt mit kalten Alkoholen grösstentheils unverändert. Beim Erhitzen mit Alkoholen und einwerthigen Phenolen entstehen Ester der p-Nitro-o-Sulfobenzoësäure, mit mehrwerthigen Phenolen dagegen fluoresceïnartige Verbindungen; die Producte sind identisch mit denen, die aus unsymmetrischem Chlorid entstehen. Liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid p-Nitro-o-Benzoylbenzolsulfonchlorid (Spl. zu Bd. III, S. 192) (HOLLIS; vgl. HENDERSON, *Am.* **25**, 6).

b) ***Unsymmetrisches Dichlorid*** $C_6H_3(NO_2)<^{CCl_2}_{SO_2}>O$. *Darst.*: HOLLIS, *Am.* **23**, 235; HOLMES, *Am.* **25**, 204. — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 56—57°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aether, schwer in Ligroïn. Wird von NH_3 leicht in das Ammoniumsalz der p-Nitrocyanbenzolsulfonsäure (S. 807) verwandelt (R., G., *Am.* **19**, 496). Liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid p-Nitro-o-Benzoylbenzolsulfonchlorid. Liefert mit kalten Alkoholen die p-Nitrobenzoësäureester-Sulfonchloride (S. 805) (vgl. HENDERSON, *Am.* **25**, 10), mit warmen Alkoholen die p-Nitro-o-Sulfobenzoësäureester (Hptw. Bd. II, S. 1305, Z. 22 u. 34 v. o.).

***p-Nitrobenzoësäuresulfinid, p-Nitrosaccharin** $C_7H_4O_5N_2S$ = $C_6H_3(NO_2)<^{CO}_{SO_2}>NH$ (*S. 1306*). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einwirkung von NH_3 auf das symmetrische 4-Nitro-2-Sulfobenzoësäuredichlorid (s. o.) (REMSEN, GRAY, *Am.* **19**, 496). — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 209°. — Salze: $Mg(C_7H_3O_5N_2S)_2 + 6^1/_2 H_2O$. Prismen mit Domen; schnell verwitternd. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Rechtwinkelige, schnell verwitternde Säulen. — $Zn.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Prismen mit Domen. — *$Ag.\bar{A}$. Nadeln; schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

N-Methylderivat des p-Nitrosaccharins $C_8H_6O_5N_2S = C_6H_3(NO_2)<^{CO}_{SO_2}>N.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Nitrosaccharins und Methyljodid bei 100° (R., G., *Am.* **19**, 508). — Blättchen. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol.

N-Aethylderivat $C_9H_8O_5N_2S = C_6H_3(NO_2)<^{CO}_{SO_2}>N.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzpunkt: 172°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol (R., G., *Am.* **19**, 508).

N-Phenylderivat $C_{13}H_8O_5N_2S = C_6H_3(NO_2)<^{CO}_{SO_2}>N.C_6H_5$. *B.* Aus dem symmetrischen Dichlorid der Säure (s. o.) und Anilin in Chloroformlösung (neben dem Dianilid, S. 807) (HENDERSON, *Am.* **25**, 21). — Nadeln vom Schmelzp.: 183°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in verdünntem Alkali.

N-Phenyl-p-Nitrosaccharin-Anil $C_{19}H_{13}O_4N_3S = NO_2.C_6H_3<^{C:N.C_6H_5}_{SO_2}>N.C_6H_5$. *B.* Aus dem schmelzbaren Dianilid (S. 807) beim Kochen mit Phosphoroxychlorid (H., *Am.* **25**, 23). — Hellgelbe Nadeln aus Aceton, Eisessig oder Benzol. Schmelzp.: 208°. Geht durch Kochen mit Salzsäure in das p-Nitrosaccharin über.

p-Nitrobenzamid-o-Sulfonsäure $C_7H_6O_6N_2S = OH.SO_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von p-nitrobenzoylharnstoff-o-sulfonsaurem Ammonium (s. u.) mit verdünnter Kalilauge (HOLMES, *Am.* **25**, 212). — Gelbliche Platten aus Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser.

p-Nitrobenzanilid-o-Sulfonsäure (?) $C_{13}H_{10}O_6N_2S = HO.SO_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem symmetrischen Dichlorid der Säure (s. o.) und Anilin in Aether bei Gegenwart von wasserfreiem K_2CO_3 (HENDERSON, *Am.* **25**, 21). — $Ba(C_{13}H_9O_6N_2S)_2 + 9^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

p-Nitrobenzoylharnstoff-o-Sulfonsäure $C_8H_7O_7N_3S = HO_3S.C_6H_3(NO_2).CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht durch Einwirkung der beiden Dichloride der p-Nitro-o-Sulfobenzoësäure (s. o.) auf Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725) bei 100° und Auflösen

des Reactionsproductes in heissem Wasser (HOLMES, *Am.* **25**, 210). — Sehr zerfliessliche Masse. — $NH_4.\bar{A}$. Platten aus Wasser. Schmelzp.: 273°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt mit verdünnter Salzsäure beim Kochen das saure Ammoniumsalz der p-Nitro-o-Sulfobenzoësäure, mit Kalilauge das Salz der p-Nitrobenzamid-o-Sulfonsäure (S. 806). — $Na.\bar{A}$. Nadeln + $4H_2O$ bei schnellem, rhombische Prismen + $1H_2O$ bei langsamem Abkühlen der Lösung. — $K.\bar{A}$ + H_2O. Blassgelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Hellgelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Prismen. — $Cu.\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Blaue Prismen. — $Ag.\bar{A}$ + H_2O. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Schmelzbares **4-Nitro-2-Sulfobenzoësäuredianilid** $C_{19}H_{15}O_5N_3S = C_6H_3(NO_2)(SO_2.NH.C_6H_5)(CO.NH.C_6H_5)$. *B.* Aus dem symmetrischen Chlorid der Säure (S. 806) und Anilin in Chloroformlösung (H., *Am.* **25**, 19). — Mikroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 222°. Löslich in Chloroform, Aether und Eisessig, schwer löslich in Alkohol. Löslich in verdünntem Alkali und daraus mit Säuren fällbar.

Unschmelzbares **4-Nitro-2-Sulfobenzoësäuredianilid** $C_{19}H_{15}O_5N_3S = NO_2.C_6H_3<^{C(NH.C_6H_5)_2}_{SO_2}>O$. *B.* Aus dem N-Phenyl-p-Nitrosaccharin-Anil (S. 806) durch Kochen mit Eisessig (H., *Am.*, **25**, 24). — Farblose Flocken. Bleibt bis 340° unverändert. Löslich in Alkali. Fällt aus der alkalischen Lösung durch Säure allmählich unverändert aus.

4-Nitro-2-Sulfobenzonitril, p-Nitrocyanbenzol-o-Sulfonsäure $C_7H_4O_5N_2S + H_2O = C_6H_3(CN)(NO_2).SO_3H + H_2O$. *B.* Aus dem unsymmetrischen 4-Nitro-2-Sulfobenzoësäuredichlorid (S. 806) durch Einwirkung von NH_3 (REMSEN, GRAY, *Am.* **19**, 496). — Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schmilzt bei 140—150° im Krystallwasser und erstarrt gleich wieder. — Salze: $NH_4.C_7H_3O_5N_2S + H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A}$ + $1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2$ + $8H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$ + $7H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ + $2\frac{1}{2}H_2O$. Krystallwarzen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$ + $7H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$ + H_2O. Nadeln.

4-Nitro-1-Cyanbenzolsulfonchlorid(2) $C_7H_3O_4N_2ClS = C_6H_3(CN)(NO_2).SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure durch Erwärmung mit PCl_5 auf 140° (R., G., *Am.* **19**, 510). — Rechtwinkelige Prismen. Schmelzp.: 107—108°.

Amid $C_7H_5O_4N_3S = C_6H_3(CN)(NO_2).SO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Sulfonchlorid (s. o.) und NH_3 (R., G., *Am.* **19**, 510). — Rechtwinkelige Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 270°.

Anilid $C_{13}H_9O_4N_3S = C_6H_3(CN)(NO_2).SO_2.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 207—208° (R., G., *Am.* **19**, 511).

c) ***2-Nitro-4-Sulfobenzoësäure*** (*S. 1306*). *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitrotoluol-4-Sulfonsäure (S. 80) mit Ammoniumpersulfat-Lösung (BECK, D.R.P. 80165; *Frdl.* **IV**, 146). — Nadeln.

***Aminosulfobenzoësäure** $C_7H_7O_5NS = SO_3H.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ (*S. 1306—1307*).

g) ***Säure aus Nitro-3-Sulfobenzoësäure*** (*S. 1306*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 62932; *Frdl.* **III**, 623.

h) ***3-Amino-6(?)-Sulfobenzoësäure.*** *B.* Aus m-Nitrobenzoësäure (S. 771) durch Natriumsulfit (WALTER, D.R.P. 109487; *C.* **1900 II**, 408).

Aminobenzoëdisulfonsäure $C_7H_7O_8NS_2 = (SO_3H)_2C_6H_2(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus m-Nitrobenzoësäure (S. 771) durch Natriumsulfit (W., D.R.P. 109487; *C.* **1900 II**, 408).

***p-Sulfobenzidcarbonsäure** $C_{13}H_{10}O_4S = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1307—1308*). *Darst.* Man löst 5 Thle. Phenyl-p-Tolylsulfon (S. 485) in Eisessig und setzt eine Lösung von 8 Thln. Chromsäure in Eisessig hinzu, kocht 2 Stunden und destillirt den Eisessig ab. Man reinigt, indem man durch Kochen mit Sodalösung auflöst und durch Säure wieder ausfällt (NEWELL, *Am.* **20**, 304). — Schmelzp.: 173°. Löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in Aether und Wasser. — $Na.\bar{A}$ + $\frac{1}{4}H_2O$. Nadeln aus Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ + $\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ + $\frac{1}{4}H_2O$. Nadeln.

Chlorid $C_{13}H_9O_3ClS = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.COCl$. *B.* Man mischt gleiche Theile p-Sulfobenzidcarbonsäure und Phosphorpentachlorid und erhitzt allmählich auf 200°. Das Product wird nach dem Erstarren mit warmem Wasser gewaschen und aus Petroleumäther krystallisirt (N., *Am.* **20**, 307). — Platten, zuweilen Nadeln. Aus Benzollösung durch Verdunsten in Rhomboëdern. Schmelzp.: 145,2—145,8°.

Amid $C_{13}H_{11}O_3NS = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Durch 24-stdg. Stehen des Chlorids mit starkem Ammoniak (N., *Am.* **20**, 308). — Nadelförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 242—243°.

Anilid $C_{19}H_{15}O_3NS = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 202—203° (N., *Am.* **20**, 309). Löslich in 95% Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und Petroleumäther.

*Hydrazinderivate der Benzoësäure (*S. 1308—1309*).

Hydrazinobenzoësäuren $NH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1287—1289 u. Spl. Bd. II, S. 795.*

*Benzhydrazid $C_7H_8ON_2 = C_6H_5.CO.NH.NH_2$ (*S. 1308*). Durch Erhitzen auf 260° entstehen 3,5-Diphenyl-1,2,4-Triazol (Hptw. Bd. IV, S. 1187), 3,6-Diphenyldihydrotetrazin und Diphenyldiazoxol (S. 762) (SILBERRAD, *Soc.* **77**, 1190). Liefert bei der Einwirkung von verdünntem Alkali Benzalbenzoylhydrazin (Hptw. Bd. III, S. 39), bei längerer Einwirkung des Alkalis Benzalazin (Hptw. Bd. III, S. 38) (CURTIUS, *B.* **33**, 2560).

*Hippurylhydrazin $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$ (*S. 1308, Z. 20 v. u.*). *B.* Entsteht neben wenig Dihippurylhydrazin (s. u.) beim Eintröpfeln von 163 g Hippursäureäthylester (S. 744) gelöst in 300 g heissem Alkohol, in 40 g erwärmtes Hydrazinhydrat (CURTIUS, *B.* **23**, 3031; *J. pr.* [2] **52**, 243). Man erwärmt 1 Stunde auf 100°, wäscht das nach 12 Stunden abgeschiedene Product erst mit Alkohol, dann mit Aether, und krystallisirt es aus heissem Wasser um, worin das Dihippurylhydrazin kaum löslich ist. — Entsteht neben wenig Dihippurylhydrazin beim Kochen von 10 g Hippursäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1186) mit 30 g Hydrazinhydrat und 300 g Wasser bis zur Lösung (C.). — Aus 1 Mol.-Gew. Hippurazid (S. 746) und 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat, gelöst in Aether (C.). — Entsteht neben Glykolsäurehydrazid (Spl. Bd. I, S. 658) aus 1 Mol.-Gew. Hippurylglykolsäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1184) und 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (C.). — Beim Erhitzen mit Hippursäureäthylester entsteht Dihippurylhydrazin. Wird durch salpetrige Säure in Hippurazid verwandelt. — $(C_9H_{11}O_2N_3)PtCl_2$. Feine Nädelchen.

Acetylhippurylhydrazin $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Hippurazid (S. 746) und Acethydrazid (Spl. Bd. I, S. 820), beide gelöst in Aether (C., *J. pr.* [2] **52**, 247). — Nadeln aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure und Hippurylhydrazin.

Dihippurylhydrazin $C_{18}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Hippurylhydrazin (s. o.) aus Hippursäureäthylester, gelöst in heissem Alkohol, und Hydrazinhydrat (C., *J. pr.* [2] **52**, 251) oder beim Kochen von Hippursäureamid mit Hydrazinhydrat (C.). Bei längerem Erhitzen von Hippurylhydrazin mit Hippursäureäthylester (C.). — Schüppchen aus heissem Eisessig. Schmelzp.: 268° bis 269°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Alkalien.

Hippurazid $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.N_3$ *s. S. 746.*

***a,b-Dibenzoylhydrazin** $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 1308*). *B.* Aus Benzoësäureanhydrid (S. 725) und Hydrazinhydratlösung (AUTENRIETH, SPIESS, *B.* **34**, 189). Aus N-Dihydrotetrazin (Spl. Bd. I, S. 846) durch Behandlung mit Benzoylchlorid (S. 724) und Alkali, neben Ameisensäure (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 85). Beim Erhitzen eines Gemisches von 4 g Furfuralazin (Spl. zu Bd. III, S. 724) und 8 g Benzoylchlorid im siedenden Wasserbade und Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 469). Bei gelindem Erwärmen von Benzazid (S. 812) mit Zinkstaub und sehr verdünnter Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 219). Neben anderen Producten bei der Oxydation von β-Benzylhydroxylamin (S. 304) mit Luft in Gegenwart von Wasser (BAMBERGER, SZOLAYSKI, *B.* **33**, 3199). — *Darst.* 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat, gelöst in 4 Mol.-Gew. Kalilauge, wird mit Benzoylchlorid geschüttelt (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **8** I, 327). — Schmelzp.: 237° (B., Sz.); 238° (H., SI.; PE.; STOLLÉ, *B.* **34**, 682). Wird bei 280—300° in Diphenyldiazoxol (S. 762) und wenig Diphenyltriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1187) verwandelt (PE.). Wird von Chlorzinkammoniak in Diphenyltriazol, von P_2S_5 in Diphenylthiodiazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1024) übergeführt (ST., *B.* **32**, 798). — Monokaliumsalz $K.C_{14}H_{11}O_2N_2$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Dibenzoylhydrazinlösung mit Kali (ST., BAURATH, *B.* **33**, 1769). Flache Nädelchen. — $Ag.C_{14}H_{11}O_2N_2$. Gelbliches, lichtbeständiges Pulver. Bei der Einwirkung ätherischer Jodlösung entsteht Azodibenzoyl (s. u.) (ST., B.).

Azodibenzoyl $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.CO.N:N.CO.C_6H_5$. *B.* Neben Dibenzoylhydrazin, durch Einwirkung ätherischer Jodlösung auf Dibenzoylhydrazinsilber (ST., B., *B.* **33**, 1770). — Orangegelbe Nädelchen aus Aether. Schmelzp.: 117—118°. Verpufft schwach bei höherem Erhitzen. Leicht löslich in Aether mit rother Farbe, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Dibenzoylhydrazin.

Methyldibenzoylhydrazin $C_6H_5.CO.N(CH_3).NH.CO.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1159, Z. 11 v. u.*

Benzoylsemicarbazid $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5.CO.NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Semicarbazid (Spl. Bd. I, S. 822) mit Benzoësäureanhydrid (S. 725) (WID-

MAN, CLEVE, *B.* **31**, 381). — Rhombische Tafeln aus Aether + Alkohol. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Wasser. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 180° nicht verändert.

Phenylcarbamidsäurebenzoylhydrazid, 4-Phenyl-1-Benzoylsemicarbazid $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = C_6H_5.CO.NH.NH.CO.NH.C_6H_5. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von Benzazid (S. 812) mit 1 Mol.-Gew. Benzhydrazid und Aceton (CURTIUS, HOFMANN, *J. pr.* [2] **53**, 518). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Benzol. Zerfällt beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1:500) in CO_2, Anilin und Benzhydrazid. Conc. Salzsäure zerlegt bei 120° in CO_2, N_2H_4, Anilin und Benzoësäure.

Benzoylaminodiphenylguanidin $C_{20}H_{18}ON_4$ = C_6H_5.CO.NH.NH.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5. *B.* Das Chlorhydrat entsteht durch Zufügen von Benzoylchlorid zu einer ätherischen Lösung des Aminodiphenylguanidins (S. 161) (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1068). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 173° unter Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol und Aether, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. — Sulfat. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 221—222°. Leicht löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol.

4-m-Nitrophenyl-1-Benzoylsemicarbazid $C_{14}H_{12}O_4N_4$ = C_6H_5.CO.NH.NH.CO.NH.C_6H_4.NO_2. *B.* Beim Kochen von m-Nitrobenzazid (S. 812) mit 1 Mol.-Gew. Benzhydrazid und Aceton (CURTIUS, HOFMANN, *J. pr.* [2] **53**, 522). — Pulver. Schmelzp.: 226°.

Benzoylallylthiosemicarbazid C_6H_5.CO.NH.NH.CS.NH.C_3H_5 *s. Hauptwerk Bd. II, S. 1173.*

4-Phenyl-1-Benzoylthiosemicarbazid $C_{14}H_{13}ON_3S$ = C_6H_5.CO.NH.NH.CS.NH.C_6H_5. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Benzhydrazid und Phenylsenföl (S. 193) (MARCKWALD, BOTT, *B.* **29**, 2916). — Krystalle. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Mit Acetylchlorid entsteht Diphenyl-Iminothiobiazolin, mit Benzoylchlorid Diphenyl-Iminobiazolylmercaptan. Letzteres entsteht auch beim Erhitzen von Benzoylphenylthiosemicarbazid über seinen Schmelzpunkt.

Brenztraubensäure-Benzoylhydrazon $C_{10}H_{10}O_3N_2$ = C_6H_5.CO.NH.N:C(CH_3).CO_2H. *B.* Beim Vermischen von verdünnter Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) mit der wässerigen Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzhydrazid (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2168). — Nadeln mit 1H_2O aus kochendem Wasser. Schmelzp.: 112°. Schmilzt wasserfrei bei 155°. Mit p-Nitrodiazobenzol + Essigsäure entsteht p-Nitrodiazobenzolbenzoylhydrazin.

Aethylester C_6H_5.CO.NH.N:C(CH_3).CO_2 C_2H_5 *s. Hptw. Bd. II, S. 1308, Z. 11 v. u.*

Acetessigester-Benzoylhydrazon $C_{13}H_{16}O_3N_2$ = C_6H_5.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen auf 100° von Benzhydrazid mit wenig überschüssigem Acetessigester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 273). — Schmelzp.: gegen 60°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser. Zerfällt mit Säuren oder Alkalien, bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, in Benzhydrazid und Acetessigester.

Tetrabenzoylsebacinsäuredihydrazid $C_{38}H_{38}O_6N_4$ = $(CH_2)_8[CO.N_2H(CO.C_6H_5)_2]_2$. *B.* Aus dem Sebacinsäuredihydrazid durch Benzoylchlorid und Natronlauge (STELLER, *J. pr.* [2] **62**, 219). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 250°. Löslich in Wasser und heissem Eisessig, sehr wenig in Alkohol.

Dibenzoylhydrazinoessigsäureäthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2$ = $(C_6H_5.CO)_2$N.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5. *B* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydrazinoessigester in Gegenwart von verdünnter Kalilauge (W. TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 166). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 113°. Ziemlich leicht löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Indifferent gegen FEHLING'sche Lösung. Aus der durch Erwärmen mit Alkalien erhaltenen Lösung fällen Säuren die freie Säure als nicht krystallisirende Masse.

Benzoylsemicarbazinopropionsäure $C_{11}H_{13}O_4N_3$ = NH_2.CO.NH.N(CO.C_6H_5).CH(CH_3).CO_2H. *B.* Durch Erwärmen des Aethylesters (s. u.) mit Natriumbicarbonat (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1524). — Mikroskopische Nadeln aus Wasser oder Essigester. Schmelzp.: 186° unter Zersetzung. Wird von heisser, 10%iger Kalilauge in 3-Oxy-5-Phenyltriazol-1-Propionsäure umgewandelt. — Na.$C_{11}H_{12}O_4N_3$. Sehr hygroskopisch. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen.

Aethylester $C_{13}H_{17}O_4N_3$ = NH_2.CO.NH.N(CO.C_6H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5. *B.* Durch Kochen äquimolekularer Mengen Semicarbazinopropionester, Benzoylchlorid und $NaHCO_3$ in Benzol (B., A., *B.* **33**, 1523). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 177°. Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwer löslich in heissem Wasser, sonst leicht löslich. — Ag_2.$C_{13}H_{15}O_4N_3$. Unlöslicher Niederschlag.

Nitril $C_{11}H_{12}O_2N_4$ = NH_2.CO.NH.N(CO.C_6H_5).CH(CH_3).CN. *B.* Durch Erwärmen des Semicarbazinopropionitrils mit Benzoylchlorid (B., A., *B.* **33**, 1524). — Krystalle aus Wasser oder Essigester. Schmelzp.: ca. 185° unter Zersetzung.

Dibenzoylhydrazinoacetal $(C_7H_5O)_2N_2H.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1191.*

Glyoxal-Benzoylosazon $C_{16}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5.CO.NH.N:CH.CH:N.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Benzhydrazid auf Glykose in Gegenwart sehr verdünnter Natronlauge, neben Methylglyoxal-Benzoylosazon (s. u.) (PINKUS, *B.* **31**, 33). Aus Glyoxal und Benzhydrazid (P.). — Mikroskopische Nädelchen. Zersetzung gegen 380°. Sehr wenig löslich.

Methylglyoxal-Benzoylosazon $C_{17}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5.CO.NH.N:C(CH_3).CH:N.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Glykose mit Benzhydrazid und sehr verdünnter Natronlauge neben Glyoxal-Benzoylosazon (s. o.) (P., *B.* **31**, 33). Aus Glycerose und Benzhydrazid (P.). Aus Methylglyoxal und Benzhydrazid (P.). Aus Isonitrosoaceton und Benzhydrazid (P.). Aus Acetol und Benzhydrazid (P.). — Lancettförmige Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 251—252° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, löslich in ca. 400 Thln. siedendem Alkohol oder 800 Thln. siedendem Aceton, in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe leicht löslich. Geht beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Methylglyoxal-Phenylosazon über.

Diacetyl-Benzoylosazon $C_{18}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5.CO.NH.N:C(CH_3).C(CH_3):N.NH.CO.C_6H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 286—287° (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **33**, 645).

Arabinose-Benzhydrazon $C_{12}H_{16}O_5N_2 = C_5H_{10}O_4:N.NH.CO.C_6H_5$. Weisse Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 184° unter Zersetzung (SUBASCHOW, *C.* **1896** II, 134); 211—212° (DAVIDIS, *B.* **29**, 2311). Sehr wenig löslich in 96%igem Alkohol, leicht in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung.

***Dextrose-Benzhydrazon** $C_{13}H_{18}O_6N_2 = C_6H_{12}O_5:N.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 1309, Z. 10 v. o.*). Schmelzp.: 195—196° (D., *B.* **29**, 2311).

Brombenzhydrazid $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br.CO.NH.NH_2$. a) ***o-Verbindung.*** *B.* Beim Kochen von 4,3 g o-Brombenzoësäureester (Hptw. Bd. II, S. 1221) mit 1,5 g Hydrazinhydrat (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 234). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 153°. Schwer löslich in Wasser.

b) ***m-Verbindung.*** *B.* Aus m-Brombenzoësäureester (Hptw. Bd. II, S. 1222) und Hydrazinhydrat (Ausbeute 98% der Theorie) (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **58**, 190). — Nadeln. Schmelzp.: 151°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Chloroform. — $C_7H_7ON_2Br.HCl$. Täfelchen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmelzp.: 248°. — $C_6H_4Br.CO.NNa.NH_2$. Täfelchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c) ***p-Verbindung.*** *B.* Analog der m-Verbindung (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 199). — Prismen. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Schmelzp.: 164°. — $C_7H_7ON_2Br.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 262°.

Acetyl-m-Brombenzhydrazid $C_9H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br.CO.NH.NH.CO.CH_3$. *B.* Beim Auflösen von m-Brombenzhydrazid in Essigsäureanhydrid (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 192). — Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 169°.

4-p-Bromphenyl-1-p-Brombenzoylsemicarbazid $C_{14}H_{11}O_2N_3Br_2 = C_6H_4Br.CO.NH.NH.CO.NH.C_6H_4Br$. *B.* Aequimolekulare Mengen p-Brombenzhydrazid und p-Brombenzazid (S. 812) werden ca. 6 Stunden am Rückflusskühler in überschüssigem Aceton erhitzt (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 204). — Tafeln. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: 248°.

Acetonbrombenzhydrazon $C_{10}H_{11}ON_2Br = (CH_3)_2C:N.NH.CO.C_6H_4Br$. a) ***m-Bromderivat.*** *B.* Beim Auflösen von m-Brombenzhydrazid in Aceton (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 193). — Nadeln. Schmelzp.: 88,5°. Beim Kochen mit Alkohol und Säuren sich zersetzend.

b) ***p-Bromderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 194,5° (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 200).

Bis-m-Brombenzoylhydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br.CO.NH.NH.CO.C_6H_4Br$. *B.* Eine Lösung von 3 g m-Brombenzhydrazid (s. o.) in wenig Alkohol wird mit 1,8 g Jod versetzt und allmählich erwärmt (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 194). — Nadeln. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: 265°. Durch anhaltendes Kochen mit Mineralsäuren wird es gespalten.

Nitrobenzhydrazid $C_7H_7O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.NH_2$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. o-Nitrobenzoësäuremethylester (S. 770) mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 168). — Gelbe bis braune Säulen aus Wasser. Schmelzp.: 123°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Mit $NaNO_2$ entsteht o-Nitrobenzazid (S. 812). — $C_7H_7O_3N_3.HCl$. Zerfliessliche Blättchen. — $Na.C_7H_6O_3N_3$. *B.* Aus Nitrobenzhydrazid und Natriumäthylat. Man fällt durch Aether. Hellbraun. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b) ***m-Derivat.*** *B.* Wie beim o-Derivat (C., T.). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 152°. Schwerer löslich in heissem Alkohol und Wasser, als das o-Derivat. — $C_7H_7O_3N_3$.

HCl. Zerfliessliche Blättchen. — $Na.C_7H_6O_3N_3$. Hellbraun. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c) ***p-Derivat.*** *B.* Wie beim o-Derivat (C., T.). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 210°. Schwerer löslich in heissem Wasser und Alkohol, als die o- und m-Verbindung, unlöslich in Aether u. s. w. Mit $NaNO_2$ entsteht p-Nitrobenzazid (S. 812). — $C_7H_7O_3N_3$. HCl. — $Na.C_7H_6O_3N_3$.

p-Nitrobenzenylhydrazidin $NO_2.C_6H_4.C(NH_2):N.NH_2$ *s. S. 775.*

Bisnitrobenzoylhydrazin $C_{14}H_{10}O_6N_4 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.NH.CO.C_6H_4.NO_2$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Aus Acetessigester-o-Nitrobenzhydrazon (s. u.) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Trachmann, *J. pr.* [2] **51**, 177) oder beim Ansäuern der Lösung in verdünnter Kalilauge (T.). — Nadeln und Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: oberhalb 250°. Leicht löslich in warmen Alkalien. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in o-Nitrobenzoësäure (S. 770) und Hydrazin.

b) ***m-Derivat.*** *B.* Analog dem o-Derivat (T.). — Blättchen und Nadeln. Schmelzpunkt: 242°.

c) ***p-Derivat.*** Nadeln. Schmelzp.: oberhalb 245° (T.).

Bis-p-Nitrobenzenylhydrazidin $NO_2.C_6H_4.C(NH_2):N.N:C(NH_2).C_6H_4.NO_2$ *s. S. 775.*

Bis-p-Nitrophenyldihydrotetrazin $NO_2.C_6H_4.C\lessgtr{}^{NH.NH}_{N\text{—}N}\gtrless C.C_6H_4.NO_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1289 und Spl. dazu.*

4-Phenyl-1-m-Nitrobenzoylsemicarbazid $C_{14}H_{12}O_4N_4 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzazid (S. 812) mit m-Nitrobenzhydrazid (S. 810) und Aceton (C., Hofmann, *J. pr.* [2] **53**, 521). — Blättchen. Schmelzp.: 204°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol.

Acetessigester-Nitrobenzhydrazon $C_{13}H_{15}O_5N_3 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. a) ***o-Nitroderivat.*** *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Nitrobenzhydrazid (S. 810) mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester auf 100° (Tr., *J. pr.* [2] **51**, 175). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in Aether, kaum in Wasser. Wird durch Säuren leicht in o-Nitrobenzhydrazid und Acetessigester zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen in Bisnitrobenzoylhydrazin (s. o.), Stickstoff u. s. w. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren in CO_2, Aceton, Alkohol und Bisnitrobenzoylhydrazin.

b) ***m-Derivat.*** *B.* Entsteht neben Bis-m-Nitrobenzoylhydrazin bei 2—3-stdg. Erwärmen auf 100° von 1 Mol.-Gew. m-Nitrobenzhydrazid (S. 810) mit wenig mehr als 1 Mol.-Gew. Acetessigester (C., *J. pr.* [2] **52**, 274). Man kocht das Product mit Wasser aus, wobei Bisnitrobenzoylhydrazin ungelöst bleibt. — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 106° (Tr., *J. pr.* [2] **51**, 175). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Beim Stehen mit conc. Ammoniak entsteht wenig Bisnitrobenzoylhydrazin, während die Hauptmenge unverändert bleibt.

c) ***p-Derivat.*** Gelbe Nadeln aus Alkohol (T.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und Bis-p-Nitrobenzoylhydrazin.

Aceton-Nitrobenzhydrazon $C_{10}H_{11}O_3N_3 = (CH_3)_2C:N.NH.CO.C_6H_4.NO_2$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Beim Schütteln von o-Nitrobenzhydrazid, gelöst in Wasser, mit 1 Mol.-Gew. Aceton (Trachmann, *J. pr.* [2] **51**, 173). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Wird von verdünnten Säuren leicht in Aceton und o-Nitrobenzhydrazid gespalten.

b) ***m-Derivat.*** Hellgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 152° (T.).

c) ***p-Derivat.*** Grünlichgelbe, glänzende Nadeln (T.).

Aminobenzhydrazid $C_7H_9ON_3 = NH_2.C_6H_4.CO.NH.NH_2$. a) ***o-Derivat*** *s. Hptw. Bd. II, S. 1247.*

b) ***m-Derivat.*** *B.* Bei mehrstündigem Kochen von m-Aminobenzoësäureäthylester (S. 787) mit Hydrazinhydrat (Struve, Radenhausen, *J. pr.* [2] **52**, 241). — Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 77°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Mit Benzoldiazoniumsulfat entsteht m-Aminobenzazid (S. 812). — $C_7H_9ON_3.2HCl$. Krystalle. Schmelzpunkt: 265°.

5-Nitro-2-Aminobenzhydrazid $C_7H_8O_3N_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH.NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Nitroisatosäureanhydrid (S. 794) in die Lösung von Hydrazinsulfat und Kalilauge in heissem Wasser (Kratz, *J. pr.* [2] **53**, 222). — Gelbe Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 214—218°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt Fehling'sche Lösungen. Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd. Beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure und Eindampfen des Productes mit conc. Salzsäure entsteht Methenyl-5-Nitro-2-Aminobenzoylhydrazin (S. 812).

Methenyl-5-Nitro-2-Aminobenzoylhydrazin $C_8H_6O_3N_4 = NO_2.C_6H_3.CO.N.NH_2$.
$\diagdown N:CH$

B. Beim Erhitzen bis zur Lösung von 5-Nitro-2-Aminobenzhydrazid mit überschüssiger Ameisensäure (K., *J. pr.* [2] **53**, 224). — Gelbe Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 170° bis 171°. Schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht in heissem Wasser und heissem Alkohol.

***Benzoylazimid, Benzazid** $C_7H_5ON_3 = C_6H_5.CO.N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$ (*S. 1309*). Tafeln aus Aceton. Schmelzp.: 32° (Curtius, *J. pr.* [2] **52**, 211). Nicht unzersetzt flüchtig. Beim Kochen mit einer ätherischen Anilinlösung entstehen Benzanilid (S. 729) und stickstoffwasserstoffsaures Anilin. Beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin entsteht Carbanilid (S. 186). Bei der Reduction mit Natriumamalgam + Alkohol entstehen N_3Na und Benzoësäureäthylester (S. 714). Mit alkoholischem Schwefelammonium entstehen Benzamid (S. 726) und $NH_3.N_3H$. Mit Zinkstaub + Eisessig entsteht nur Benzamid. Bei der Reduction mit Zinkstaub + sehr verdünnter Natronlauge entsteht Dibenzoylhydrazin (S. 808). Beim Kochen mit Benzhydrazid (S. 808) + Aceton entsteht Phenylbenzoylsemicarbazid (S. 809). Ebenso erhält man mit Acethydrazid (Spl. Bd. I, S. 820) + Aceton Acetylphenylsemicarbazid (S. 190—191).

Brombenzazid $C_7H_4ON_3Br = C_6H_4Br.CO.N_3$. a) ***m-Derivat.*** *B.* 5 g m-Brombenzhydrazid (S. 810), in heissem Wasser gelöst, werden mit $NaNO_2$ versetzt und mit Essigsäure angesäuert (Curtius, Portner, *J. pr.* [2] **58**, 195). — Farbloses Oel von unerträglichem, zu Thränen reizenden Geruch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

b) ***p-Derivat.*** Farblose Tafeln. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 46° (C., P., *J. pr.* [2] **58**, 201).

Nitrobenzazid $C_7H_4O_3N_4 = C_6H_4(NO_2).CO.N_3$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Aus o-Nitrobenzhydrazid (S. 810), gelöst in Wasser, und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ oder mittels Benzoldiazoniumsulfats (Struve, Radenhausen, *J. pr.* [2] **52**, 231). — Gelbe Prismen aus Aether. Schmelzp.: 36°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

b) ***m-Derivat.*** *B.* Aus 1 Mol.-Gew. m-Nitrobenzhydrazid (S. 810—811), gelöst in sehr verdünnter Salpetersäure, und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (S., R., *J. pr.* [2] **52**, 228). Aus m-Nitrobenzhydrazid, gelöst in Wasser, und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsulfat (S., R.). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 68°. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol. Beim Kochen mit Wasser entsteht Di-m-Nitrocarbanilid (S. 187). Zerfällt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in CO_2 und Acet-m-Nitroanilid (S. 173). Beim Kochen mit absolutem Alkohol entsteht m-Nitrocarbanilsäureäthylester (S. 182).

c) ***p-Derivat.*** *B.* Analog dem o-Derivat (S., R.). — Blätter aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 69°.

m-Aminobenzazid $C_7H_6ON_4 = NH_2.C_6H_4.CO.N_3$. *B.* Aus m-Aminobenzhydrazid (S. 811), gelöst in Wasser, und Benzoldiazoniumsulfatlösung (Struve, Radenhausen, *J. pr.* [2] **52**, 242). — Hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 85°. Leicht löslich in Aether.

2. *Säuren $C_8H_8O_2$ (*S. 1309—1356*).

1) ****Phenylessigsäure*** $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ (*S. 1309—1329*). *B.* Aus ω-Aethoxy-ω-Chlorstyrol (S. 651) durch Erhitzen mit alkoholischem Alkali (Nef, *A.* **308**, 318). Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf α-Phenylacetessigester (Hptw. Bd. II, S. 1659) (Beckh, *B.* **31**, 3163). Das Nitril entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Mandelsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1552) mit N_2H_4 (Purgotti, *G.* **25** I, 120). — Auflösungsgeschwindigkeit: Bruner, Tolloczko, *Ph. Ch.* **35**, 286. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310. Molekulare Verbrennungswärme für constanten Druck: 930,7 (Stohmann, *J. pr.* [2] **53**, 367). Elektrisches Leitvermögen K = 0,00502 (Dittrich, *J. pr.* [2] **53**, 368). Magnetisches Drehungsvermögen: 12,47 bei 16,2° (Perkin, *Soc.* **69**, 1175). Esterificationsconstante: Sudborough, Lloyd, *Soc.* **75**, 478. Elektrolyse: Petersen, *C.* **1897** II, 520.

S. 1309, Z. 23 v. u. statt: „B. ***22***" *lies: „B.* ***21***".
S. 1310, Z. 13 v. o. statt: „$C_{14}H_{12}O_2$" *lies:* „$C_{14}H_{16}O_2$".

***Methylester** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5.CH_2.CO_2.CH_3$ (*S. 1310*). Beim Erhitzen mit Benzophenonchlorid (S. 110) entsteht Triphenylacrylsäuremethylester (Spl. zu Bd. II, S. 1483).

*__Aethylester__ $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1310*). *Darst.* Durch Behandeln einer Lösung von 50 g Benzylcyanid (S. 814) in 100 g absolutem Alkohol mit HCl unter Zusatz von 10 g Wasser (W. Wislicenus, *A.* **296**, 361). Durch 5—6-stdg. Kochen von 100 Thln. Phenylessigsäure mit 50 Thln. Alkohol und 5 Thln. conc. Schwefelsäure (Volhard, *A.* **296**, 2 Anm.). — Kp: 227,3° (i. D.). D^4_4: 1,0555. D^{15}_{15}: 1,0462. D^{25}_{25}: 1,039. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,99 bei 14° (Perkin, *Soc.* **69**, 1238). Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310. Einwirkung von NO in Gegenwart von Natriumäthylat: W. Traube, *A.* **300**, 124.

S. 1310, Z. 33 v. o. statt: „Soc. ***34****" lies: „Soc.* ***37****".*

__Ester des activen__ ($[\alpha]_D$: —4,4°) **Amylalkohols** (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) $C_{13}H_{18}O_2 = C_8H_7O_2.C_5H_{11}$. $Kp_{722,7}$: 265—266°. D^{20}_4: 0,982. n_D: 1,4872 bei 21°. $[\alpha]_D$: +3,84 bei 22° (Guye, Chavanne, *Bl.* [3] **15**, 292).

__Phenyläthylester__ $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH_2.CO.O.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation des Phenyläthylalkohols (S. 649) mit CrO_3 (v. Soden, Rojahn, *B.* **33**, 1722). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 28°. Kp: ca. 330° (geringe Zersetzung). Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

__Activer Bisphenacetylglycerinsäuremethylester__ $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_5.CH_2.CO_2.CH_2.CH(O.CO.CH_2.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Aus activem Glycerinsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 270) und Phenylessigsäurechlorid (s. u.) (Frankland, Macgregor, *Soc.* **69**, 111). — Flüssig. Kp_{17}: 266—270°. $D^{14,2}_4$: 1,1975. D^{80}_4: 1,1404. $[\alpha]_D$: —16,06 bei 14,5°.

__Monophenacetylweinsäurediäthylester__ $C_{16}H_{20}O_7 = C_2H_5.O_2C.CH(OH).CH(O.CO.CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man fügt 15 g Phenylessigsäurechlorid (s. u.) tropfenweise zu 75 g auf dem Wasserbade erhitztem Weinsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 396). Von nebenbei entstehendem Bisphenacetylderivat (s. u.) trennt man durch Behandlung mit Petroleumäther, in welchem das letztere schwerer löslich ist (Mc Crae, Patterson, *Soc.* **77**, 1103). — Dickes Oel. D^{36}_4: 1,1721. $[\alpha]_D^{6,5}$: +31,69°, $[\alpha]_D^{21,5}$: +30,26°, $[\alpha]_D^{99,5}$: +24,02°.

*__Bisphenacetylweinsäurediäthylester__ $C_{24}H_{26}O_8 = C_2H_5.O_2C.CH(O.CO.CH_2.C_6H_5).CH(O.CO.CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1310, Z. 6 v. u.*). *B.* Man setzt allmählich 16,5 g Weinsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 396) zu 46 g auf 120° erhitztem Phenylessigsäurechlorid (s. u.), erhitzt bis zum Aufhören der HCl-Entwickelung weiter und dann noch 20 Minuten auf 140° (Mc C., P., *Soc.* **77**, 1101). — D^{15}_4: 1,1793. $[\alpha]_D^{12,5}$: +19,28°, $[\alpha]_D^{20,2}$: +17,91°, $[\alpha]_D^{99,5}$: +9,03°. Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: Freundler, *A. ch.* [7] **4**, 246.

*__Dipropylester__ $C_{26}H_{30}O_8 = C_{20}H_{16}O_8(C_3H_7)_2$ (*S. 1310*). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] **4**, 246.

*__Anhydrid__ $C_{20}H_{16}O_7 = \begin{matrix} C_8H_7O_2.CH.CO \\ \vert \\ C_8H_7O_2.CH.CO \end{matrix}\!\!>O$ (*S. 1310*). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] **4**, 246.

*__Phenylessigsäurechlorid__ $C_8H_7OCl = C_6H_5.CH_2.COCl$ (*S. 1311*). Zur Darstellung vgl.: Vanino, Ohrde, *B.* **29**, 1727 Anm.; Metzner, *A.* **298**, 375. — Kp_{23}: 104—105° (Schott, *B.* **29**, 1986). Kp_{250}: 170° (i. D.). D^4_4: 1,1856. D^{15}_{15}: 1,1753. D^{25}_{25}: 1,1674. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,09 bei 15,8° (Perkin, *Soc.* **69**, 1244).

__Verbindung__ $C_{12}H_{10}O_3$. *B.* Entsteht neben Phenacetyl- und Diphenacetyl-Malonsäureester aus je 100 g Phenylessigsäurechlorid (s. o.) mit 114 g Malonsäureester, 15 g Natrium und 1000 g Aether (Schott, *B.* **29**, 1985). Man verjagt den Aether und entfernt überschüssigen Malonsäureester durch Destillation im Vacuum. Bei längerem Stehen des Rückstandes scheidet sich die Verbindung $C_{12}H_{10}O_3$ aus. — Prismen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 114—117°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief grün gefärbt. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe, und daraus durch Salzsäure fällbar.

__Phenacetylperoxyd__ $C_{16}H_{14}O_4 = (C_6H_5.CH_2.CO)_2O_2$. *B.* Entsteht aus Phenylessigsäurechlorid (s. o.) und Natriumperoxydhydratlösung unter Kühlung (Vanino, Thiele, *B.* **29**, 1727). — Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 41°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

*__Phenylacetamid, Phenacetamid__ $C_8H_9ON = C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1311*). *B.* Bei der Behandlung von Benzylcyanid (S. 814), gelöst in verdünntem Alkohol, mit Na_2O_2, unter jeweiligem Zusatz von Essigsäure (Deinert, *J. pr.* [2] **52**, 432). Durch Eintragen von Pseudophenylessigsäureamid (S. 832) in conc. Schwefelsäure, neben einem öligen (Haupt-) Product (Braren, Buchner, *B.* **34**, 985). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 262° (corr.) unter 250 mm. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,87 bei 78,5° (Perkin, *Soc.* **69**, 1217). Durch Einwirkung von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Stickstoffoxydul und 2,4-Dinitro-α-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1319) (Taverne, *R.* **17**, 193).

Methylamid $C_9H_{11}ON = C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus dem Phenylacetiminomethyläther (S. 815) durch Einwirkung von CH_3J (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **23**, 143). Aus Phenylessigsäurechlorid (S. 813) und Methylamin in Gegenwart von Kalilauge (T., *R.* **16**, 34). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 58°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Liefert mit conc. Salpetersäure die p-Nitroverbindung (S. 817). Durch Einwirkung von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Stickstoffoxydul, Methylnitrat und 2,4-Dinitro-α-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1319) (T., *R.* **17**, 194).

Dimethylamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.CH_2.CO.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylessigsäurechlorid (S. 813) und Dimethylamin in Gegenwart von Kalilauge (T., *R.* **16**, 37). — Krystalle. Schmelzp.: 43,5°. Kp_{10}: 155°. Löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Wasser. Wird durch conc. Salpetersäure in die p-Nitroverbindung (S. 818) verwandelt. Durch Einwirkung von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Dimethylnitramin und 2,4-Dinitro-α-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1319) (T., *R.* **17**, 194).

Aethylamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.CH_2.CO.NH.C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylamid (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **23**, 144). — Schmelzp.: 73—74°.

o-Toluid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 159° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 174). Schwer löslich in Aether, CS_2 und Ligroïn.

a-Phenyl-b-Phenacetylharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.CO.CH_2.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des entsprechenden Thioharnstoffes (s. u.) mit $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **69**, 866). Aus Phenylacetiminomethyläther (S. 815), Phenylisocyanat und Salzsäure (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 370). — Nadeln. Schmelzp.. 166° (W., S.); 168—169° (corr.) (D.). Sehr leicht löslich in Chloroform.

a-Tolyl-b-Phenacetylharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_7H_7.NH.CO.NH.CO.CH_2.C_6H_5$. a) ***o-Tolylderivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 161,5—162° (corr.) (D.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

b) ***p-Tolylderivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 189—189,5° (corr.) (D.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

a-Phenyl-b-Phenacetylthioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen einer Benzollösung von Phenylessigsäurerhodanid (dargestellt aus dem Chlorid und Bleirhodanid in Gegenwart von Benzol) mit einer alkoholischen Anilinlösung (DIXON, *Soc.* **69**, 866). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 109—110° (corr.). Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

a-Tolyl-b-Phenacetylthioharnstoff $C_{16}H_{16}ON_2S = C_7H_7.NH.CS.NH.CO.CH_2.C_6H_5$. a) ***o-Tolylderivat.*** Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 149—150° (corr.) (D.).

b) ***p-Tolylderivat.*** Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150—151° (corr.) (D.).

aa-Phenylbenzyl-b-Phenacetylthioharnstoff $C_{22}H_{20}ON_2S = C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).CS.NH.CO.CH_2.C_6H_5$. Mikroskopische Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 127,5—128,5° (corr.) (D., *Soc.* **69**. 868). Sehr leicht löslich in Chloroform.

Phenäthenylaminothiophenol $C_6H_4<{N \atop S}>C.CH_2.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1310, Z. 20 v. u.*

*α-Toluylsäureamid und Aldehyde (*S. 1312*). ***Methylendiphenyldiacetamid** $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2CH_2$ (*S. 1312*). *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid (s. u.) und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Methylal (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 546). — Schmelzp.: 208°.

***Phenacetursäure** $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1312—1313*). Wärmewerth für const. Druck: 1165,2 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **53**, 355). Liefert bei der Condensation mit Benzaldehyd das Lactimid der α-Phenacetaminozimmtsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1420) (ERLENMEYER jun., *B.* **31**, 2239).

***p-Aminophenacetursäure** $C_{10}H_{12}O_3N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1313*). Monokline Säulen (MÜGGE, *C.* **1899** II, 245).

S. 1313, Z. 24 v. u. statt: „$C_{16}H_{20}O_4N_2$" lies: „$C_{19}H_{20}O_4N_2$" und statt: „$(CH_3.C_6H_4 \ldots)$" lies: „$(C_6H_5.CH_2 \ldots)$".

Formylphenacetylanthranilsäure $C_6H_5.CH_2.CO.N(CHO).C_6H_4.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1254.*

***Benzylcyanid** $C_8H_7N = C_6H_5.CH_2.CN$ (*S. 1313—1314*). *V.* Findet sich im ätherischen Oele der Kapuzinerkresse und Gartenkresse nur dann an Stelle von Benzylsenföl, wenn bei der Bereitung des Oeles ungenügend zerkleinertes Kraut mit Wasser destillirt ist (GADAMER, *B.* **32**, 2337; *Ar.* **237**, 114). — *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Mandelsäurenitril mit N_2H_4 (PURGOTTI, *G.* **25** I, 120). — Schmelzp.: —24,6° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Mol. Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218.

Kp: 233,5° (i. D.). D^4_4: 1,0296. D^{15}_{15}: 1,0214. D^{25}_{25}: 1,0154. Magnet. Drehungsvermögen: 12,47 bei 15,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 786. Beim Behandeln mit NO + Natriumäthylat entsteht Diisonitraminbenzylcyanid (S. 822) (W. TRAUBE, *A.* **300**, 127). Liefert mit Na_2O_2 + verdünntem Alkohol Phenylacetamid (S. 813). Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht Bisbenzylcyanid (s. Spl. zu Bd. II, S. 1716) (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 114). Mit Ameisensäureester und Natrium entsteht Oxymethylenbenzylcyanid. Mit Methylal und Chlorwasserstoffgas entsteht Methylendiphenyldiacetamid (S. 814). Condensation mit Fumarsäureester: HENZE, *B.* **33**, 966. Benzylcyanid reagirt mit Säureestern und Natriumäthylat unter Bildung von Ketonitrilen, z. B.: $C_6H_5.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2.CN = C_2H_5.OH + C_6H_5.CO.CH(CN).C_6H_5$; die Ester der halogen- oder nitrosubstituirten Benzoësäuren reagiren gar nicht oder normal (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 305). Liefert beim Erhitzen mit Salicylaldehyd auf 240° Phenylcumarin (W., WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 194). Phenyl-Phenylacetamidin (*S. 1314, Z. 3—4 v. o.*) entsteht auch aus Benzylcyanid, Anilin und Natrium + Benzol. Durch Condensation mit Nitrosodimethylanilin in Gegenwart von alkoholischem Alkali entsteht 4-Dimethylaminophenyl-μ-Cyanazomethin-Phenyl, bei längerer Einwirkung eine Verbindung $C_{14}H_{14}ON_2$ (s. u.) (EHRLICH, SACHS, *B.* **32**, 2344; vgl. D.R.P. 109486; *C.* **1900** II, 407). — Benzylcyanidkupferchlorür $(C_6H_5.CH_2.CN)_4Cu_2Cl_2$. Weisse Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 787).

Verbindung $C_{14}H_{14}ON_2$. *B.* Bei längerer Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid in alkoholischer Lösung (E., S., *B.* **32**, 2344). — Schmelzp.: 228°. Löslich in Toluol, sonst sehr wenig löslich; leicht löslich in Säuren. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 238°.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{matrix} CN(C_6H_5).CH.CO.CH.C(C_6H_5)(CN) \\ \quad\quad\quad\;\, CH_2 \quad\quad\quad\quad CO \end{matrix} > O$ (?). *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Benzylcyanid und je 1 Mol.-Gew. Fumarsäureester und Natriumäthylat in Alkohol (HENZE, *B.* **33**, 966). — Derbe Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 204—205°. Leicht löslich, ausser in Aether und Petroleumäther. Löst sich in Natronlauge zu einer Säure, deren Mononatriumsalz Nädelchen oder Tafeln bildet, während das in Wasser sehr leicht lösliche Dinatriumsalz aus Alkohol in büschelförmigen Nadeln krystallisirt. Der Methylester dieser Säure scheidet sich aus Methylalkohol + Aether in Täfelchen vom Schmelzpunkt: 156° ab. Das Oxim des Esters krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die sich bei 170° bräunen und bei 179—180° unter Zersetzung schmelzen.

Phenacetiminomethyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5.CH_2.C(:NH).O.CH_3$. Angenehm riechendes Oel. Kp_{20}: 114,5—115° (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 76).

***Phenacetiminoäthyläther** $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.CH_2.C(:NH).O.C_2H_5$ (*S. 1314, Z. 28 v. o.*). Kp_{10}: 105—106° (HESSLER, *Am.* **22**, 197). Kp_{15}: 116° (WH., W., M., *Am.* **20**, 76). Liefert mit Hydrazin Diphenylacethydrazidin (Hptw. Bd. IV, S. 1289) und Dibenzyldihydrotetrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1290) (PINNER, GÖBEL, *B.* **30**, 1886; *A.* **298**, 19).

Benzoylthiocarbamidsäure-Derivat des Phenacetiminomethyläthers $C_{17}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5.CH_2.C(O.CH_3):N.CS.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Phenacetiminomethyläther (s. o.) und Benzoylrhodanid (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 376). — Nadeln. Schmelzp.: 116—117°.

Benzoylthiocarbamidsäure-Derivat des Phenacetiminoäthyläthers $C_{18}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5.CH_2.C(O.C_2H_5):N.CS.NH.CO.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 140—141° (WH., S.).

N-Benzoylderivat des Phenacetiminoäthyläthers $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5.CH_2.C(O.C_2H_5):N.CO.C_6H_5$. Oel. Kp_{13}: 215—216°. Zersetzt sich unter Bildung von Benzamid und Phenylessigsäureäthylester (S. 813) (WH., WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 76).

Bisphenacetyl-Hydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzyldihydrotetrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1290) mit Salzsäure (PINNER, GÖBEL, *B.* **30**, 1889; *A.* **298**, 24). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 231°.

Diphenylacetdihydrazidin $C_6H_5.CH_2.C(NH_2):N.N:C(NH_2).CH_2.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. VI, S. 1289.*

Phenylessighydroxamsäure $C_8H_9O_2N = C_6H_5.CH_2.C(OH):NOH$. *B.* Aus Phenylessigsäureester (S. 813) durch NH_4OCl und CH_3ONa (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 201). — Nadeln oder Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 121°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether. — $C_8H_9O_3N.Cu$. Grüner Niederschlag. Leicht löslich in Mineralsäuren und Eisessig, unlöslich in verdünnter Essigsäure.

Acetyl-Phenylessighydroxamsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5.CH_2.C(OH)(:NO.CO.CH_3)$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 121°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether (TH., P., *A.* **309**, 202). — $K.C_{10}H_{10}O_3N$. Weisse, sehr leicht lösliche Nadeln. Liefert beim Kochen mit Alkalien s-Dibenzylharnstoff.

Phenäthenylamidoximfumarsäureäthylesteresoanhydrid $C_{14}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5.CH_2.C\left<\begin{matrix}N \quad O.C.CO_2.C_2H_5 \\ NH.CO.CH\end{matrix}\right.$ oder $C_6H_5.CH_2.C\left<\begin{matrix}N.O.C:CH.CO_2.C_2H_5 \\ NH.CO\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Phenyläthenylamidoxim und Chlorfumarsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat (WOLF, *B.* **31**, 2112). — Schmelzp.: 158°.

2-Chlorphenylessigsäure $C_8H_7O_2Cl = (Cl)^2C_6H_4(CH_2.CO_2H)^1$. *B.* Aus ihrem Amid (s. u.) durch salpetrige Säure (MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 556). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 95°. — $NH_4.C_8H_6O_2Cl$. Krystallinisches Pulver. — $Ag.C_8H_6O_2Cl$.

Methylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl.CH_2.CO_2.CH_3$. Oel. Kp_{28}: 125—128° (M., *J. pr.* [2] **62**, 560).

Aethylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{23}: 134° (M.).

Amid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus o-Chlorbenzylcyanid (s. u.) durch kalte, conc. Schwefelsäure (M., *J. pr.* [6] **62**, 556). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Anilid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 138,5° (M., *J. pr.* [2] **62**, 558). — Unlöslich in Wasser.

Toluid $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl.CO.NH.C_7H_7$. a) ***o-Toluid.*** Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 174° (M., *J. pr.* [2] **62**, 559).

b) ***p-Toluid.*** Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 169,5° (M.).

Nitril, o-Chlorbenzylcyanid $C_8H_6NCl = C_6H_4Cl.CH_2.CN$. *B.* Aus o-Chlorbenzylchlorid und KCN in siedendem, verdünntem Alkohol (M., *J. pr.* [2] **62**, 554). — Schwach riechendes Oel. Kp: 240—242°.

***4-Chlorphenylessigsäure** $C_8H_7O_2Cl = (Cl)^4C_6H_4(CH_2.CO_2H)^1$ (*S. 1315*). *B.* Aus ihrem Nitril (s. u.) durch conc., siedende Kalilauge; Reinigung durch mehrfache Umwandlung in Alkalisalze (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 195). — Schmelzp.: 105°. Riecht schwach nach Phenylessigsäure. Der Methylester ist flüssig.

Aethylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 32°. Kp: 260° (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 196). Einwirkung von Natrium und von Natriumäthylat: MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 565.

Anilid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 164,5° (M., *J. pr.* [2] **62**, 562).

Toluid $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl.CH_2.CO.NH.C_7H_7$. a) ***o-Toluid.*** Krystalle aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 179° (M., *J. pr.* [2] **62**, 562).

b) ***p-Toluid.*** Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 189,5° (M., *J. pr.* [2] **62**, 562).

***Nitril, p-Chlorbenzylcyanid** $C_8H_6NCl = C_6H_4Cl.CH_2.CN$ (*S. 1315*). *Darst.* Aus dem p-Chlorbenzylchlorid durch KCN in siedendem Alkohol (WALTER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 184). — Prismatische Nadeln (unter +10°). Kp: 265—267°. Condensirt sich leicht durch Spuren von Natriumäthylat oder Natronlauge mit aromatischen Aldehyden.

Phenylchloressigsäure** $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5.CHCl.CO_2H$ (*S. 1315—1316*). a) ****Inactive Säure (*S. 1315, Z. 4 v. u.*). *B.* Aus Phenylaminoessigsäure (S. 819) durch Einwirkung von $NaNO_2$ in conc. Salzsäure (JOCHEM, *H.* **31**, 119).

S. 1316, Z. 18 v. o. statt: „$C_{14}H_{12}ClO$" lies: „$C_{14}H_{12}ClNO$".

b) ***Rechtsdrehende Säure.*** *B.* Das Chlorid entsteht bei vorsichtigem Erhitzen bis auf 160° von 18 g l-Mandelsäure mit 45 g PCl_5 (WALDEN, *B.* **28**, 1295). Man zersetzt es durch Wasser. — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 56—58°. Für die Lösung in Benzol ist bei c = 3,33 $[\alpha]_D$: +132,13° (W., *Ph. Ch.* **17**, 714).

Methylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5.CHCl.CO_2.CH_3$. *B.* Aus der freien Säure, Methylalkohol und HCl-Gas (W., *Ж.* **30**, 533; *C.* **1898** II, 918). Aus l-Mandelsäureester und PCl_5 in $CHCl_3$ oder Toluol (W.). Aus rechtsdrehendem Phenylchloressigsäurechlorid (s. u.) und Alkohol (W.). — Kp_{40}: 178°. $D^{20}{}_4$: 1,1882. $[\alpha]_D$: +25,67°.

Aethylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_8H_6ClO_2.C_2H_5$. Kp_{45}: 162° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,1594. $[\alpha]_D$: 25,19°. Für die Lösung in CS_2 ist $[\alpha]_D$: +26,39° (W.). $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, *C. r.* **124**, 196.

Propylester $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_8H_6ClO_2.C_3H_7$. Kp_{60}: 180°. $D^{20}{}_4$: 1,1278. $[\alpha]_D$: 23,94° (W.).

Chlorid $C_8H_6OCl_2 = C_6H_5.CHCl.CO.Cl$. Kp_{23}: 120° (i. D.). Für die Lösung in CS_2 ist $[\alpha]_D$: +158,33° (W., *Ph. Ch.* **17**, 714).

Brom-Phenylessigsäure, Brom-α-Toluylsäure** $C_8H_7O_2Br$ (*S. 1316—1317*). d) ****Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ (*S. 1317*). α) ****Inactive Säure*** (*S. 1317, Z. 7 v. o.*). *B.* Durch allmähliches Eintragen des Bromids (S. 817) in Wasser

(HELL, WEINZWEIG, *B.* **28**, 2447). — Beim Erhitzen des Aethylesters mit Silber entstehen α- und β-Diphenylbernsteinsäurediäthylester.

*Aethylester $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5.CHBr.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1317*). Kp_{25}: 175°. $D^{20}{}_4$: 1,4153 (H. W.).

Bromid $C_8H_6OBr_2 = C_6H_5.CHBr.COBr$. *B.* Man übergiesst in einer Retorte 2 At.-Gew. rothen Phosphor mit 10 At.-Gew. Brom, entfernt die Luft durch CO_2 und trägt 1 Mol.-Gew. Mandelsäure (Hptw. Bd. II, S. 1550) (nicht über 15 g) ein (H., W.).

β) ***Rechtsdrehende Säure.*** *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen auf 100° von 20 g l-Mandelsäure (Hptw. Bd. III, S. 1550) mit 130 g PBr_5 (WALDEN, *B.* **28**, 1296). — Krystalle aus CS_2. Schmelzp.: 76—78°. $[\alpha]_D$: +45,4° (in Benzol; c = 8). Zeigt Autoracemisirung; $[\alpha]_D$ sank in 3 Jahren von +45,4° auf 0° (W., *B.* **31**, 1420).

Methylester $C_9H_9O_2Br = C_6H_5.CHBr.CO_2.CH_3$. Zeigt Autoracemisirung; $[\alpha]_D$ sank in 3 Jahren von +29,82° auf 0° (W., *B.* **31**, 1420).

Aethylester $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5.CHBr.CO_2.C_2H_5$. Kp_{30}: 164° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,3893. $[\alpha]_D$: +16,56° (W., *Ph. Ch.* **17**, 717). Reizt die Schleimhäute heftig.

Propylester $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5.CHBr.CO_2.C_3H_7$. Kp_{20}: 165° (i. D.). Bei l = 1 dcm ist α_D: +7,4° (W., *Ж.* **30**, 538; *C.* **1898** II, 918).

Isobutylester $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_5.CHBr.CO_2.C_4H_9$. *B.* Aus 15 g l-Mandelsäure-isobutylester, gelöst in 40 g Chloroform, und 35 g PBr_5 (W.). — Kp_{19}: 167—168° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,2892. $[\alpha]_D$: +9,77°. Zeigt Autoracemisirung; $[\alpha]_D$ sank in 3 Jahren von +9,77° auf +4,66° (W., *B.* **31**, 1420).

Bromid $C_8H_6OBr_2 = C_6H_5.CHBr.COBr$. Kp_{24}: 145—147° (i. D.). $D^{20}{}_4$: 1,8527. $[\alpha]_D$: +44,53° (W.).

***p-Cyanphenylessigsäure-Amid** $CN.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1317*); *s. auch Angaben über die gleiche Verbindung im Hptw. Bd. II, S. 1844, Z. 17—20 v. o.*

Nitro-Phenylessigsäure, Nitro-α-Toluylsäure** $C_8H_7O_4N = NO_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ (*S. 1317—1319*). a) ***o-Säure (*S. 1317—1318*). *B.* Beim Erwärmen von o-Nitrophenylbrenztraubensäure (Spl. zu Bd. II, S. 1642) mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (REISSERT, *B.* **30**, 1041). — *Darst.* Man giesst so lange H_2O_2-Lösung zur Lösung von o-Nitrophenylbrenztraubensäure in der 20-fachen Menge verdünnter Natronlauge, bis Entfärbung eingetreten ist (Ausbeute: 92% der Theorie) (R.).

Aethylester $C_{10}H_{11}O_4N = NO_2.C_6H_4.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Spiesse aus wenig 95%igem Alkohol. Schmelzp.: 69°. Leicht löslich (R., SCHERK, *B.* **31**, 395).

Die im Hptw. Bd. II, S. 1318, Z. 1—2 v. o. als Amid der o-Nitrophenylessigsäure aufgeführte Verbindung ist das Amid der m-Säure und daher sub b) zu registriren.

Anilid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* o-Nitrophenylessigsäure wird durch PCl_5 in das Chlorid übergeführt und dieses in Aether mit Anilin umgesetzt (KÖNIG, R., *B.* **32**, 792). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 158—159°. Schwer löslich in Aether, Benzol und kaltem Alkohol, sehr leicht in Aceton, fast unlöslich in Wasser. Liefert bei der Reduction mit $SnCl_2$ + HCl viel Oxindol (S. 818), neben o-Aminophenylacetanilid (S. 818).

S. 1318, Z. 13 v. o. statt: „84° (H.)" lies: „84° (S.)".

***o-Dinitrocyandibenzyl** $C_{15}H_{11}O_4N_3 = O_2N.C_6H_4.CH_2.CH(CN).C_6H_4.NO_2$ (*S. 1318*). *Darst.* Man löst 10,7 g KCN in 260 ccm siedendem Methylalkohol, fügt 26 g o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) hinzu und lässt 3/4 Stunden kochen; dann destillirt man den Alkohol möglichst rasch ab, löst aus dem Kolbeninhalt das NaCl durch heisses Wasser heraus und krystallisirt das zurückbleibende braune, bald erstarrende Product aus 20 ccm Eisessig + 5 ccm Alkohol um (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3018). — Schmelzp.: 110,5°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium beim Erhitzen auf 100° in Chinindolin (Hptw. Bd. IV, S. 1037) übergeführt. Lässt sich von HBr zu αβ-Bis-o-nitrophenylpropionsäure (S. 870) verseifen.

b) ***m-Säure*** (*S. 1318*). ***Amid** $C_8H_8O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1318, Z. 1—2 v. o., woselbst die Verbindung irrthümlich als Amid der o-Säure registrirt ist.*

c) ***p-Säure*** (*S. 1318—1319*). ***Amid** $C_8H_8O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1319*). *B.* Aus Phenylacetamid (1 g) (S. 813) durch allmählichen Zusatz zu reiner, durch Eiswasser abgekühlter Salpetersäure (5 g) (TAVERNE, *R.* **16**, 254).

Methylamid $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus Phenylessigsäure-methylamid (S. 814) durch conc. Salpetersäure (T., *R.* **16**, 35). — Krystalle aus Aceton oder Chloroform. Schmelzp.: 156—157°. Löslich in Alkohol und Wasser, leicht in Aether.

Dimethylamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylessigsäuredimethylamid (S. 814) durch conc. Salpetersäure (T., *R.* **16**, 38). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 90—91°.

*Nitril, p-Nitrobenzylcyanid $C_8H_6O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.CN$ (*S. 1319*). *Darst.* Durch Eintragen von 117 g Benzylcyanid (S. 814) in 700 g gut gekühlte Salpetersäure der D: 1,52. Die Lösung wird nach mehrstündigem Stehen auf Eis gegossen und das ausgeschiedene Product zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: ca. 100 g (Pschorr, Wolfes, Buckow, *B.* **33**, 170).

S. 1319, Z. 24 v. o. statt: „$CH_3.CO.CH[C_6H_3(NO_2)_2].CO_2.C_2H_2$“ *lies:* „$CH_3.CO.CH[C_6H_3(NO_2)_2].CO_2.C_2H_5$“.

Trinitrophenylessigsäure $C_8H_5O_8N_3 = C_6H_2(NO_2)_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von Trinitrophenylmalonsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 1840) mit verdünnter Schwefelsäure (Jackson, Phinney, *B.* **28**, 3067; *Am.* **21**, 430). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 161°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in 2,4,6-Trinitrotoluol (S. 56) und CO_2.

2-Nitrophenyl-α-Isonitrosoessigsäure $NO_2.C_6H_4.C(:N.OH).CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1600: o-Nitrobenzylameisensäureoxim.*

4-Chlor-2,6-Dinitrophenylessigsäure $C_8H_5O_6N_2Cl = Cl^4.C_6H_2(NO_2)_2^{2,6}(CH_2.CO_2H)^1$. *B.* Aus 4-Chlorphenylessigsäure (S. 816) durch siedende, wasserfreie Salpetersäure (Mehner, *J. pr.* [2] **62**, 563). — Schwach gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 167°.

3,5-Dichlor-2,6-Dinitrophenylessigsäure $C_8H_4O_6N_2Cl_2 = C_6HCl_2(NO_2)_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen von 5 g 3,5-Dichlor-2,6-Dinitrophenylmalonsäurediäthylester (Spl. zu Bd. II, S. 1841) mit 500 ccm Schwefelsäure (D: 1,44) (Jackson, Lamar, *Am.* **18**, 679). — Schmelzp.: 140°. Nadeln aus schwefelsäurehaltigem Wasser. Unlöslich in kaltem Wasser, CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit Alkohol entsteht der entsprechende Aethylester. — Na.Ā. Krystallinisch.

Aethylester $C_{10}H_8O_6N_2Cl_2 = C_8H_3Cl_2N_2O_6.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 67—68° (J., L.). Sehr leicht löslich in Aether und Aceton.

*Amino-Phenylessigsäure, Amino-α-Toluylsäure $C_8H_9O_2N$ (*S. 1320—1326*). a) ***2-Amino-α-Toluylsäure*** $NH_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ (*S. 1320—1322*). o-Aminophenylacetanilid $C_{14}H_{14}ON_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von o-Nitrophenylessigsäure-Anilid (S. 817) mit $SnCl_2$ + HCl, neben viel Oxindol (s. u.) (König, Reissert, *B.* **32**, 793). — Krystalle aus Alkohol + Benzol. Schmelzp.: 132°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

*Oxindol, Indolinon (Pr-2) $C_8H_7ON = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{NH}{>}CO$ (*S. 1320*). *B.* Durch Reduction von o-Nitrophenylessigsäure-Anilid (S. 817) mit $SnCl_2$ + HCl (neben etwas o-Aminophenylacetanilid, s. o.) (K., R., *B.* **32**, 793). — *Darst.* Aus ab-Acetylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 663—664) und Kalk bei 200—220° (Brunner, *M.* **18**, 531). — Molekulare Verbrennungswärme: 950,45 Cal. (const. Volumen) (Berthelot, André, *C. r.* **128**, 970). — $Na.C_8H_6ON$. Aus Oxindol in Benzol und Natriumamalgam (Wheeler, *Am.* **23**, 465).

*N-Methyloxindol $C_9H_9ON = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{N(CH_3)}{>}CO$ (*S. 1320*). *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 1-methylindolsulfonsaurem Natrium (Hptw. Bd. IV, S. 219) mit überschüssiger Salzsäure (Hinsberg, Rosenzweig, *B.* **27**, 3257). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

N-Aethyloxindol $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{N(C_2H_5)}{>}CO$ (identisch mit dem Aethyläther, Hptw. Bd. II, S. 1320, Z. 13 v. u.?). *B.* Bei der Reduction von N-Aethyldibromoxindol (S. 819) mit Zinkstaub + conc. Salzsäure in Gegenwart von Alkohol (Michaelis, Robisch, *B.* **30**, 2814). — Strahlenförmig angeordnete Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 97—98°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Aus der wässerigen Lösung fällt Bromwasser einen krystallinischen bromhaltigen Niederschlag vom Schmelzp.: 151°. Giebt durch Oxydation Aethylpseudoisatin (Hptw. Bd. II, S. 1603).

N-Propyloxindol $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{N(C_3H_7)}{>}CO$. Krystalle. Schmelzp.: 68—69°. Leicht löslich (M., R., *B.* **30**, 2817). — Der aus der wässerigen Lösung durch Bromwasser gefällte Körper schmilzt, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei 125°.

N-Aethyl-3,3-Dichloroxindol $C_{10}H_9ONCl_2 = C_6H_4{<}{}^{CCl_2}_{N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Bei der Einwirkung von unterchlorigsaurem Natrium auf in verdünnter Natronlauge gelöste 1-Aethylindolcarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 235) (M., R., *B.* **30**, 2812). — Gelbliche Prismen oder

Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

N-Propyl-3,3-Dichloroxindol $C_{11}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4<{CCl_2 \atop N(C_3H_7)}>CO$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 67° (M., R., *B.* **30**, 2816).

N-Aethyl-3,3-Dibromoxindol $C_{10}H_9ONBr_2 = C_6H_4<{CBr_2 \atop N(C_2H_5)}>CO$. *B.* Bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf in verdünnter Natronlauge gelöste 1-Aethylindolcarbonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 235) (M., R., *B.* **30**, 2813). — Gelbe Prismen. Schmelzpunkt: 95—96°.

N-Propyl-3,3-Dibromoxindol $C_{11}H_{11}ONBr_2 = C_6H_4<{CBr_2 \atop N(C_3H_7)}>CO$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 97° (M., R., *B.* **30**, 2816).

b) ****3-Amino-α-Toluylsäure*** (*S. 1322*) — $C_8H_9O_2N.HCl$. Krystallpulver aus absolutem Alkohol + Aether (Salkowski, *B.* **28**, 1919).

Aethylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_8H_8NO_2.C_2H_5$. *B.* Analog dem 4-Amino-α-Toluylsäureester (s. u.) (S., *B.* **28**, 1920). — Oel. — $C_{10}H_{13}O_2N.HCl$. Nadeln aus absolutem Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkohol.

S. 1322, Z. 10 v. o. statt: „$C_8H_8N_2O_2$“ lies: „$C_8H_8N_2$“.

c) ****4-Amino-α-Toluylsäure*** (*S. 1322*) — $C_8H_9O_2N.HCl$. 100 Thle. Alkohol von 94% lösen bei 17,5° 3,03 Thle. (S., *B.* **28**, 1918).

Aethylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_8H_8NO_2.C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Umkrystallisiren von salzsaurer 4-Amino-α-Toluylsäure aus siedendem Alkohol (S., *B.* **28**, 1917). — Krystallinisch. Schmelzp.: 49,5°. — $C_{10}H_{13}O_2N.HCl$. Blättchen aus Alkohol. Löslich in 9,73 Thln. Alkohol von 94% bei 17—18°. — $C_{10}H_{13}O_2N.HBr$. — $C_{10}H_{13}O_2N.HJ$.

Propylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_8H_8NO_2.C_3H_7$. *B.* Analog dem Aethylester (S.). — Oel. — $C_{11}H_{15}O_2N.HCl$. Schüppchen.

Isoamylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_8H_8NO_2.C_5H_{11}$. Oel (S.). — $C_{13}H_{19}O_2N.HCl$. Feine Nadeln aus Fuselöl.

***Nitril, p-Aminobenzylcyanid** $C_8H_8N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CN$ (*S. 1322*). *Darst.*: Pschorr, Wolfes, Buckow, *B.* **33**, 171.

d) ****Phenyl-Aminoäthylsäure, Phenyl-Aminoessigsäure, α-Amino-Phenylessigsäure*** $C_6H_5.CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1323*). Liefert als salsaures Salz mit Natrium in siedendem Amylalkohol behandelt neben viel unverändertem Material Phenyl-α-Isoamylaminoessigsäure (s. u.) und eine Säure $C_8H_{14}O_3$ (Spl. zu Bd. II, S. 1484) (Einhorn, Pfeiffer, *A.* **310**, 218).

***Nitril** $C_8H_8N_2 = C_6H_5.CH(NH_2).CN$ (*S. 1323*). *B.* Durch 2-tägiges Stehen von 10 g Mandelsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1552) mit 20 g alkoholischem Ammoniak (gesättigt) (Minovici, *B.* **29**, 2103). Man verdunstet das Product im Vacuum über H_2SO_4. — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 55°. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3 und Benzaldehyd. Mit Benzaldehyd und HCl-Gas + Aether entsteht Diphenylimidazol (Hptw. Bd. IV, S. 1028, Nr. 20). — **Chlorhydrat.** Schmelzp.: 173° unter Zersetzung.

Phenyl-α-Methylaminoacetonitril, Phenylsarkosinnitril $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5.CH(NH.CH_3).CN$. Giebt ein bei 143° schmelzendes Nitrosoderivat und ein bei 187° schmelzendes Thioamid (v. Miller, Plöchl, Kollegorsky, *B.* **31**, 2717).

Phenyl-α-Isoamylaminoessigsäure $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5.CH(NH.C_5H_{11}).CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von Phenylaminoessigsäure mit Natrium in siedendem Fuselöl; Reinigung durch die Nitrosoverbindung (s. u.), die mit rauchender Salzsäure gespalten wird (Einhorn, Pfeiffer, *A.* **310**, 220). — Mikrokrystallinisches Pulver aus Eisessig. Zersetzung bei ca. 252°. In Salzsäure und Natronlauge löslich. Wird durch trockene Destillation zu CO_2 und Benzylisoamylamin (S. 289) gespalten.

Nitrosamin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.CH[N(NO).C_5H_{11}].CO_2H$. *B.* Aus dem Rohproducte der Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Phenylaminoessigsäure durch Salzsäure und $NaNO_2$ in der Wärme (E., P., *A.* **310**, 219). — Weisse Nädelchen aus Wasser oder Benzol und Ligroïn. Schmelzp.: 109°. Giebt die Liebermann'sche Reaction.

***Phenyl-Anilinoessigsäure** $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1324*). Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 183° (Henze, *B.* **32**, 3058). Geht durch Erhitzen mit Acetanhydrid in Tetraphenyl-p-Diacipiperazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1030) über.

***Aethylester** $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1324*). *B.* Aus Anilin und Phenylbromessigsäureester (S. 817) (Bischoff, *B.* **30**, 2305). — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 85°; 89—90° (B.). Kp: 325—330° (Henze, *B.* **32**, 3056). Liefert beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ Phenyliminobisphenylessigsäure (S. 820).

***Nitril** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CN$ (*S. 1324*). *Darst.* Durch Zutropfen überschüssiger Blausäure zur eisgekühlten Lösung von Benzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 29)

in Aether (v. Miller, Plöchl, Bruhn, *B.* **31**, 2700). — Wird von Permanganat in Acetonlösung zum Anil des Benzoylcyanids (Spl. zu Bd. II, S. 1598) oxydirt (Sachs, *B.* **34**, 501). Liefert bei der Einwirkung von Benzaldehyd in Gegenwart von alkoholischer Kalilauge zwei stereoisomere Benzalverbindungen des Anilinophenylacetamids und geringe Mengen einer Oxysäure $C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).C(OH)(CO_2H).N:CH.C_6H_5$ (Spl. zu Bd. III, S. 32); das letzterer entsprechende Nitril bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischer KCN-Lösung auf Phenylanilinoacetonitril bei Gegenwart von Benzaldehyd (v. M., P., B.).

Phenyliminobisphenylessigsäure $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_5.N[CH(C_6H_5).CO_2H]_2$. *B.* Durch Schmelzen von Phenylanilinoessigsäure-Aethylester (S. 819) mit $ZnCl_2$ (Henze, *B.* **32**, 3056). Durch 2-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylbromessigsäure (S. 816 bis 817) und Phenylanilinoessigsäure (S. 819) mit Natriumacetat auf etwas über 100° (H.). — Weisses Pulver aus Alkohol oder Aether + Petroleumäther, das sich an der Luft leicht grünlich färbt und durch Anziehung von Feuchtigkeit verschmiert.

Phenyl-Chloranilinoessigsäureäthylester $C_{16}H_{16}O_2NCl = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4Cl).CO_2.C_2H_5$. a) ***o-Chlor-Verbindung.*** *B.* Aus o-Chloranilin (S. 140) und Phenylbromessigsäureester (S. 817) (Bischoff, *B.* **30**, 2761). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 53° bis 54°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

b) ***m-Chlor-Verbindung.*** Farblose Krystallwarzen aus Ligroïn. Schmelzp.: 88° bis 88,5° (B., *B.* **30**, 2762).

c) ***p-Chlor-Verbindung.*** Farblose Säulen oder vierseitige Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 87,8° (B., *B.* **30**, 2763).

Phenyl-Nitranilinoessigsäureäthylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.NO_2).CO_2.C_2H_5$. a) ***o-Nitro-Verbindung.*** *B.* Aus o-Nitroanilin (S. 142) und Phenylbromessigester (S. 817) (B., *B.* **30**, 2765). — Orangegelbe Prismen aus Aether-Ligroïn-Gemisch. Schmelzp.: 69—69,5°.

b) ***m-Nitro-Verbindung.*** Hellgelbe, rhombische Tafeln aus Aether-Ligroïn-Gemisch. Schmelzp.: 83—84° (B., *B.* **30**, 2766).

c) ***p-Nitro-Verbindung.*** Gelbe, trikline Tafeln (von pseudomonoklinem Habitus) aus Aether-Ligroïn-Gemisch. Schmelzp.: 120—120,5° (B., *B.* **30**, 2768).

Phenyl-p-Anisidinoessigsäure $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.O.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch anhaltendes Kochen des Amids (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (v. Miller, Plöchl, Scheitz, *B.* **31**, 2706). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 184° unter Zersetzung. Leicht veränderlich.

Amid $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.O.CH_3).CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf das Nitril (s. u.) (v. M., P., S., *B.* **31**, 2706). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 120°.

Nitril $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.O.CH_3).CN$. *B.* Durch Zutropfen von Blausäure zu in Aether gelöstem Benzyliden-p-Aminophenol-Methyläther (Hptw. Bd. III, S. 32) unter Eiskühlung (v. M., P., S., *B.* **31**, 2706). — Krystallwarzen aus Alkohol. Schmelzp.: 85°.

Phenyl-o-Carboxyanilinoessigsäure, Anthranilphenylessigsäure $C_{15}H_{13}O_4N = HO_2C.C_6H_4.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) mit wässerigem Alkali (Henze, *B.* **32**, 3059). — Mikrokrystallinisches Pulver aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 227° unter Zersetzung.

Aethylester $C_{17}H_{17}O_4N = HO_2C.C_6H_4.NH.CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Anthranilsäure (S. 779) mit Phenylbromessigester (S. 817) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (H., *B.* **32**, 3059). Nadeln. Schmelzp.: 175—176°.

Phenyl-Methylanilinoessigsäureäthylester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5.N(CH_3).CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 5,35 g Methylanilin (S. 145) mit 6,08 g Phenylbromessigester 4 Stunden auf 100° (Bischoff, *B.* **30**, 3176). — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 72°.

Phenyl-Aethylanilinoessigsäureäthylester $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5.N(C_2H_5).CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 6,05 g Aethylanilin (S. 153) und 6,08 g Phenylbromessigester 4 Stunden auf 100° (B., *B.* **30**, 3179). — Viereckige Tafeln. Schmelzp.: 38,9—39,5°.

*Phenyl-Toluidoessigsäuren $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5.CH(NH.C_7H_7).CO_2H$ (*S. 1324*). a) ****α-o-Toluidino-Phenylessigsäure*** (*S. 1324, Z. 15 v. u.*). Nitril $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_7H_7).CN$. *B.* Man erhitzt Mandelsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1552) und o-Toluidin in alkoholischer Lösung auf 100° (Sachs, *B.* **34**, 502). — Schmelzp.: 71°.

b) ****α-p-Toluidino-Phenylessigsäure*** (*S. 1324, Z. 11 v. u.*). *B.* Beim Erhitzen des Benzylidenderivats des Amids der Phenyltoluidoessigsäure oder der Säure $C_{23}H_{22}O_3N_2$ (aus Benzyliden-p-Toluidin und KCN) (Spl. zu Bd. III, S. 35) mit Salzsäure (v. Miller, Plöchl, *B.* **29**, 1739). — Krystalle aus alkoholhaltiger, starker Essigsäure. Schmelzp.: 178—182° unter Zersetzung.

*__Aethylester__ $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5.CH(NH.C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1324*). *B.* Aus p-Toluidin und Phenylbromessigsäureester (S. 817) (Bischoff, *B.* **30**, 2472). — Nädelchen aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn. Schmelzp.: 85—86°.

c) ***α-m-Toluidino-Phenylessigsäure.*** **Aethylester** $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5.CH(NH.C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus m-Toluidin und Phenylbromessigsäureester (S. 817) (B., *B.* **30**, 2468). — Krystallwarzen (Nädelchen) aus Ligroïn. Schmelzp.: 109°.

α-5-Nitro-o-toluidino-Phenylessigsäureäthylester $C_{17}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)^1(NO_2)^5C_6H_3[NH.CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5]^2$. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118,3° (B., *B.* **30**, 2771).

α-3-Nitro-p-toluidino-Phenylessigsäureäthylester $C_{17}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)^1(NO_2)^3C_6H_3[NH.CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5]^4$. Gelbrothe Krystallwarzen aus Aether und Ligroïn. Schmelzp.: 106° (B., *B.* **30**, 2772).

Phenyl-m-Xylidinoessigsäureäthylester $C_{18}H_{21}O_2N = (CH_3)_2^{1.3}C_6H_3[NH.CH(C_6H_5)CO_2.C_2H_5]^4$. *B.* Aus a-m-Xylidin (S. 310) und Phenylbromessigsäureester (B., *B.* **30**, 2477). — Stäbchen. Schmelzp.: 90,5°.

1-Chlor-β-naphtylaminobenzylcyanid $C_{18}H_{13}N_2Cl = (Cl)^1C_{10}H_6[NH.CH(C_6H_5).CN]^2$. *B.* Aus Benzyliden-1-Chlornaphtylamin(2) (Spl. zu Bd. III, S. 31) und HCN (Morgan, *Soc.* **77**, 1216). — Schuppen. Schmelzp.: 76—77°.

1-Brom-β-naphtylaminobenzylcyanid $C_{18}H_{13}N_2Br = (Br)^1C_{10}H_6[NH.CH(C_6H_5).CN]^2$. *B.* Aus Benzyliden-1-Bromnaphtylamin(2) (Spl. zu Bd. III, S. 31) und HCN (M., *Soc.* **77**, 1216). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 92°.

*__Phenyl-Urethanoessigsäure__ $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5).CO_2H$ (*S. 1324, Z. 6 v. u.*). *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) mit Normalkali (Lehmann, *B.* **34**, 373). — Sintert bei 115°, schmilzt bei 119—120° (corr.).

*__Aethylester__ $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1324, Z. 3 v. u.*). *B.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine siedende alkoholische Lösung des α-Cyanobenzylurethans (s. u.) (L., *B.* **34**, 373). — Schmelzp.: 55°.

Amid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von 125 ccm rauchender Salzsäure auf 5 g α-Cyanobenzylurethan (s. u.) (L., *B.* **34**, 371). — Vierseitige Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 206—207° (corr.). Sehr wenig löslich oder unlöslich, ausser in siedendem Alkohol. Geht durch Erwärmen mit Alkali in α-Phenylhydantoïn (s. u.) über.

Nitril, α-Cyanobenzylurethan $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5).CN$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von 21 g Urethan (Spl. Bd. I, S. 710), 30 g Mandelsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1552) und 45 g $ZnCl_2$ (L., *B.* **34**, 370). — Nädelchen aus Petroleumäther oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 83°. Unlöslich in kaltem Aether und kaltem Wasser, leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol.

Amidoxim $C_{11}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5).C(:NH).NH.OH$. *B.* Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das Nitril (s. o.) in Natriumalkoholatlösung (L., *B.* **34**, 374). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 137° (corr.). Leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Wasser, Aether und Benzol, unlöslich in kaltem, verdünntem Alkali. Beim Kochen mit Alkali erfolgt Lösung unter Abspaltung von Hydroxylamin. Wird von siedender Ammoniaklösung oder conc. Salzsäure nicht zersetzt. Reducirt Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht. — **Chlorhydrat.** Nädelchen. — $C_{11}H_{15}O_3N_3.HBr$. Prismen aus 50%iger Bromwasserstoffsäure.

Acetylverbindung des Amidoxims $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_{11}H_{14}O_3N_3(CO.CH_3)$. Krystallpulver. Schmelzp.: 165° (corr.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in heissem Wasser und Petroleumäther (L., *B.* **34**, 376).

Cyansäureverbindung des Amidoxims $C_{12}H_{16}O_4N_4$. Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt: 163° (corr.) unter geringer Gasentwickelung. Schwach basisch. Unlöslich in Alkalien (L., *B.* **34**, 377). — **Chlorhydrat und Sulfat.** Nädelchen. — **Nitrat.** Würfel.

Phenylisocyanatverbindung des Amidoxims $C_{18}H_{20}O_4N_4$. *B.* Durch 1/2-stdg. Kochen des Amidoxims mit Phenylisocyanat (S. 183) in Xylol (L., *B.* **34**, 377). — Krystallxylolhaltige Nädelchen, die bei 100° zu einem weissen Pulver zerfallen und bei 183° unter Zersetzung schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Wasser Aether, Benzol und Chloroform.

*__Anhydrid der Phenyl-Ureïdoessigsäure, α-Phenylhydantoïn__ $C_9H_8O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.NH \\ CO.NH \end{matrix}{>}CO$ (*S. 1325*). *B.* Durch Erwärmen von 4 g Phenyl-Urethanoessigsäureamid (s. o.) mit 8 ccm 33%iger Kalilauge bis zur Lösung (L., *B.* **34**, 372). — Blättchen mit $1 H_2O$ aus Wasser, die bei 110° wasserfrei werden.

*__Phenyl-Benzaminoessigsäure, Phenylhippursäure__ $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1326*). *B.* Aus Phenyl-Aminoessigsäure und Benzoylchlorid in alka-

lischer Lösung bei 50° (BAYER & Co., D.R.P. 55026; *Frdl.* **II**, 529). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 175,5°. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Phenylester $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylhippursäure, Phenol und $POCl_3$ (B. & Co., D.R.P. 55027; *Frdl.* **II**, 529). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 131°.

Phenyl-o-Carboxyanilinoessigsäure $C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.CO_2H).CO_2H$ *s. S. 820.*

p-Aminooxindol $NH_2.C_6H_3<^{CH_2}_{NH}>CO$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1321.*

Anhydride von halogenirten und nitrirten o-Aminophenylessigsäuren *s. Hptw. Bd. II, S. 1321 und Spl. Bd. II, S. 818—819.*

S. 1327, Z. 26 v. u. statt: „$C_7H_7BrN_2O_4$" lies: „$C_8H_7BrN_2O_4$".

o-Hydrazinophenylessigsäure. Anhydrid $C_6H_4<^{CH_2}_{N(NH_2)}>CO$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1321 Aminooxindol sub a.*

Diisonitraminbenzylcyanid $C_8H_7O_4N_3 = C_6H_5.C(N_2O_2H)_2.CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Benzylcyanid (S. 814) durch Einwirkung von Stickoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat (W. TRAUBE, *A.* **300**, 127). — Die Salze werden schon in der Kälte durch verdünnte Säuren unter Entwickelung brauner Dämpfe und Bildung von Isonitrosobenzylcyanid zersetzt. — $Ba.C_8H_5O_4N_3$. Krystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser.

***Thio-α-Toluylsäureamid, Phenylthioacetamid** $C_8H_9NS = C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$ (*S. 1327*). Bei der Einwirkung von wässeriger Hydrazinlösung entsteht Dibenzyldihydrotetrazin (JUNGHAHN, *B.* **31**, 312).

S. 1328, Z. 26 v. o. statt: „$C_6H_5.CH_2<^{S.CH_2}_{N.CH_2}>CH_2$" lies: „$C_6H_5.CH_2.C<^{S.CH_2}_{N.CH_2}>CH_2$".

o-Chlorphenylthioacetamid $C_8H_8NClS = Cl.C_6H_4.CH_2.CS.NH_2$. *B.* Aus o-Chlorbenzylcyanid (S. 816) durch H_2S in Alkohol bei 100° (MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 555). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2) **o-Toluylsäure* $CH_3.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1329—1335*). *Darst.* Durch Erhitzen von 1,3-Naphtalindisulfonsäure (S. 102), 1,3-Dioxynaphtalin (S. 594), 1-Naphtol- bezw. 1-Naphtylamin-Sulfonsäure(3) (S. 511, 343) oder 2-Naphtol- bezw. 2-Naphtylamin-Sulfonsäure(4) (S. 531, 344) mit NaOH auf 150—300°; z. B. $C_{10}H_6(OH)_2 + 2H_2O = C_8H_8O_2 + CH_3.CO_2H$ (KALLE & Co., D.R.P. 79028; *Frdl.* **IV**, 147; FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1611). — Schmelzpunkt: 103,5—104° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221). Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 497. Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS. Condensirt sich im Gegensatz zu Benzoësäure mit tertiären, aromatischen Aminen zu Farbstoffen der Malachitgrünreihe (BAYER & Co., D.R.P. 101426; *C.* **1899 I**, 1090).

Methylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Kp: 207—208°. Verseifungsgeschwindigkeit: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 245.

***Aethylester** $C_{10}O_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1329*). Kp: 227° (i. D.). D^4_4: 1,0479. D^{15}_{15}: 1,039. D^{25}_{25}: 1,0321. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,06 bei 15,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238).

Ester des activen ($[\alpha]_D$: —4,4°) **Amylalkohols** (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) $C_{13}H_{18}O_2 = C_8H_7O_2.C_5H_{11}$. Kp: 265—268°. D^{20}_4: 0,985. n_D: 1,4984 bei 19,6°. $[\alpha]_D$: +4,55° bei 20° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 292).

Activer Di-o-toluylglycerinsäuremethylester $C_{20}H_{20}O_6 = C_7H_7.CO.O.CH_2.CH(O.CO.C_7H_7).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Glycerinsäureester (Spl. Bd. I, S. 270) und o-Toluylsäurechlorid (S. 823) (FRANKLAND, ASTON, *Soc.* **75**, 496). — Gelbliches Oel. $D^{98,5}_4$: 1,1390. $[\alpha]_D^{98,5}$: +13,19°.

Activer Di-o-toluylglycerinsäureäthylester $C_{21}H_{22}O_6 = C_7H_7.CO.O.CH_2.CH(O.CO.C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. Oel. D^{98}_4: 1,1214. $[\alpha]_D^{98}$: +13,98° (F., A., *Soc.* **75**, 497).

o-Toluyläpfelsäure $C_{12}H_{12}O_6 = CO_2H.CH(O.CO.C_7H_7).CH_2.CO_2H$. **Dimethylester** $C_{14}H_{16}O_6 = C_{12}H_{10}O_6(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (F., WHARTON, *Soc.* **75**, 342). — Kp_{12}: 214—225°. D^{23}_4: 1,1909. $[\alpha]_D^{23}$: —8,94°.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_6 = C_{12}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Aepfelsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 355) mit 2 Mol.-Gew. o-Toluylsäurechlorid (S. 823) (F., WH., *Soc.* **75**, 341). — Kp_{12}: 215—225°. D^{21}_4: 1,1391. $[\alpha]_D^{21}$: —6,25°.

Mono-o-Toluylweinsäurediäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = C_2H_5.CO_2.CH(O.C_8H_7O).CH(OH).CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 32,5°. D^{15}_4: 1,1933. $[\alpha]_D^{20}$: + 11,82°. $[\alpha]_D^{100}$: + 10,88°. $[\alpha]_D$ in Eisessig: + 4,51° bis + 4,92° (F., Mc Crae, *Soc.* **73**, 315).

Di-o-toluylweinsäure $C_{20}H_{18}O_8 = CO_2H.CH(O.C_8H_7O).CH(O.C_8H_7O).CO_2H$. **Dimethylester** $C_{22}H_{22}O_8 = C_{20}H_{16}O_8(CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 56°. Kp_8: 280°. D^{17}_4: 1,2354. $D^{54,5}_4$: 1,1950. D^{136}_4: 1,1174. $[\alpha]_D$: — 77,82° bei 12°; — 74,23° bei 54,5°; — 68,12° bei 100°; — 52,76° bei 183° (F., Wh., *Soc.* **69**, 1313).

Diäthylester $C_{24}H_{26}O_8 = C_{20}H_{16}O_8(C_2H_5)_2$. Kp_7: 280°. D^{30}_4: 1,1705. $D^{47,8}_4$: 1,1567. D^{100}_4: 1,1116. $[\alpha]_D$: — 60,37° bei 11°; — 57,96° bei 70°; — 50,37° bei 135°.

* **o-Toluylsäurechlorid** $C_8H_7OCl = CH_3.C_6H_4.COCl$ (*S. 1329, Z. 14 v. u.*). *B.* Aus o-Toluylsäure und PCl_5 in $CHCl_3$, neben o-Toluylsäureanhydrid (s. u.) (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1561). Durch Kochen von o-Toluylsäureanhydrid mit PCl_5 in PCl_3O (K., L.). — Kp_{29}: 110—111° (K., L.). Kp_{14}: 99—100° bezw. 103° (Frankland, Aston, *Soc.* **75**, 494). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 944,3 Cal. (Rivals, *A. ch.* [7] **12**, 549).

* **o-Toluylsäureanhydrid** $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3.C_6H_4.CO)_2O$ (*S. 1329*). Schmelzp.: 39°. Kp_{11}: 220—221° (Klages, Lickroth, *B.* **32**, 1561).

o-Tolylsäuresuperoxyd $C_{16}H_{14}O_4 = (CH_3.C_6H_4.CO)_2O_2$. *B.* Aus o-Tolylsäurechlorid (s. o.) und Natriumsuperoxydhydrat (Vanino, Thiele, *B.* **29**, 1727). — Prismen aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 60°. Leicht löslich in Aether und Ligroïn.

* **o-Toluylsäureamid** $C_8H_9ON = CH_3.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1329*). Schmelzp.: 142,8° (corr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290). — $Na.C_8H_8ON$ (Wheeler, *Am.* **23**, 466).

o-Tolursäure, Toluylglycin $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1335 und Spl. Bd. II, S. 824.*

* **o-Toluylsäurenitril, o-Tolunitril** $C_8H_7N = CH_3.C_6H_4.CN$ (*S. 1330*). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218. Kp: 205,2° (i. D.). D^4: 1,0061. D^{15}: 0,9975. D^{25}: 0,9912. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,98 bei 15,7° (Perkin, *Soc.* **69**, 1244). — $(CH_3.C_6H_4.CN)Cu_2Cl_2$. Weisse Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (Rabaut, *Bl.* [3] **19**, 787).

o-Tolenyliminoäthyläther $C_{10}H_{13}ON = CH_3.C_6H_4.C(:NH).O.C_2H_5$. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 543.

* **1¹-Chlortoluylsäurenitril, o-Cyanbenzylchlorid** $C_8H_6NCl = CH_2Cl.C_6H_4.CN$ (*S. 1331, Z. 11 v. u.*). Das zur Darstellung zu verwendende o-Tolunitril muss durch Schütteln mit Kalilauge völlig von o-Kresol befreit werden (Gabriel, Landsberger, *B.* **31**, 2733 Anm.). — Liefert beim Kochen mit Kupfernitratlösung Phtalid (Posner, *B.* **30**, 1695). Bei der Einwirkung von alkoholischer KSH-Lösung entstehen successive o-Cyanbenzylmercaptan (Thiophtalimidin), Dithiophtalid und eine Verbindung $C_6H_4\langle{}^{CH_2.S}_{C}\rangle$ $\langle{}^{S.CS}_{C}\rangle C_6H_4$ (G., Leupold, *B.* **31**, 2646). Alkoholische Kaliumsulfidlösung liefert o-Dicyanbenzylsulfid $(CN.C_6H_4.CH_2—)_2S$ (G., L., *B.* **31**, 2648 Anm.).

S. 1333, Z. 8 v. o. Die Worte: „mit Alkohol" sind zu streichen.

* **Nitro-o-Toluylsäure** $C_8H_7O_4N = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ (*S. 1333*). a) ****4-Nitrotoluylsäure*** $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^4(CO_2H)^2$ (*S. 1333*). **Amid** $C_8H_8O_3N_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Durch ½-stdg. Erwärmen von 4-Nitro-o-Tolunitril (s. u.) mit der 6-fachen Menge conc. Schwefelsäure (Landsberger, *B.* **31**, 2880). — Nadeln aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 173°. Sehr wenig löslich in Aether und Ligroïn, sonst leicht löslich.

Nitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von 30 ccm entrötheter, rauchender Salpetersäure, die durch eine Kältemischung gekühlt ist, zu 6 g o-Tolunitril (s. o.) (L., *B.* **31**, 2880). — Nadeln aus 95%igem Alkohol. Schmelzp.: 105°. Sublimirt schon bei 100°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und heissem Alkohol, schwerer in Aether, Eisessig und heissem Wasser, sehr wenig in Petroleumäther.

* **Chlornitrotoluylsäure** $C_8H_6O_4NCl$ (*S. 1333—1334*). d) ***1¹-Chlor-5-Nitrotoluylsäure*** $(CH_2Cl)^1C_6H_3(NO_2)^5(CO_2H)^2$. **Amid** $C_8H_7O_3N_2Cl = CH_2Cl.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen des Nitrils (S. 824) mit conc. Schwefelsäure (Gabriel, Landsberger, *B.* **31**, 2734). — Verfilzte Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 228°, nach vorhergehender Bräunung. Schmilzt auch schon beim Eintauchen in ein auf 150—160° vorgewärmtes Bad, um aber sofort wieder zu erstarren. Leicht

löslich in Aether, Aceton, Essigester, Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol und Petroleumäther, unlöslich in Wasser. Der Staub reizt heftig zu Thränen und zum Niesen. Geht bei 1/2-stdg. Erhitzen auf 110° in 5-Nitropseudophtalimidin über.

Nitril, 5-Nitro-2-Cyanbenzylchlorid $C_8H_5O_2N_2Cl = CH_2Cl.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Durch allmähliches Zufügen einer Lösung von KNO_3 in conc. Schwefelsäure zur gekühlten Lösung von o-Cyanbenzylchlorid (S. 823) in conc. Schwefelsäure (G., L., *B.* **31**, 2733). — Gelbliche Krystalle aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Riecht stechend. Verursacht auf der Haut Brennen. Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure + Eisessig auf 140—150° in 5-Nitrophtalid über.

*Amino-o-Toluylsäure $C_8H_9O_2N$ (*S. 1334—1335*). a) ***4-Aminotoluylsäure*** $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^4(CO_2H)^2$ (*S. 1334*). Nitril $C_8H_8N_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CN$. *B.* Durch Reduction von in Alkohol gelöstem 4-Nitro-o-Tolunitril (S. 823) mit Zinn + Salzsäure (Landsberger, *B.* **31**, 2881). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 88°. Schwer löslich in heissem Wasser und Petroleumäther, sonst leicht löslich. Färbt sich an der Luft gelb. — $C_8H_8N_2.HCl$. Glänzende, gelblich-weisse Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: ca. 220° nach vorhergehender partieller Zersetzung. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Braungelbe Krystalle, die sich oberhalb 240° allmählich zersetzen. — Pikrat $C_8H_8N_2.C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nädelchen. Schmelzp.: 177—179° unter Braunfärbung.

d) ***1¹-Aminotoluylsäure*** $NH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1334—1335*). *Nitril, o-Cyanbenzylamin $C_8H_8N_2 = NH_2.CH_2.C_6H_4.CN$ (*S. 1334*). *Darst.* Durch kurzes Kochen von o-Cyanbenzylphtalimid mit alkoholischer Kalilauge (Gabriel, Landsberger, *B.* **31**, 2733). — Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Geht beim 3-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 230° in Phtalimidin über. — Wasserfreies Chlorhydrat. Stäbchen aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 207° nach vorangehender Sinterung. — *Pikrat. Schmelzp.: ca. 219° nach vorangehender, theilweiser Zersetzung.

S. 1334, Z. 7 v. u. statt: „Phtalimidin" lies: „Nitrosophtalimidin".

1¹-Diäthylamino-o-Toluylsäure, Diäthylbenzylamin-o-Carbonsäure $C_{12}H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Amids (s. u.) mittels conc. Salzsäure (Einhorn, *A.* **300**, 156, 163; D.R.P. 91812; *Frdl.* **IV**, 1319). — Nadelbüschel aus Aceton. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Diäthylamin und o-Toluylsäure. Giebt mit metallischem Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung unter Entwickelung von Diäthylamin neben stickstofffreien Säuren [1-Methylolcyclohexancarbonsäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1484), flüssige und hauptsächlich feste Hexahydro-o-Toluylsäure (S. 705), trans-Hexahydrophtalsäure] die trans- und die cis-1¹-Diäthylamino-1-Methylcyclohexancarbonsäure(2) (S. 706). — $Ag.C_{12}H_{16}O_2N + 3H_2O$. Säulen aus heissem Wasser. — $(C_{12}H_{17}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 189°. — $C_{12}H_{17}O_2N.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 199°. — Pikrat. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 128°.

Amid $C_{12}H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus dem 1¹-Chlortoluylsäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1331) mittels Diäthylamins (Spl. Bd. I, S. 602) (E., *A.* **300**, 162). — Pyramiden aus Alkohol. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther. — $(C_{12}H_{18}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 201°. — $C_{12}H_{18}ON_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Blättchen aus heissem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser. Schmelzp.: 152°.

1¹-Anilino-o-Toluylsäurenitril, o-Cyanobenzylanilin $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Durch Eintragen von o-Cyanbenzylchlorid (S. 823) in auf 90° erhitztes Anilin (Landsberger, *B.* **31**, 2882). — Krystallinische Masse aus Alkohol. Schmelzp.: 124—126°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heissem Benzol, Aceton und Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalanil oxydirt. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Prismen aus Essigester + Aether, die sich gegen 120° grau, dann braun färben und sich bei 238° völlig zersetzen. — $(C_{14}H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene, wetzsteinförmige Krystalle, die sich bei ca. 223° zersetzen. — Chlorat $C_{14}H_{12}N_2.HClO_3$. Tafeln, die bei 171° schmelzen, dann wieder erstarren und bald darauf verpuffen. — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 186° nach vorhergehender Braunfärbung. Schwer löslich.

*o-Tolursäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1335*). Wärmewerth für constanten Druck: 1168,2 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **53**, 349).

Aethylester $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 55° (Rügheimer, Fehlhaber, *A.* **312**, 74).

o-Toluroflavin $C_{20}H_{14}O_4N_2 = \dfrac{CO.C.N.CO.C_6H_4.CH_3}{CH_3.C_6H_4.CO.N\ .\ C.CO}$. *B.* Aus o-Tolursäureester (s. o.) durch Einwirkung von PCl_5 (R., F., *A.* **312**, 74). — Gelbe Nadeln (aus

heissem Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen bis auf 285° allmählich dunkelbraun, ohne zu schmelzen. Löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig oder garnicht.

c) ****m-Toluylsäure*** $CH_3.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1335–1339*). Schmelzp.: 108—109° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221). Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 497. Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS.

Methylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Kp: 214—215° (K., *Ph. Ch.* **24**, 245).

Ester des activen ($[\alpha]_D$: —4,4°) **Amylalkohols** (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Kp_{725}: 266—268°. D^{20}: 0,976. n_D: 1,4929. $[\alpha]_D^{20}$: +5,05° (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467).

Activer Di-m-toluylglycerinsäuremethylester (vgl. Spl. Bd. I, S. 269) $C_{20}H_{20}O_6 = C_7H_7.CO.O.CH_2.CH(O.CO.C_7H_7).CO_2.CH_3$. Oel. $D^{98,2}_4$: 1,1280. $[\alpha]_D^{98,2}$: +16,54° (FRANKLAND, ASTON, *Soc.* **75**, 495).

Activer Di-m-toluylglycerinsäureäthylester $C_{21}H_{22}O_6 = C_{19}H_{17}O_6.C_2H_5$. Oel. $D^{99,1}_4$: 1,1050. $[\alpha]_D^{99,1}$: +17,55° (F., A., *Soc.* **75**, 496).

m-Toluyläpfelsäure $C_{12}H_{12}O_6 = CO_2H.CH(O.CO.C_6H_4.CH_3).CH_2.CO_2H$. **Dimethylester** $C_{14}H_{16}O_6 = C_{12}H_{10}O_6(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Aepfelsäuredimethylester (Spl. Bd. I, S. 355) mit m-Toluylsäurechlorid (s. u.) (F., WHARTON, *Soc.* **75**, 343). — Kp_{12}: 215—225°. D^{20}_4: 1,1925. $[\alpha]_D^{20}$: —6,34°.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_6 = C_{12}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. Kp_{13}: 212—220°. D^{21}_4: 1,1371. $[\alpha]_D^{21}$: —4,67° (F., WH., *Soc.* **75**, 342).

Mono-m-Toluylweinsäurediäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = C_2H_5.CO_2.CH(O.C_8H_7O).CH(OH).CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 56°. D^{53}_4: 1,1452. $[\alpha]_D^{14,5}$: +13,63°. $[\alpha]_D^{136}$: +11,92°, in Eisessig +7,45° bis +8,26° (F., MC CRAE, *Soc.* **73**, 318).

Ditoluylweinsäure $C_{20}H_{18}O_8 = CO_2H.CH(O.CO.C_7H_7).CH(O.CO.C_7H_7).CO_2H$. **Dimethylester** $C_{22}H_{22}O_8 = C_{20}H_{16}O_8(CH_3)_2$. Schmelzp.: 83°. Kp_6: 283°. D^{100}_4: 1,1395. D^{136}_4: 1,1090. D^{183}_4: 1,0692. $[\alpha]_D$: —79,02° bei 100°; —70,58° bei 136°; —60,96° bei 183° (F., WH., *Soc.* **69**, 1318).

Diäthylester $C_{24}H_{26}O_8 = C_{20}H_{18}O_8(C_2H_5)_2$. Zähflüssig. Kp_6: 279—283°. D^{100}_4: 1,0967. D^{136}_4: 1,0673. $[\alpha]_D$: —69,31° bei 20,5°; —69,00° bei 50°; —63,74° bei 100°; —58,71° bei 136° (F., WH.).

***m-Toluylsäurechlorid** $C_8H_7OCl = CH_3.C_6H_4.COCl$ (*S. 1336*). Oel. Kp_{38}: 120°. D^{20}_4: 1,173 (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1560). Kp_8: 109° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1311). Kp_{15}: 109° (F., ASTON, *Soc.* **75**, 494).

m-Toluylsäureamid $C_8H_9ON = CH_3.C_6H_4.CO.NH_2$. Schmelzp.: 94° (corr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290).

m-Tolursäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1339 und Spl. Bd. II, S. 826.*

S. 1336, Z. 18 v. o. statt: „$C_{20}H_{13}NO_2$" lies: „$C_{10}H_{13}NO_2$".

Trifluor-m-Toluylsäure $C_8H_5O_2Fl_3 = CFl_3.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Nitrils (s. u.) (SWARTS, *C.* **1898** II, 26). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 103°. Kp_{775}: 238,5°. — Natriumsalz. Schwer löslich in Alkohol. — Baryumsalz. Löslich in Wasser. — Bleisalz. Schwer löslich in Wasser.

Nitril $C_8H_4NFl_3 = CFl_3.C_6H_4.CN$. *B.* Aus Trifluor-m-Toluidin (S. 260) über die Diazoverbindung (S., *C.* **1898** II, 26). — Schmelzp.: 14,5°. Kp: 189°. D^{20}: 1,28126. n_D: 1,45048. Liefert bei der Verseifung Isophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1826) neben Trifluortoluylsäure.

Chlor-m-Toluylsäure** $C_8H_7O_2Cl$ (*S. 1336*). d) ***5-Chlortoluylsäure $(CH_3)^1C_6H_3Cl^5(CO_2H)^3$. *B.* Entsteht neben Chlornitroxylol (S. 60, Z. 11 v. u.), bei 20-stdg. Kochen von Dihydro-s-Chlorxylol (S. 13) mit Salpetersäure (von 30%) (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2045). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 178°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht 5-Chlorisophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1828) neben wenig 5-Oxyisophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1937).

Nitro-m-Toluylsäure** $C_8H_7O_4N = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ (*S. 1337–1338*). a) ****4-Nitrotoluylsäure (*S. 1337*). *B.* Bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch auf 4-Nitro-1-Methylphenylbrenztraubensäure(3) (Spl. zu Bd. II, S. 1662) bezw. den hierbei zunächst entstehenden o-Nitro-m'-Toluylaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 53) (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 392).

Nitril $C_8H_6O_2N_2$ = $CH_3.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 4-Nitro-1-Methylphenylbrenztraubensäure(3) (Spl. zu Bd. II, S. 1662) (R., S., *B.* **31**, 390). — Gelbliche Krystalle aus Wasser. Verflüssigt sich zwischen 78—120°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol. Giebt mit conc. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol eine intensiv blaue Lösung.

c) ***6-Nitrotoluylsäure*** (*S. 1337—1338*). **Methylester** $C_9H_9O_4N = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 72° (HERRE, *B.* **28**, 597).

*Amino-m-Toluylsäure $C_8H_9O_2N$ (*S. 1338—1339*). c) ***6-Aminotoluylsäure*** (*S. 1339*). **Methylester** $C_9H_{11}O_2N = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2.CH_3$. *B.* Analog dem Aethylester (s. u.) (HERRE, *B.* **28**, 598). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 115°.

Aethylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_8H_8NO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 6-Nitrotoluylsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1338, Z. 3 v. o.) mit alkoholischem Schwefelammonium (H., *B.* **28**, 597). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 79°. $SOCl_2$ erzeugt ein Thionylderivat.

Thionyl-6-Amino-m-Toluylsäure $C_8H_7O_3NS = CH_3.C_6H_3(N:SO).CO_2H$. **Methylester** $C_9H_9O_3NS = C_8H_6NSO_3.CH_3$. *B.* Analog dem Aethylester (s. u.) (H., *B.* **28**, 598). — Gelbe Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

Aethylester $C_{10}H_{11}O_3NS = C_8H_6NSO_3.C_2H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 6-Amino-m-Toluylsäureäthylester (s. o.) mit 80 g Benzol und 7 g $SOCl_2$ (H., *B.* **28**, 597). — Gelbes Oel. Erstarrt im Kältegemisch zu gelben Krystallen vom Schmelzp.: 14—15°.

*m-Tolursäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1339*). Wärmewerth für constanten Druck: 1167,6 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **53**, 350).

4) ****p-Toluylsäure*** $CH_3.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1340—1355*). *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von p-Kyatolin (S. 828) mit 25 Thln. conc. Salzsäure auf 220° (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1055). — Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 497. Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221. Condensation mit Tetramethyldiaminobenzhydrol und Oxydation zum Triphenylmethanfarbstoff: BAYER & Co., D.R.P. 90881; *Frdl.* **IV**, 211. — $NH_4.C_8H_7O_2$. Blätter aus Alkohol (LOSSEN, *A.* **298**, 72 Anm.). Beim Kochen mit Wasser entsteht das saure Salz $NH_3(C_8H_8O_2)_2$ (Blätter aus Alkohol).

***Methylester** $C_9H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (*S. 1340*). Schmelzp.: 34—35° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 245). Verseifungsgeschwindigkeit: KELLAS.

***Aethylester** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1340*). Kp: 235,5° (i. D.). D^4_4: 1,0393. D^{15}_{15}: 1,0306. D^{25}_{25}: 1,024. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,74 bei 15° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238).

Ester des activen ($[\alpha]_D$: —4,4°) **Amylalkohols** (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) $C_{13}H_{18}O_2 = C_8H_7O_2.C_5H_{11}$. Kp: 271—272°. D^{20}_4: 0,982. n_D: 1,4975 bei 19,1°. $[\alpha]_D$: +5,20° bei 20° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 293). $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Temperaturen: G., ASTON, *C. r.* **124**, 196.

Inactiver Di-p-toluylglycerinsäuremethylester $C_{20}H_{20}O_6 = C_7H_7.CO.CH_2.CH(O.CO.C_7H_7).CO_2.CH_3$. *B.* i-Glycerinsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 269) wird mit der berechneten Menge p-Toluylsäurechlorid (S. 827) auf 120—150° erhitzt, das überschüssige Chlorid abdestillirt und der Rückstand in Aether mit Na_2CO_3-Lösung gewaschen (FRANKLAND, ASTON, *Soc.* **75**, 494). — Krystalle aus Benzol und Petroleumäther. Schmelzp.: 98°. $D^{99,5}_4$: 1,117.

Activer Di-p-toluylglycerinsäuremethylester $C_{20}H_{20}O_6 = C_7H_7O.CH_2.CH(O.CO.C_7H_7).CO_2.CH_3$. *B.* Analog dem inactiven, aber aus Ester von α_D: —6,06° (l = 1) (vgl. Spl. Bd. I, S. 270) (F., A., *Soc.* **75**, 494). — Schmelzp.: 102°. D^{99}_4: 1,1193. $[\alpha]_D^{99}$: +25,30°.

Activer Di-p-toluylglycerinsäureäthylester $C_{21}H_{22}O_6 = C_{19}H_{17}O_6.C_2H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 69°. D^{100}_4: 1,0952. $[\alpha]_D^{99,9}$: 26,19° (F., A., *Soc.* **75**, 495).

p-Toluyläpfelsäure $C_{12}H_{12}O_6 = CO_2H.CH(O.CO.C_7H_7).CH_2.CO_2H$. **Dimethylester** $C_{14}H_{16}O_6 = C_{12}H_{10}O_6(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Aepfelsäuredimethylester (Spl. Bd. I, S. 355) mit p-Toluylsäurechlorid (S. 827) (F., WHARTON, *Soc.* **75**, 344). — Kp_{13}: 200—225°. $D^{18,5}_4$: 1,1957. $[\alpha]_D^{18,5}$: —3,14°.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_6 = C_{12}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Methylester (F., WH., *Soc.* **75**, 343). — Dicke Flüssigkeit. D^{20}_4: 1,1382, $[\alpha]_D^{20}$: —0,22°.

Mono-p-Toluylweinsäurediäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = C_2H_5.CO_2.CH(O.CO.C_7H_7).CH(OH).CO_2.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 94°. $D^{100}{}_4$: 1,1122. $[\alpha]_D^{100}$: +15,83°. $[\alpha]_D^{180}$: +13,38°. $[\alpha]_D$ in Eisessig: +15,11° bis +15,87° (F., Mc Crae, *Soc.* **73**, 313).

* **Di-p-toluylweinsäuredimethylester** $C_{22}H_{22}O_8 = CH_3.O_2C.CH(O.CO.C_7H_7).CH(O.CO.C_7H_7).CO_2.CH_3$ (*S. 1340*). Schmelzp.: 88,5°. $D^{100}{}_4$: 1,1399. $D^{136,4}$: 1,1091. $[\alpha]_D$: —102,82° bei 100°; —91,52° bei 135,5°; —76,90° bei 183° (F., Wh., *Soc.* **69**, 1315).

* **Diäthylester** $C_{24}H_{26}O_8 = C_{20}H_{16}O_8(C_2H_5)_2$ (*S. 1340*). Kp_7: 280°. $D^{100}{}_4$: 1,0972. $D^{136}{}_4$: 1,0688. $[\alpha]_D$: —89,98° bei 100°; —81,46° bei 137°; —69,50° bei 183,5° (F., Wh.).

* **p-Toluylsäurechlorid** $C_8H_7OCl = CH_3.C_6H_4.COCl$ (*S. 1340*). Kp_8: 107° (Frankland, Wharton, *Soc.* **69**, 1311). Kp_{15}: 102° bezw. 108° (F., Aston, *Soc.* **75**, 494).

p-Toluylsäureanhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3.C_6H_4.CO)_2O$. *B.* Wurde einmal beim Erhitzen von Aepfelsäuredimethylester (Spl. Bd. I, S. 355) mit p-Toluylsäurechlorid (s. o.) und Waschen des in Chloroform gelösten Productes mit Soda erhalten (Frankland, Wharton, *Soc.* **75**, 344). — Blätter (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 95°.

* **p-Toluylsäureamid** $C_8H_9ON = CH_3.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1340*). Schmelzp.: 160,8° (corr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290).

* **Methylamid** $C_9H_{11}ON = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_3$ (*S. 1341*). Schmelzp.: 144—145° (Wheeler, Atwater, *Am.* **23**, 146).

* **p-Toluid** $C_{15}H_{15}ON = CH_3.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1341*). Schmelzp.: 165° (Böseken, *R.* **16**, 322).

Benzylamid $C_{15}H_{15}ON = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 133° (B., *R.* **16**, 326).

* **p-Tolursäure** $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1342*). Wärmewerth für constanten Druck: 1168,1 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **53**, 351).

p-Tolursäureäthylester $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Tolursäure und absolutem Alkohol durch Einwirkung von HCl (Rügheimer, Fehlhaber, *A.* **312**, 69). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 69°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in Ligroïn.

p-Toluroflavin $C_{20}H_{14}O_4N_2 = \begin{matrix} CO.C.N.CO.C_7H_7 \\ C_7H_7.CO.N.C.CO \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf p-Tolursäureäthylester (s. o.) (R., F., *A.* **312**, 70). — Gelbe Nädelchen (aus heissem Eisessig). Färbt sich beim Erhitzen auf 285° braun, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Eisessig.

p-Toluroflavinmonoanilid $C_{26}H_{21}O_4N_3 = \begin{matrix} CO.CH —— N.CO.C_7H_7 \\ C_7H_7.CO.N—C(NH.C_6H_5).CO \end{matrix}$. *B.* Aus Dihydrotoluroflavindianilid beim Kochen mit Nitrobenzol (s. u.) (R., F., *A.* **312**, 72). — Gelbe Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 255—257°. Kaum löslich in Aether, ziemlich leicht in heissem Eisessig und Benzol, schwerer in heissem Alkohol.

Dihydro-p-Toluroflavindianilid $C_{32}H_{28}O_4N_4 = \begin{matrix} HO.C:C(NH.C_6H_5).N.CO.C_7H_7 \\ C_7H_7.CO.N.C(NH.C_6H_5):C.OH \end{matrix}$. *B.* Aus p-Toluroflavin und 2 Mol.-Gew. Anilin in Eisessiglösung bei Wasserbadetemperatur (R., F., *A.* **312**, 71). — Krystallinischer Körper. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in alkoholischer Kalilauge mit gelber Farbe und daraus durch Wasser fällbar.

p-Toluroflavin-p-Toluid $C_{27}H_{23}O_4N_3 = \begin{matrix} CO.CH —— N.CO.C_7H_7 \\ C_7H_7.CO.N—C(NH.C_7H_7).CO \end{matrix}$. Goldglänzende Nadeln (aus heissem Alkohol), die bei 270° noch nicht schmelzen (oberhalb 240° Dunkelfärbung). Schwer löslich in Alkohol, leichter in heissem Amylalkohol und Eisessig (R., F., *A.* **312**, 73).

Dihydro-p-Toluroflavindi-p-Toluid $C_{34}H_{32}O_4N_4 = \begin{matrix} HO.C:C(NH.C_7H_7).N.CO.C_7H_7 \\ C_7H_7.CO.N.C(NH.C_7H_7):C.OH \end{matrix}$. Ist bei 270° noch nicht geschmolzen (bei 230° Dunkelfärbung) (R., F., *A.* **312**, 73).

* **p-Toluylsäurenitril** $C_8H_7N = CH_3.C_6H_4.CN$ (*S. 1342*). Kp: 217,6° (i. D.). $D^{30}{}_{30}$: 0,9805. $D^{45}{}_{45}$: 0,9751. Magnetisches Drehungsvermögen: 12,94 bei 31° (Perkin, *Soc.* **69**, 1244). Oberflächenspannung: Dutoit, Friderich, *C. r.* **130**, 328. — $(C_8H_7N)_2Cu_2Cl_2$. Weisse Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (Rabaut, *Bl.* [3] **19**, 787).

S. 1342, Z. 24 v. o. statt: „141“ lies: „441“.

*Polynitril, p-Kyatolin $C_{24}H_{21}N_3 = \begin{matrix} & N:C(C_6H_4.CH_3).N & \\ CH_3.C_6H_4.C & N & C.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$ (*S. 1342, Z. 31 v. o.*). *B.* Aus p-Tolunitril (S. 827), p-Toluylsäurechlorid (S. 827), NH_4Cl und $AlCl_3$ bei längerem Erhitzen auf 150° (Piepes-Poratynski, *C.* **1900** II, 477). Durch langsames Eintragen von 7 g $AlCl_3$ in eine erwärmte Lösung von 5,7 g Bromcyan (Spl. Bd. I, S. 800) in 5 g Toluol + 5 g CS_2 und 5-stdg. Kochen der Mischung, neben etwas Tolunitril (Scholl, Nörr, *B.* **33**, 1055). — Nadeln aus Toluol + Alkohol. Sintert gegen 270°. Schmelzp.: 275—276° (Sch., N.); 276—277° (P.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zinkstaub und siedender Eisessig reduciren zu p-Toluilin (Spl. zu Bd. IV, S. 1082).

p-Tolenyliminomethyläther $C_9H_{11}ON = C_7H_7.C(:NH).O.CH_3$. Farbloses Oel. $Kp_{10,5}$: 105,5° (Wheeler, Atwater, *Am.* **23**, 146).

S. 1342, Z. 19 v. u. statt: „μ-Tolylisocyanid" lies: „p-Tolylisocyanid".

p-Tolhydroxamsäuremethyläther $C_9H_{11}O_2N = CH_3.C_6H_4.C(:NO.CH_3).OH$. Monoklin-holoëdrisch (Sommerfeldt, *C.* **1899** II, 245).

*p-Tolenylamidoxim, p-Homobenzenylamidoxim $C_8H_{10}ON_2 = CH_3.C_6H_4.C(:NOH).NH_2$ (*S. 1343*). Mit Brom + Eisessig entsteht bromwasserstoffsaures p-Homobenzenylhydrazoxim-Amino-p-homobenzyliden (s. u.), mit Brom + Alkohol dessen Dibromid. Thiophosgen + Benzol erzeugt Thiocarbonyl-Di-p-homobenzenylamidoxim (s. u.) (Krümmel, *B.* **28**, 2230). — Hydrobromid. Schmelzp.: gegen 192°.

S. 1343, Z. 16 v. o. statt: „Körper $C_9H_8S_2N_2$" lies: „p-Homobenzenylazosulfimcarbohydrosulfid".

2,4-Dinitrophenyläther des p-Homobenzenylamidoxims $C_{14}H_{12}O_5N_4 = CH_3.C_6H_4.C(NH_2):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Zufügen der berechneten Menge Natriumalkoholat zur gekühlten Lösung von p-Tolenylamidoxim und 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (S. 50) in Alkohol (Werner, Herberger, *B.* **32**, 2691). — Schwefelgelbe, hexagonale Prismen aus ziemlich viel Alkohol. Schmelzp.: 174°.

Thiocarbonyl-Di-p-homobenzenylamidoxim $C_{17}H_{18}O_2N_4S = CH_3.C_6H_4.C(NH_2):N.O.CS.O.N:C(NH_2).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Tolenylamidoxim und Thiophosgen (Spl. Bd. I, S. 456) (Krümmel, *B.* **28**, 2233). — Pulver. Schmelzp.: 115°. Löslich in Alkohol und Aether. Beim Auflösen in Kalilauge entsteht p-Homobenzenylazoximthiocarbinol (s. u.).

p-Homobenzenylazoximthiocarbinol $C_9H_8ON_2S = CH_3.C_6H_4.C\lessgtr^{N.O}_{N}\gtrless C.SH$. *B.* Beim Auflösen von Thiocarbonyldi-p-Homobenzenylamidoxim (s. o.) in Kalilauge (K., *B.* **28**, 2233). — Nadeln. Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

*Körper $C_9H_8N_2S_2 = CH_3.C_6H_4.C\lessgtr^{N.S}_{N}\gtrless C.SH$ (*S. 1343, Z. 11 v. u.*). *Die Verbindung ist identisch mit der im Hptw. Bd. IV, S. 851, Z. 9 v. u. als p-Homobenzenylazosulfimcarbohydrosulfid aufgeführten Verbindung. Daselbst siehe auch den Aethyläther und das Disulfid.*

*Di-p-Homobenzenylazoxim $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_4.C\lessgtr^{N.O}_{N}\gtrless C.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1344*). *B.* Beim Kochen von p-Homobenzenylhydrazoximamino-p-homobenzyliden (s. u.) mit Alkohol oder Mineralsäuren (K., *B.* **28**, 2229).

p-Homobenzenylhydrazoxim-Amino-p-homobenzyliden $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3.C_6H_4.C\lessgtr^{N.O}_{NH}\gtrless C(NH_2).C_6H_4.CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus p-Homobenzenylamidoxim, gelöst in Eisessig, und überschüssigem Brom (K., *B.* **28**, 2229). — Krystallpulver aus Chloroform + Ligroïn. Schmelzp.: 125°. Geht beim Kochen mit Alkohol oder Mineralsäuren in Di-p Homobenzenylazoxim (s. o.) über. — $C_{16}H_{17}ON_3.HBr$. Krystallpulver. Schmelzp.: 178°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol.

Dibromid des Bromhydrats $C_{16}H_{17}ON_3.HBr.Br_2$. Orangegelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol.

1[1]-Chlor-p-Toluylsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_2Cl.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp: 260—280° (Einhorn, Papastavros, *A.* **310**, 205).

Tetrachlor-p-Toluylsäure $C_8H_4O_2Cl_4 = CH_3.C_6Cl_4.CO_2H$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 2 g Tetrachlor-p-Xylol (S. 28) mit 2 g $KMnO_4$ und 40 ccm Salpetersäure (D: 1,2) auf 180° (Rupp, *B.* **29**, 1628). — Nadeln. Schmelzp.: 212°.

S. 1346, Z. 13 v. u. statt: „2,4-Dibromtoluylsäure" lies: „2,6-Dibromtoluylsäure".

*S. 1348, Z. 3—4 v. o. Die Bildungsweise: „Aus 2-Nitro-p-toluidin . . . . . J. pr. [2] **40**, 4)“ ist zu streichen.*

*S. 1348, Z. 32 v. o. statt: „Niementowski, Rozanski, B. **21**, 1995“ lies: „Niementowski, J. pr. [2] **40**, 4“.*

Chlornitrotoluylsäure** $C_8H_6O_4NCl$ (*S. 1349—1350*). f) ***1¹-Chlor-2-Nitrotoluylsäure $(ClCH_2)^1C_6H_3(NO_2)^2.CO_2H^4$ (*S. 1350*). *B.* Aus 1¹-Chlor-p-Toluylsäure durch HNO_3 bei 15° (EINHORN, PAPASTAVROS, *A.* **310**, 209). — Hellgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 139°.

Amino-p-Toluylsäure** $C_8H_9O_2N$ (*S. 1351—1352*). b) ***3-Aminotoluylsäure $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^3(CO_2H)^4$ (*S. 1351—1352*).

*S. 1351, Z. 20 v. u. statt: „Am. **40**“ lies: „Am. **10**“.*

Anhydrid der Aethenyl-Bis-3-aminotoluylsäure $C_{18}H_{16}O_3N_2$ =

$CH_3.C_6H_3<^{N.C(CH_3):N}_{CO \quad HOOC}>C_6H_3.CH_3$. *B.* Neben anderen Producten bei sehr langem Kochen von 3-Aminotoluylsäure mit Essigsäureanhydrid (KOWALSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 1189). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 293°. Löslich in Aceton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und heissem Benzol, unlöslich in Wasser und Aether. Bei längerem Kochen der alkalischen Lösung tritt Spaltung in Aminotoluylsäure und Essigsäure ein.

Pyrotrauben-Bis-3-Aminotoluylsäure $C_{19}H_{18}O_5N_2$ =

$CH_3.CO.C<^{N-C_6H_3(CH_3).CO_2H}_{NH.C_6H_3(CH_3).CO_2H}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Aminotoluylsäure mit Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) in Toluollösung (K., v. N., *B.* **30**, 1192). — Strohgelbe oder graue Nädelchen aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp.: 280° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in heissem Wasser, Eisessig, Säuren und Alkalien, unlöslich in Alkohol und Benzol.

***4-Oxy-7-Toluchinazolin** $C_9H_8ON_2 = CH_3.C_6H_3<^{CO.NH}_{N:CH}$ (*S. 1352, Z. 3 v. o.*). *B.* Beim Erhitzen von 3-Aminotoluylsäure mit Formamid auf 125° (Spl. Bd. I, S. 696) (v. N., *J. pr.* [2] **51**, 566).

S. 1352, Z. 4 v. o. statt: „Essigsäure“ lies: „Ameisensäure“.

Anhydridamid der Aethenyl-Bis-3-aminotoluylsäure $C_{18}H_{17}O_2N_3$ =

$CH_3.C_6H_3<^{N.C(CH_3):N}_{CO \quad H_2N.OC}>C_6H_3CH_3$. Plättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 278° (K., v. N.).

***Methyloxytoluchinazolin** $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3.C_6H_3<^{CO.NH}_{N \quad C.CH_3}$ (*S. 1352*). *Die Verbindung ist auch im Hptw. Bd. IV, S. 934, Z. 10 v. u. als p-Tolu-β-Methyl-α-Oximiazin beschrieben.*

N-Carboxäthyl-3-Aminotoluylsäureamid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CO_2.C_2H_5).CO.NH_2$. *B.* Beim Versetzen von je 3—5 g gepulvertem 3-Aminotoluylamid (Hptw. Bd. II, S. 1351, Z. 2 v. u.) mit Chlorameisensäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 167) bis zur Bildung eines Teiges (v. N., *J. pr.* [2] **51**, 511). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 171°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen auf 180° wie auch beim Lösen in heisser Kalilauge in Alkohol und m-Methyl-o-Uraminobenzoyl (s. u.).

***m-Methyl-o-Uraminobenzoyl**, **2,4-Diketo-Tetrahydro-7-Toluchinazolin** $C_9H_8O_2N_2 = CH_3.C_6H_3<^{CO.NH}_{NH.CO}$ (*S. 1352*). *B.* Beim Auflösen von Carboxäthyl-3-Aminotoluylsäureamid (s. o.) in heisser Kalilauge, wie auch beim Erhitzen für sich auf 180° (v. N., *J. pr.* [2] **51**, 511). — Blätter aus Eisessig. Schmelzp.: 317°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Ureïdoterephtalsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1839).

Nitroderivat $C_9H_7O_4N_3 + C_2H_4O_2 = C_9H_7(NO_2)O_2N_2 + C_2H_4O_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen bei 30—40° von 1 Thl. m-Methyl-o-Uraminobenzoyl in 4 Thle. Salpetersäure (D: 1,53) (v. N.). — Krystallisirt aus Eisessig mit 1 Mol.-Gew. $C_2H_4O_2$, in Täfelchen oder Stäbchen. Schmelzp.: 326° unter Schwärzung. Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w.

Dinitroderivat $C_9H_6O_6N_4 = C_9H_6(NO_2)_2O_2N_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. m-Methyl-o-Uraminobenzoyl, gelöst in 4 Thln. Salpetersäure (D: 1,53) (v. N.). — Blättchen aus Fuselöl. Hellgelbe Kryställchen aus Eisessig. Schmelzp.: 294° unter Zersetzung. Löslich in Fuselöl und Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w. — $NH_4.C_9H_5O_6N_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln.

Amino-m-Methyl-o-Uraminobenzoyl $C_9H_9O_2N_3 = C_9H_7(NH_2)O_2N_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 1-stdg. Kochen von 12 g Nitro-m-Methyluraminobenzoyl (S. 829) mit 18 g Zinn und 50 g Salzsäure (D: 1,19) (v. N., *J. pr.* [2] **51**, 513). — Nadeln aus Fuselöl. Schmelzp.: 308° unter Schwärzung. Sehr wenig löslich in siedendem Fuselöl, fast unlöslich in Alkohol u. s. w.

Diamino-m-Methyl-o-Uraminobenzoyl $C_9H_{10}O_2N_4 = C_9H_6(NH_2)_2O_2N_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Thl. Dinitro-m-Methyl-o-Uraminobenzoyl (S. 829) mit 3 Thln. Zinn und 6 Thln. conc. Salzsäure, verdünnt mit der 4-fachen Menge Wasser (v. N., *J. pr.* [2] **51**, 515). — Nadeln. Schmelzp.: 333°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Fuselöl.

Diacetylderivat $C_{13}H_{14}O_4N_4 = C_9H_8O_2N_4(C_2H_3O)_2$. Schmilzt noch nicht bei 345° (v. N.). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

c) ***1¹-Aminotoluylsäure, Benzylamin-p-Carbonsäure*** $NH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1352*). Wird durch Natrium in siedendem Fuselöl reducirt zum Gemisch der beiden Hexahydro-p-Benzylamincarbonsäuren (S. 706) (Einhorn, Ladisch, *A.* **310**, 194).

p-Dimethylbenzylamincarbonsäure $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht aus 1 Mol.-Gew. 1¹-Chlor-p-Toluylsäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1345) und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Dimethylaminlösung (Spl. Bd. I, S. 598) von 33% (Friedländer, Mosczyc, *B.* **28**, 1142). Man verseift das Amid durch Erwärmen mit verdünntem Barytwasser. — Kryställchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 235°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt mit Natriumamalgam in Dimethylamin und p-Toluylsäure. Beim Kochen eines Gemenges von Dimethylbenzylamincarbonsäure und 1¹-Chlor-p-Toluylsäure mit Natronlauge entsteht Dimethylaminobibenzyldicarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1889). — $(C_{10}H_{13}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle aus heissem Wasser. Schmelzp.: 220—224°.

Amid $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N.CH_2.C_6H_4.CO.NH_2$. Blätter. Schmelzp.: 144° (F., M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = (CH_3)_2N.CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Aus p-Aminodimethylbenzylamin (Hptw. Bd. IV, S. 639) $N(CH_3)_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$, durch Austausch von NH_2 gegen CN (F., M.). — Oel. — $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Nädelchen.

p-Diäthylbenzylamincarbonsäure $C_{12}H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus 1¹-Chlor-p-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1345) und Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) (Einhorn, *B.* **29**, 1594; E., Papastavros, *A.* **310**, 207; D.R.P. 91812; *Frdl.* **IV**, 1319). — Krystalle aus Alkohol + Benzol. Schmelzp.: 150°. Bei der Reduction mit Natrium + Fuselöl entstehen zwei isomere 1¹-Diäthylamino-1-Methylcyclohexancarbonsäuren(4) (S. 707), während Natriumamalgam in wässeriger Lösung Spaltung in Diäthylamin und Toluylsäure bewirkt. — $C_{12}H_{17}O_2N.HCl$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 185°. Aus Wasser Prismen + $2H_2O$. — $(C_{12}H_{17}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 202—203°. — $C_{12}H_{17}O_2N.HCl.AuCl_3$. Blättchen. Schmelzp.: 156°. — Pikrat. Schmelzp.: 174—176°.

Aethylester $C_{14}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N.CH_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 1¹-Chlor-p-Toluylsäureäthylester (S. 828) und Diäthylamin in Alkohol (E., P., *A.* **310**, 205). — Stark basisches Oel. Kp: 277—280°. Wird durch längeres Kochen mit Wasser verseift. — $C_{14}H_{21}O_2N.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 210°. — $(C_{14}H_{21}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 213°. — $C_{14}H_{21}O_2N.HCl.AuCl_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 134°.

Amid $C_{12}H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus 1¹-Chlor-p-Toluylsäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1345) durch Diäthylamin in siedendem Alkohol (E., P., *A.* **310**, 207). — Blättchen. Schmelzp.: 152°. — Salzsaures Salz. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 208°.

1¹-Anilino-p-Toluylsäure $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. Blättchen (F., M., *B.* **28**, 1145). Leicht löslich in Alkohol und Xylol, schwer in Chloroform und Benzol.

Amid $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.CO.NH_2$. Schmelzp.: 150° (F., M.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol.

Anilid $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 183° (F., M.). Leicht löslich in Alkohol.

Dibenzylamin-p,p'-Dicarbonsäure $C_{16}H_{15}O_4N = (HO.OC.C_6H_4.CH_2)_2NH$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von Di-p,p'-cyandibenzylamin (s. u.) mit rauchender Salzsäure (Moses, *B.* **33**, 2629). — $C_{16}H_{15}O_4N.HCl$. Nadeln aus viel Wasser. Schmelzp.: oberhalb 280°. Sehr wenig löslich.

Dinitril, Di-p,p'-cyandibenzylamin, Bis-p-cyanbenzylamin $C_{16}H_{13}N_3 = (CN.C_6H_4.CH_2)_2NH$. *B.* Durch längeres Stehenlassen von 15 g p-Cyanbenzylchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1346) mit 130 g 10%igem, alkoholischem Ammoniak, neben Tris-p-Cyanbenzylamin (s. u.) (M., *B.* **33**, 2628). — Trikline (Tietze) Säulen aus Alkohol.

Tris-p-cyanbenzylamin $C_{24}H_{18}N_4 = (CN.C_6H_4.CH_2)_3N$. *B.* Neben Bis-p-Cyanbenzylamin (s. o.), bei der Einwirkung von kaltem, alkoholischem Ammoniak auf p-Cyan-

benzylchlorid (M., *B.* **33**, 2629). — $C_{24}H_{18}N_4.HCl$. Nadeln aus Wasser, die sich zwischen 270° und 280° zersetzen.

2-Nitro-p-Diäthylbenzylamincarbonsäure $C_{12}H_{16}O_4N_2 = [(C_2H_5)_2N.CH_2]^1C_6H_3(NO_2)^2.(CO_2H)^4$. *B.* Durch Diäthylamin aus 1¹-Chlor-2-Nitrotoluylsäure (S. 829) (Einhorn, Papastavros, *A.* **310**, 209). — $C_{12}H_{16}O_4N_2.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 225°.

S. 1353, Z. 4 v. u. Die Structurformel muss lauten: $CH_3.C_6H_4.C\!<\!{}^{N}_{S}\!>\!C_2H_4$.

* **Thio-p-Toluylsäureanilid** $C_{14}H_{13}NS = CH_3.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5$ (*S. 1354*). *B.* {Aus Toluol und Phenylsenföl durch $AlCl_3$} (Gattermann, *J. pr.* [2] **59**, 575).

Sulfotoluylsäuren** $C_8H_8O_5S = CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$ (*S. 1354—1355*) b) ****3-Sulfotoluylsäure (*S. 1354—1355*). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Resorcin auf 160° entsteht ein hellbrauner Körper $C_{32}H_{22}O_8S + 3H_2O$ und beim Erhitzen mit 4 Mol.-Gew. Resorcin ein Körper $C_{44}H_{30}O_{10}S + 4H_2O$ (Lyman, *Am.* **16**, 519; Jones, *Am.* **17**, 567). Beim Erhitzen von saurem sulfotoluylsaurem Ammoniak mit 1 Mol.-Gew. Resorcin auf 185° entsteht das NH_4-Salz der Methyldioxybenzoylbenzolsulfonsäure (J.). Condensation mit Phenol, Brenzkatechin, Orcin, Hydrochinon und Pyrogallol: L., *Am.* **16**, 513.

***Amide** $C_8H_9O_4NS$ (*S. 1354—1355*). b) *3-Sulfamidtoluylsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H).SO_2.NH_2$ (*S. 1355*). *B.* Beim 14—15-stdg. Kochen von p-Cyantoluolsulfamid (s. u.) mit überschüssigem Alkali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 48583; *Frdl.* **II**, 544).

* **p-Toluylsulfinid (Methylsaccharin)** $C_8H_7O_3NS = CH_3.C_6H_3\!<\!{}^{SO_2}_{CO}\!>\!NH$ (*S. 1355*). *B.* Bei der Verseifung von p-Cyantoluol-m-Sulfamid (s. u.) mit Aetzalkalien (B. A.- u. S.).

p-Cyantoluol-m-Sulfonsäure $C_8H_7O_3NS = (CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)^3(CN)^4$. *B.* Aus diazotirter p-Toluidin-m-Sulfonsäure mit Kaliumkupfercyanür (B. A.- u. S.). — **Kaliumsalz.** Gelbe Prismen. Krystallwasserhaltig. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Chlorid $C_8H_6O_2NClS = (CH_3)^1C_6H_3(SO_2Cl)^3(CN)^4$. *B.* Aus entwässertem p-cyantoluolsulfonsaurem Kalium und PCl_5 bei 100° (B. A.- u. S.). — Blättchen. Schmelzp.: 67°.

Amid $C_8H_8O_2N_2S = (CH_3)^1C_6H_3(SO_2.NH_2)^3(CN)^4$. *B.* Aus dem Chlorid und NH_3 (B. A.- u. S.). — Blättchen aus Pyridin. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Liefert beim Verseifen mit Alkali Methylsaccharin (s. o.).

S. 1355, Z. 29—30 v. o. statt: „$C_8H_{12}N_2S_2O + H_2O = CH_3.C_6H_2(SO_2.NH_2)_2.SO_3H + H_2O$“ *lies:* „$C_8H_{10}N_2S_2O_6 + H_2O = CH_3.C_6H_2(SO_2.NH_2)_2.CO_2H + H_2O$“.

p-Tolenylhydrazidin $CH_3.C_6H_4.C(.NH_2):N.NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1138.*

5) **Pseudophenylessigsäure, Norcaradiëncarbonsäure, Bicyclo-[0,1,4]-heptadiën(2,4)-carbonsäure(7)*** (*S. 1355*). Constitution = $\begin{matrix} CH:CH.CH \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ CH:CH.CH \end{matrix}\!>\!CH.CO_2H$ (Buchner, *B.* **31**, 2243; Braren, Bu., *B.* **33**, 3454; **34**, 983). *B.* Der Aethylester entsteht durch Erhitzen von Benzol mit Diazoessigester (Bu., Curtius, *B.* **18**, 2379). Die Säure entsteht durch Behandeln von 2,5-Dibrom-Δ^3-Norcaren- oder 2,3,4,5-Tetrabromnorcaran-7-Carbonsäure mit Zinkstaub und Eisessig (Br., Bu., *B.* **34**, 994). — *Darst.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 4 ccm Diazoessigester mit 20 ccm Benzol auf 130—135°, Verdampfen des Benzols und andauerndes Behandeln des Productes mit Wasserdampf, wobei gleichzeitig entstandener Azinbernsteinsäureester zurückbleibt, erhält man Pseudophenylessigester. Das Destillat (3—4 L) wird viermal mit viel Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung über $CaCl_2$ getrocknet und der Rückstand im Vacuum fractionirt; Ausbeute: 12—15 g Rohester aus 50 g Diazoessigester. Der Rohester (Kp_{13}: 108°; D^{15}: 1,041) enthält noch Fumarsäureester und β-Isophenylessigsäureester; bei mehrwöchiger Einwirkung von bei 0° gesättigtem Ammoniak krystallisirt aus ihm Norcaradiëncarbonsäureamid (ca. 4 g) aus, welches durch Einleiten von Wasserdampf in eine Mischung von 10 g Amid mit 135 ccm 30%iger Schwefelsäure verseift wird (Br., Bu., *B.* **34**, 989). — Oel. Erstarrt bei −18° zu Nadeln, die schon unterhalb 0° wieder schmelzen. Völlig luftbeständig. Zeigt mit conc. Schwefelsäure dieselben Farbenreactionen wie der Aethylester (S. 832). Geht durch Erhitzen mit Wasser auf 150—160° in β-Isophenylessigsäure (S. 832) über. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Benzaldehyd, Benzoësäure, Terephtalsäure, Phtalsäure und trans-Trimethylentricarbonsäure(1,2,3). Durch Einwirkung von 2 At.-Gew. Brom entsteht Dibromnorcarencarbonsäure, durch Einwirkung von 4 At.-Gew. Brom Tetrabromnorcarancarbonsäure. — $Na.C_8H_7O_2$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Absorbirt langsam Sauerstoff (Bu., *B.* **29**, 106). — $Ag.C_8H_7O_2$. Nadeln aus

verdünnter, wässeriger Lösung. Zersetzt sich beim Kochen der Lösung unter Abscheidung von Ag.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2(C_2H_5)$. *B.* S. die Säure. — Verwandelt sich beim 4-stdg. Erhitzen im Vacuum auf 150° in β-Isophenylessigsäureäthylester (s. u.) (BUCHNER, LINGG, *B.* **31**, 402). — Färbt sich mit conc. Schwefelsäure intensiv kirschroth, dann violett, indigoblau mit kupferrothem Reflex, grün und schliesslich gelb (BR., BU.). Spectralanalytische Untersuchung dieser Erscheinung: UNGER, *B.* **30**, 634.

Amid $C_8H_9ON = C_7H_7.CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf den (rohen) Aethylester (s. o.), neben β-Isophenylessigsäureamid (s. u.) und etwas Phenylacetamid (S. 813) (BUCHNER, *B.* **29**, 109; **30**, 634; BRAREN, BU., *B.* **34**, 991). — Blättchen. Schmelzp.: 141°. Färbt sich an der Luft allmählich gelb. Conc. Schwefelsäure löst mit rother Farbe, die bald in Blau übergeht. Durch Eintragen in conc. Schwefelsäure entsteht, neben dem öligen Hauptproduct, 7% Phenylacetamid. Beim Kochen mit Natronlauge bildet sich α-Isophenylessigsäure (s. u.), beim Erhirzen mit verdünnter Schwefelsäure Pseudophenylessigsäure.

Anilid $C_{14}H_{13}ON = C_7H_7.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Ueberführen der Säure mittels PCl_5 in das (ölige) Chlorid und Eintropfen des letzteren in Anilin (BR., BU., *B.* **34**, 993). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 141—142°. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine rothbraune, dann violette, schliesslich unrein blaue Färbung.

6) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1355—1356 sub 6a bis 6c als p-Methylendihydrobenzoësäuren aufgeführten Verbindungen sind als* ***Cycloheptatriëncarbonsäuren*** $C_7H_7.CO_2H$ *erkannt worden.* Vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1546, 2503; BUCHNER, *B.* **31**, 2241.

a) * ***δ-Isophenylessigsäure,*** frühere Bezeichnung: α-p-Methylendihydrobenzoësäure (*S. 1355, Z. 22 v. u.*). Constitution: $\begin{matrix}\text{CH.CH:CH}\\ \text{:}\\ \text{CH.CH:CH}\end{matrix}\!\!>\!\text{CH.CO}_2\text{H}$(?) (BUCHNER, *B.* **31**, 2243). Dissociationsconstante (ROTHMUND): K = 0,00396 (WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1640).

b) * ***β-Isophenylessigsäure,*** frühere Bezeichnung: β-p-Methylendihydrobenzoësäure (*S. 1356, Z. 6 v. o.*). Constitution: $\begin{matrix}\text{CH.CH:CH}\\ \text{:}\\ \text{CH.CH}_2\text{.CH}\end{matrix}\!\!\geqslant\!\text{C.CO}_2\text{H}$(?) (BUCHNER, *B.* **31**, 2243; BRAREN, BU., *B.* **34**, 987). *B.* Beim Eintragen des durch Einwirkung von Natriumäthylat + Wasser auf den Aethylester (s. u.) entstehenden Natriumsalzes in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure (BU., LINGG, *B.* **31**, 403). Durch Erhitzen von Pseudophenylessigsäure (S. 831) mit Wasser auf 150—160° (BR., BU., *B.* **34**, 987). — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 55—56°. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird von $KMnO_4$ in Sodalösung sofort oxydirt. Dissociationsconstante (ROTHMUND): K = 0,00379 (WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1640); 0,004101 (ROTH, *B.* **33**, 2033). Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Δ^2(?)-Cycloheptencarbonsäure (BR., BU., *B.* **33**, 687). Bei weitergehender Reduction entsteht Cycloheptancarbonsäure. Vereinigt sich mit HBr in Eisessig zu dem gleichen Dihydrobromid wie α-Isophenylessigsäure (vgl. S. 833). Addirt 4 Atome Brom. Geht bei 48-stdg. Kochen mit alkoholischer Kalilauge in γ-Isophenylessigsäure (s. u.) über (BU., LINGG, *B.* **31**, 2248). — $Na.C_8H_7O_2$ (BU., L.). — $Ag.C_8H_7O_2$. Ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag (BU., L.).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_7.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen von Pseudophenylessigsäureäthylester (s. o.) im Vacuum auf 150° (BUCHNER, LINGG, *B.* **31**, 402). — Oel. Kp_{15}: 115°.

***Amid** $C_8H_9ON = C_7H_7.CO.NH_2$ (*S. 1356*). *B.* Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf das Chlorid der Säure (BUCHNER, LINGG, *B.* **31**, 403). — Blättchen aus viel Aether. Schmelzp.: 98°.

c) ****γ-Isophenylessigsäure,*** frühere Bezeichnung: γ-p-Methylendihydrobenzoësäure (*S. 1356, Z. 14 v. o.*). Constitution: $\begin{matrix}\text{CH}_2\text{.CH:CH}\\ \text{:}\\ \text{CH:CH.CH}\end{matrix}\!\!\geqslant\!\text{C.CO}_2\text{H}$ (?) (BUCHNER, *B.* **31**, 2243). *B.* Durch 48-stdg. Kochen von β-Isophenylessigsäure (s. o.) mit alkoholischer Kalilauge (BU., LINGG, *B.* **31**, 2249). — Oel.

*Amid $C_8H_9ON = C_7H_7.CO.NH_2$ (*S. 1356*). Blättchen aus Aether. Schmelzp.: 94° bis 97°. Färbt sich an der Luft allmählich gelb. Lösung in conc. Schwefelsäure hellgelb (BUCHNER, LINGG, *B.* **31**, 2249).

d) ***α-Isophenylessigsäure.*** Constitution: $\begin{matrix}\text{CH:CH.CH}_2\\ \text{:}\\ \text{CH:CH.CH}\end{matrix}\!\!\geqslant\!\text{C.CO}_2\text{H}$(?) (BUCHNER, *B.* **31**,

2242; BRAREN, BU., *B.* **34**, 987). *B.* Beim Kochen von Pseudophenylessigsäureamid (S. 832) mit Natronlauge (BU., *B.* **30**, 635). — Schwach gelbliche Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 71°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. K = 0,00379 (ROTH, *B.* **33**, 2033). Entfärbt sofort Permanganat in Sodalösung. Geht durch Wasserstoffzufuhr in Cycloheptancarbonsäure über. Vereinigt sich mit HBr in Eisessiglösung, bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zu einem Dihydrobromid vom Schmelzp.: 164°, liefert aber beim Erhitzen der Lösung auf 100° ein gesättigtes Trihydrobromid vom Schmelzp.: 199° neben Dibromtetrahydro-p-Toluylsäure (BU., *B.* **31**, 2246). Addirt in Eisessiglösung 4 Atome Brom zu zwei verschiedenen Tetrabromiden (BU., LINGG, *B.* **31**, 2248). — $Ag.C_8H_7O_2$. Sehr lichtempfindlich. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Amid $C_8H_9ON = C_7H_7.CO.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Isophenylessigsäurechlorid in conc. wässeriges Ammoniak (BUCHNER, *B.* **30**, 635). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 129°. Ziemlich löslich in Wasser. Liefert beim Kochen mit Natronlauge Isophenylessigsäure zurück.

3. *Säuren $C_9H_{10}O_2$ (*S. 1356–1380*).

1) ***Phenäthylcarbonsäure, Hydrozimmtsäure, Benzylessigsäure, β-Phenylpropionsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1356–1370*). Monoklin (BÖRIS, *G.* **30** I, 73; *R. A. L.* [5] **8** II, 189). Flüssige, unterkühlte Hydrozimmtsäure ist in Wasser löslicher, als feste Hydrozimmtsäure bei gleicher Temperatur (BRUNER, *Ph. Ch.* **23**, 543). Auflösungsgeschwindigkeit: B., TOLLOCZKO, *Ph. Ch.* **35**, 286. Krystallisationsgeschwindigkeit: FRIEDLÄNDER, TAMMANN, *Ph. Ch.* **24**, 152. Trennung von Benzoësäure: SALKOWSKI, *C.* **1897** I, 325. — *Calciumsalz. Löslich in 23 Thln. Wasser von 27°. — *Baryumsalz. Löslich in 33 Thln. Wasser von 27° und in 1000 Thln. Methylalkohol von 25° (MICHAEL, *B.* **34**, 3657).

***Aethylester** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1357*). Kp: 247,2° (i. D.). D^4_4: 1,0302. D^{15}_{15}: 1,0212. D^{25}_{25}: 1,0144. D^{50}_{50}: 1,0015. D^{100}_{100}: 0,9861. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,16 bei 15,9° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238).

Ester des activen ($[\alpha]_D$: —4,4°) **Amylalkohols** $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.C_5H_{11}$. $Kp_{728,5}$: 279—281°. D^{22}_4: 0,976. n_D: 1,4875 bei 20,8°. $[\alpha]_D$: 2,15° bei 22° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 294). Kp_{28}: 172° (i. D.). D^{20}: 0,9721. $[\alpha]_D$: +2,26° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 579).

***Chlorid** $C_9H_9OCl = C_6H_5.CH_2.CH_2.COCl$ (*S. 1357*). *Darst.* Durch Einwirkung von 35 g PCl_5 auf eine Lösung von 25 g Hydrozimmtsäure in 50 g Chloroform (TAVERNE, *R.* **16**, 39 Anm.). — Flüssig, selbst bei —60°. Kp_{25}: 122°. D^{21}: 1,135 (T.). Kp_{18}: 122—125° unter theilweiser Zersetzung. Kp_{760}: 225° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 834). Kp_{75}: 154—155° (KIPPING, *Soc.* **65**, 484). Beim Erwärmen der Lösung in Ligroïn mit $AlCl_3$ entstehen α-Hydrindon (Hptw. Bd. III, S. 158) und das Keton $C_{18}H_{15}OCl$ (Hptw. Bd. III, S. 253, Z. 9 v. o.).

***Amid** $C_9H_{11}ON = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1357*). Durch Einwirkung von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Stickstoffoxydul und 2,4-Dinitrohydrozimmtsäure (Hptw. Bd. II, S. 1361) (TAVERNE, *R.* **17**, 195).

Monomethylamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) in Gegenwart von Kalilauge (T., *R.* **16**, 39). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 59—60°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Durch Einwirkung von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Stickstoffoxydul, Methylnitrat (Spl. Bd. I, S. 119) und 2,4-Dinitrohydrozimmtsäure (Hptw. Bd. II, S. 1361) (T., *R.* **17**, 195).

Dimethylamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.N(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Monomethylamid (s. o.) (T., *R.* **16**, 42). — Syrupöse Flüssigkeit. Kp_{10}: 162°. Kp_{33}: 181°. D^{17}: 1,0374. Durch Einwirkung von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Dimethylnitramin (Spl. Bd. I, S. 599) und 2,4-Dinitrohydrozimmtsäure (Hptw. Bd. II, S. 1361) (T., *R.* **17**, 195).

***Nitril** $C_9H_9N = C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$ (*S. 1357*). *V.* {Im ätherischen Oel der Brunnenkresse (....) (HOFMANN, ...)}; vgl. dazu GADAMER, *B.* **32**, 2339.

Hydrozimmthydroxamsäure $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5.CH_2.CH_2.C(OH):NOH$. *B.* Aus Hydrozimmtsäureester (s. o.) durch NH_4OCl und CH_3ONa (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 197). — Nadeln oder Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 78°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt sauer; mit $FeCl_3$ kirschrothe Färbung. — $C_9H_{11}O_3NCu$ =

$C_9H_9O_2NCu + H_2O$ oder $C_9H_9N(OH).O.CuOH$. Grüner Niederschlag. Leicht löslich in Mineralsäuren und Eisessig, unlöslich in verdünnter Essigsäure.

Acetylhydrozimmthydroxamsäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5.CH_2.CH_2.C(OH):N.O.CO.CH_3$. *B.* Aus Hydrozimmthydroxamsäure durch Acetanhydrid bei 100° (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 199). — Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure. — $K.C_{11}H_{12}O_3N$. Nadeln aus Alkohol durch Aether. Beim Erwärmen der Lösung entsteht s-Diphenäthylharnstoff (S. 307). — Ammoniumsalz. Nadeln.

Benzoylhydrozimmthydroxamsäure $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5.CH_2.CH_2.C(OH):N.O.CO.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117°. Löslich in Alkohol, etwas löslich in Aether, unlöslich in Wasser (T., P., *A.* **309**, 199).

*$1^1,1^2$-Dichlorhydrozimmtsäure, Phenyldichlorpropionsäure $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_5.CHCl.CHCl.CO_2H$ (*S. 1357—1358*). a) ***Zimmtsäuredichlorid, i-Säure** (*S. 1357, Z. 1 v. u.*). *B.* Beim Einleiten von Chlor unter jeweiligem Umschütteln im Sonnenlicht in 60 g Zimmtsäure (S. 849), vertheilt in 480 g CS_2 (LIEBERMANN, FINKENBEINER, *B.* **28**, 2235). — Schmelzp.: 167—168°. Monokline Blättchen (FOCK, *B.* **28**, 2244). 100 Thle. Benzol lösen bei 21° 2,3 Thle. Schwer löslich in CCl_4 und CS_2.

*Methylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_9H_7Cl_2O_2.CH_3$ (*S. 1358*). Monokline (FOCK, *B.* **28**, 2246) Tafeln oder Prismen.

Isomeres Zimmtsäuredichlorid [vielleicht identisch mit Allozimmtsäuredichlorid (Hptw. Bd. II, S. 1358, Z. 8 v. o.)]. *B.* Entsteht neben wenig Zimmtsäuredichlorid beim Einleiten von Chlor unter Kühlung und bei Lichtabschluss in 60 g in 750 g CCl_4 suspendirte Zimmtsäure (S. 849) (L., F., *B.* **28**, 2236). Man lässt 8—14 Tage in der Kälte im Dunkeln stehen, und verdunstet dann im Vacuum über Natronkalk und Paraffin im Dunkeln. Zur Reinigung wird das Cinchonidinsalz dargestellt. — Rhombische (F., *B.* **28**, 2244) Tafeln aus 1 Thl. Chloroform + 4 Thln. Ligroïn. Schmelzp.: 84—86°. 100 Thle. Benzol lösen bei 21° 43,1 Thle. Spielend löslich in Chloroform, CS_2 und CCl_4. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Ammoniak Chlorstyrol (S. 85). Liefert bei der Reduction mit Zink + Alkohol Zimmtsäure. — Der Methylester $C_9H_7Cl_2O_2(CH_3)$ ist flüssig.

S. 1358, Z. 27 v. u. statt: „251—253°“ lies: „136°“.

*$1^1,1^2$-Dibromhydrozimmtsäuren $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$ (*S. 1358 bis 1360*). a) ***i-α,β-Phenyldibrompropionsäure, Zimmtsäuredibromid** (*S. 1358 bis 1359*). *Darst.* Man tröpfelt 2 At.-Gew. Brom in die abgekühlte Lösung von 100 g Zimmtsäure (S. 849) in 225 ccm Aether (über $CaCl_2$ getrocknet) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **52**, 292). — Monokline (FOCK, *B.* **28**, 2243) Tafeln.

*Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_9H_7Br_2O_2.CH_3$ (*S. 1359*). Monokline (F., *B.* **28**, 2245) Tafeln.

*Aethylester $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_9H_7Br_2O_2.C_2H_5$ (*S. 1359*). Monokline (F., *B.* **28**, 2246) Tafeln. Giebt bei der Behandlung mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung als Hauptproduct β-Aethoxyzimmtsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 1653) (LEIGHTON, *Am.* **20**, 136).

Cinnamoylkoprosterindibromid $C_{36}H_{54}O_2Br_2 = C_9H_7Br_2O.O.C_{27}H_{47}$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom, gelöst in CS_2, in die Lösung von Cinnamoylkoprosterin (S. 851) in CS_2 (BONDZYNSKI, HUMNICKI, *H.* **22**, 402). — Krystalle aus Chloroform + Alkohol. Schmelzp.: 165—166°. Sehr leicht löslich in Chloroform und CS_2, ziemlich schwer in Alkohol.

Cinnamoylcholesterinbromid $C_{36}H_{50}O_2Br_4 = C_9H_7Br_2O_2.C_{27}H_{43}Br_2$ (vgl. Cholesterin S. 654). *B.* Aus Cinnamoylcholesterin (S. 851) und Br + CS_2 (B., H.). — Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether u. s. w.

Phenyldibrompropionsäurediäthylamid $C_{13}H_{17}ONBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Zimmtsäurediäthylamid (S. 851) und Brom (VORLÄNDER, HERMANN, *C.* **1899** I, 730). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 127°.

*S. 1359, Z. 22 v. u. statt: „B. 26, 829; 1, 1664“ lies: „B. **26**, 829, 1664“.*

d) ***Zimmtsäure-Allodibromid** (*S. 1359, Z. 13 v. u.*). *B.* Neben dem gewöhnlichen Dibromid (s. o.) aus Zimmtsäure (S. 849) und Brom im Dunkeln (MICHAEL, *B.* **34**, 3664). — Schmelzp.: 89—91°.

*Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_9H_7Br_2O_2.CH_3$ (*S. 1359*). *B.* Entsteht, neben dem gewöhnlichen Methylester-Dibromid (s. o.), aus Zimmtsäuremethylester (S. 850) und Brom in CCl_4 im Dunkeln (M., *B.* **34**, 3663). — Schmelzp.: 50—53°.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_9H_7Br_2O_2.C_2H_5$. *B.* Aus Zimmtsäureäthylester (S. 850) und Brom in CCl_4 (neben dem gewöhnlichen Aethylester-Dibromid, s. o.) im Dunkeln

(M., *B.* **34**, 3661). — Schmelzp.: 28—30°. Prismatische Krystalle. Leicht löslich in Aether und Chloroform. Bei der Umsetzung mit Silberbenzoat entsteht Dibenzoylphenylglycerinsäureester vom Schmelzp. 109° (Spl. zu Bd. II, S. 1761).

2,4,6-Tribromphenylpropionsäure $C_9H_7O_2Br_3 = C_6H_2Br_3.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus 2,4,6-Tribrom-3-Aminophenylpropionsäure (S. 837) und Aethylnitrit (V. Meyer, *B.* **28**, 1268). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 150°.

Methylester $C_{10}H_9O_2Br_3 = C_9H_6Br_3O_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 78° (V. M.).

Phenyl-β-Chlor-α-Jodpropionsäure $C_9H_8O_2ClJ = C_6H_5.CHCl.CHJ.CO_2H$. *B.* Man verreibt 1 Mol.-Gew. gepulverte Zimmtsäure (S. 849) mit 1⅛ Mol.-Gew. einer ätherischen Lösung von ClJ + HCl (*J.* **1877**, 216) und lässt dann unter häufigem Verreiben über KOH und H_2SO_4 stehen (Erlenmeyer, *A.* **289**, 270). — Blättchen aus Ligroïn + Chloroform. Schmelzp.: 122—123° unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Bei längerem Stehen, sofort beim Kochen mit Wasser entsteht Phenyljodmilchsäure (Hptw. Bd. II, S. 1573). Mit KJ-Lösung entsteht Zimmtsäure. Alkoholische Kalilauge erzeugt β-Phenyl-β-Aethoxy-α-Jodpropionsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1573).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2ClJ = C_9H_7ClJO_2.CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Zimmtsäuremethylester (S. 850) mit wässeriger Chlorjodsalzsäure von 10% (E.). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 97—98° unter Röthung. Leicht löslich in Ligroïn und Aether.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_2ClJ = C_9H_7ClJO_2.C_2H_5$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 69—70° unter Röthung (E.).

p-Cyan-Phenylpropionsäure $CN.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1851, sub 5.*

Phenylcyanpropionsäuren $C_6H_5.CH(CN).CH_2.CO_2H$ und $C_6H_5.CH_2.CH(CN).CO_2H$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1848—1849.*

***Nitrohydrozimmtsäuren** $C_9H_9O_4N = NO_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1361*). a) ***o-Nitrohydrozimmtsäure** (*S. 1361*). *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 5 g o-Nitrobenzylmalonsäurediäthylester (Spl. zu Bd. II, S. 1849) mit 25 g Salzsäure von 25% auf 145° (Reissert, *B.* **29**, 635). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 115°.

c) ***p-Nitrohydrozimmtsäure** (*S. 1361*). **Amid** $C_9H_{10}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Nitriren von Hydrozimmtsäureamid (S. 833) (Taverne, *R.* **16**, 255). — Nadeln aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 174—175°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in heissem Benzol und Chloroform.

Monomethylamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus Hydrozimmtsäuremonomethylamid (S. 833) und conc. Salpetersäure (T., *R.* **16**, 40). — Nadeln aus Wasser oder Chloroform. Schmelzp.: 166—167°. Schwer löslich in Aether und Alkohol.

Dimethylamid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrozimmtsäuredimethylamid (S. 833) durch conc. Salpetersäure (T., *R.* **16**, 42). — Schmelzp.: 90—91°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, schwer löslich in Wasser.

***Nitrophenyldibrompropionsäure** $C_9H_7O_4NBr_2 = NO_2.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$ (*S. 1362*). a) ***o-Säure** (*S. 1362*). {*B.* Aus o-Nitrozimmtsäure und Brom}. Vgl.: D.R.P. 11857; *Frdl.* **I**, 127.

***Aminohydrozimmtsäuren** $C_9H_{11}O_2N$ (*S. 1363—1366*). a) ***o-Aminohydrozimmtsäure** (*S. 1363*). ***Hydrocarbostyril** $C_9H_9ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ NH.CO\end{matrix}$ (*S. 1363*). *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer ätherischen Lösung vom α-Hydrindonoxim (Hptw. Bd. III, S. 158) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 (Kipping, *Soc.* **65**, 491). Beim Schmelzen von Hydrocarbostyril-β-Carbonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 240) (Reissert, *B.* **29**, 667). — Rhombische (Bäckström, Pope, *Soc.* **65**, 491) Prismen.

o-Phenylureïdohydrozimmtsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. o-Phenylureïdozimmtsäure (S. 855), gelöst in 50 Thln. Wasser unter Zusatz von Natronlauge, mit überschüssigem Natriumamalgam (Paal, Ganser, *B.* **28**, 3229). — Täfelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Chloroform, Aether und Benzol.

b) ***m-Aminohydrozimmtsäure** (*S. 1363*). **m-Phenylureïdohydrozimmtsäure** $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei der Reduction von m-Phenylureïdozimmtsäure (S. 856) mit Natriumamalgam (P., G., *B.* **28**, 3230). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 180°.

c) ***p-Aminohydrozimmtsäure** (*S. 1363—1364*). **Aethylester** $C_{11}H_{15}O_2N = C_9H_{10}NO_2.C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von salzsaurer p-Amino-

hydrozimmtsäure mit Alkohol (SALKOWSKI, *B.* **28**, 1921). — Oel. Erstarrt bei 0°. — $C_{11}H_{15}O_2N.HCl$. Krystalle.

Amylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_9H_{10}NO_2.C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Aethylester (S.). — Oel. — $C_{14}H_{21}O_2N.HCl$. Nadeln.

S. 1364, Z. 16 v. o. statt: „B. **45**" *lies: „B.* **15**".

p-Phenylureïdohydrozimmtsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Analog dem o-Derivat (S. 835) (P., G., *B.* **28**, 3231). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 218°. Fast unlöslich in Aether, Benzol und CS_2.

e) ***Racemische 1²-Aminohydrozimmtsäure, Racemisches Phenylalanin*** $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1364—1365*). *B.* {Beim Behandeln} *des entsprechenden Nitrils* (Hptw. Bd. II, S. 1365) {mit HCl (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 194)}. — *Darst.* Durch 8-stdg. Kochen von racemischem Benzoylphenylalanin (s. u.) mit 125 Thln. 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2384). Durch Spaltung des Phenacetylphenylalanins (s. u.) mittels Salzsäure bei 150° (E., *B.* **30**, 2980). — Zersetzt sich bei 256°. — *Chlorhydrat. Entspricht, im Vacuum getrocknet, der Formel $C_9H_{11}O_2N.HCl$, bei 100° getrocknet dagegen der Formel $2(C_9H_{11}O_2N)HCl$. (E., KUNLIN, *A.* **307**, 158).

Aethylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2.C_2H_5$. Dickflüssiges Oel. Kp_{10}: 143°. D^0_{15}: 1,065. Schwer löslich in Wasser (E. FISCHER, *B.* **34**, 450). — Pikrat. Prismen. Schmelzp.: 156,5° (corr.).

*Phenyllactimid, 3,6-Dibenzyl-2,5-Diacipiperazin $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.CH<{NH.CO \atop CO.NH}>CH.CH_2.C_6H_5$ (*S. 1365*). *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von inactivem Phenylalaninäthylester (s. o.) im Rohr auf 180° (E. F., *B.* **34**, 451).

Racemische α-Phenylureïdohydrozimmtsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.CH_2.CH(NH.CO.NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus racemischem Phenylalanin und Phenylisocyanat (S. 183) (MOUNEYRAT *B.* **33**, 2396). — Schmelzp.: gegen 182° unter Zersetzung.

*Racemisches Benzoylphenylalanin $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1365, Z. 26 v. u.*). *B.* {....α-Benzoylaminozimmtsäure .... Natriumamalgam (ERLENMEYER, *A.* **275**, 17}; vgl. auch: E. F., M., *B.* **33**, 2383). — Schmelzp.: 187—188° (corr.) (E. F., M.).

N-Phenacetylphenylalanin $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen seines Amids (s. u.) mittels Natronlauge (ERLENMEYER jun., *B.* **30**, 2976; E., KUNLIN, *A.* **307**, 154). Durch Reduction der 1²-Phenacetaminozimmtsäure (S. 857) mit dem Fünffachen der berechneten Menge Natriumamalgam, während ein langsamer CO_2-Strom die auf 50—60° erwärmte Lösung passirt (E., *B.* **31**, 2239; E., K., *A.* **307**, 169). — Krystalle (aus absolutem Alkohol und Benzol). Schmelzp.: 126°. Löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in heissem Wasser und in Benzol. Wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° in Phenylalanin und Phenylessigsäure (S. 812) gespalten. — $Na.C_{17}H_{16}O_3N$. Nadeln (aus heissem Wasser). Schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā.

Aethylester $C_{19}H_{21}O_3N = C_{17}H_{16}NO_3.C_2H_5$. Angenehm riechendes Oel (E., K.).

Amid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Bildet sich durch Einwirkung von conc. Ammoniak unter Druck auf α-Benzoylaminozimmtsäure (S. 856) (neben Benzamid) und auf Phenylbrenztraubensäure (Hptw. Bd. II, S. 1641) unter CO_2-Abspaltung (E., *B.* **30**, 2976; vgl. PLÖCHL, *B.* **16**, 2822; **17**, 1616; E., K., *A.* **307**, 152). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 186°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Wird durch Natronlauge bei 100° zur Säure verseift.

f) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1365, sub f aufgeführte Phenylaminopropionsäure ist die* ***l-Modification der 1²-Aminohydrozimmtsäure (l-Phenylalanin)*** (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2386). *B.* Bei der Zersetzung des Caseïns (Hptw. Bd. IV, S. 1603) (E. F., *H.* **33**, 171) und des Fibroïns (Hptw. Bd. IV, S. 1631) (E. F., SKITA, *H.* **33**, 188) mit rauchender Salzsäure. — Bei der Oxydation mit Schwefelsäure + Kaliumbichromat tritt der Geruch des Phenylacetaldehyds (Hptw. Bd. III, S. 52) auf (empfindliche Reaction auf Phenylalanin) (E. F., SK.).

g) ***d-Modification der 1²-Aminohydrozimmtsäure, d-Phenylalanin.*** *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von Benzoyl-d-Phenylalanin (S. 837) mit der 120-fachen Menge 10%iger Salzsäure (E. F., M., *B.* **33**, 2385). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp. (bei raschem Erhitzen): 283—284° (corr.) unter Gasentwickelung. Löslich in 35,5 Thln. Wasser von 16°. $[\alpha]_D^{16}$ (in wässeriger Lösung; p = 2,03): +35,08° (in 18%iger Salzsäure $[\alpha]_D^{20}$: +7,07°).

d-α-Phenylureïdohydrozimmtsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.CH_2.CH(NH.CO.NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus d-Phenylalanin und Phenylisocyanat (S. 183) in n-Natronlauge (E. F., M., *B.* **33**, 2386). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 180—181° (corr.). Leicht löslich in

heissem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Ligroïn. $[\alpha]_D^{20}$ (in alkalischer Lösung): —61,3° (E. F., *H.* **33**, 173 Anm.).

Anhydrid, γ-Phenyl-C-Benzylhydantoïn $C_{16}H_{14}O_2N_2 = \frac{C_6H_5.CH_2.CH.CO}{NH.CO}>N.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von α-Phenylureïdohydrozimmtsäure (s. o.) mit 25%iger Salzsäure (M., *B.* **33**, 2396). — Nadeln aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 173—174°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, sehr wenig in Wasser.

Benzoyl-d-Phenylalanin $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Spaltung des racemischen Benzoylphenylalanins (S. 836) mittels des Cinchoninsalzes (E. F., M., *B.* 33, 2384). — Nadeln aus 200 Thln. heissem Wasser. Schmelzp.: 145—146° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$ (in alkalischer Lösung): —17,1°. — **Cinchoninsalz.** Nadeln aus 100 Thln. heissem Wasser. Schmelzp.: 180—181° (uncorr.).

Phenylureïdozimmtsäuredibromid, Phenylureïdo-1¹,1²-Dibromhydrozimmtsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2Br_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. a) ***o-Derivat.*** *B.* Bei mehrtägigem Stehen im Dunkeln von o-Phenylureïdozimmtsäure, (S. 855), suspendirt in Chloroform, mit 2 At.-Gew. Brom (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3229). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 227°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester.

b) ***m-Derivat.*** *B.* Aus m-Phenylureïdozimmtsäure (S. 856), suspendirt in Chloroform und Brom (P., G.). — Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 240°. Nadeln aus Eisessig.

c) ***p-Derivat.*** *B.* Analog dem o-Derivat (P., G.). — Kügelchen oder Täfelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: oberhalb 200° unter Zersetzung.

2,4,6-Tribrom-3-Aminophenylpropionsäure $C_9H_8O_2NBr_3 = NH_2.C_6HBr_3.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus m-Aminohydrozimmtsäure (S. 835), gelöst in verdünnter Schwefelsäure, und überschüssigem Bromwasser (V. MEYER, *B.* **28**, 1268). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 188°.

* **Diaminohydrozimmtsäure** $C_9H_{12}O_2N_2$ (*S. 1366—1367*). d) ****1¹,1²-Diaminohydrozimmtsäure*** $C_6H_5.CH(NH_2).CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1367*). *Die im Hptw. aufgeführte* α-**Benzoyldiaminohydrozimmtsäure** *und ihr* **Anhydrid** $C_{16}H_{14}O_2N_2$ *sind zu streichen;* vgl. ERLENMEYER jun., KUNLIN, *A.* **307**, 146.

1²-Hydroxylaminohydrozimmtsäure $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5.CH_2.CH(NH.OH).CO_2H$. *B.* Bildet sich neben einer Verbindung C_8H_8ON beim Kochen von Isonitraminohydrozimmtsäure (s. u.) mit Salzsäure (W. TRAUBE, *B.* **28**, 2301). Beim Neutralisiren mit NH_3 scheidet sich zuerst die Verbindung C_8H_8ON aus. — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 157—158°. Löslich in Säuren und Alkalien. Wird durch salpetrige Säure in Isonitraminohydrozimmtsäure zurückverwandelt. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte.

1²-Isonitraminohydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_4N_2 + 2H_2O = C_6H_5.CH_2.CH(N_2O_2H).CO_2H + 2H_2O$. *B.* Beim Einleiten von NO in die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Benzylacetessigester (Hptw. Bd. II, S. 1664) und Verseifen des Productes durch Natronlauge (W. T., *B.* **28**, 1794). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 72°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Benzol. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Hydroxylaminohydrozimmtsäure (s. o.) und eine Verbindung C_8H_8ON (s. u.), bei der Reduction mit Natriumamalgam Hydrazinohydrozimmtsäure (s. u.). — $NH_4.C_9H_9O_4N_2$. Blättchen. Schmelzp.: 179°.

Verbindung C_8H_8ON. *B.* Entsteht neben 1²-Hydroxylaminohydrozimmtsäure beim Kochen von Isonitraminohydrozimmtsäure (s. o.) mit Salzsäure (W. T., *B.* **28**, 2301). — Nädelchen aus Eisessig. Verpufft beim Erhitzen. Fast unlöslich in Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

1²-Isonitraminohydrozimmtsäuredimethyläther $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_7H_7.CH(CO_2.CH_3).N_2O_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz durch CH_3J (SIELAFF, *A.* **300**, 133). — Krystalle. Schmelzp.: 82°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

S. 1368, Z. 22 v. u. statt: „A. ***222***" *lies: „A.* ***221***".
S. 1368, Z. 5 v. u. statt: „A. ***222***" *lies: „A.* ***221***".
S. 1369, Z. 1 v. o. statt: „A. ***222***" *lies: „A.* ***221***".

1²-Hydrazinohydrozimmtsäure $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.CH(NH.NH_2).CO_2H$. *B.* Bei der Reduction von 1²-Isonitraminohydrozimmtsäure (s. o.) mit Natriumalgam (W. TRAUBE, LONGINESCU, *B.* **29**, 675). — Kleine Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 196°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether.

2) ****Hydratropasäure, α-Phenylpropionsäure*** $C_6H_5.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 1370 bis 1372*). *B.* Beim Schmelzen von Phenylmethylmalonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1851) (W. WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **28**, 816). — *Ag.Ā. Blättchen und Nadeln.

*Chlorhydratropasäure $C_9H_9O_2Cl$ (*S. 1370*). a) *1[1]-Säure* $C_6H_5.CCl(CH_3).CO_2H$ (*S. 1370*). *B.* {....(LADENBURG, *A.* **277**, 77}; *B.* **12**, 948).

*Dibromhydratropasäure $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5.CBr(CH_2Br).CO_2H$ (*S. 1370—1371*). Ueber die Zersetzung der Säure durch Soda vgl.: SSEMENOW, *Ж.* **31**, 296; *C.* **1899** I, 1206.

Aminohydratropasäure** $C_9H_{11}O_2N$ (*S. 1371—1372*). a) ***o-Säure (*S. 1371*).

*Anhydrid, Atroxindol $C_9H_9ON = C_6H_4<{NH \atop CH(CH_3)}>CO$ (*S. 1371*). *Darst.* Aus Propionylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 666) und Kalk bei 190—200° (BRUNNER, *M.* **18**, 533). — Bildet zwei enantiotrope Modificationen vom Schmelzp.: 113° und 123°. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen. Bei der Methylirung entsteht Pr-1-Methyl-3,3-Dimethylindolinon (Hptw. Bd. IV, S. 226) neben Pr-3,3-Dimethylindolinon (Hptw. Bd. IV, S. 225).

Derivate des Atroxindols *s. Hptw. Bd. IV, S. 223 und Spl. dazu.*

S. 1372, Z. 17 v. o. statt: „119,5°" lies: „169,5°".

3) ****o-Aethylbenzoësäure, 1-Aethylbenzoësäure(2)*** $(C_2H_5)^1C_6H_4(CO_2H)^2$ (*S. 1372 bis 1373*) (*im Hptw. als 2-Aethylphenmethylsäure beziffert*). *B.* Bei 60—65-stdg. Erhitzen auf ca. 137° von je 10 g α-Methylphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1579, Z. 25 v. u.) mit 35 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 2,5 g gelbem Phosphor (GIEBE, *B.* **29**, 2534). — Nadeln aus heissem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit conc. Salpetersäure + Vitriolöl entstehen 5- und 4-Nitro-2-Aethylbenzoësäure (s. u.). Mit Chlor bei 200° entsteht Tetrachlormethylphtalid. — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (SALZER, *B.* **30**, 104). Wird bei 100° rasch wasserfrei. — $Cu.\bar{A}_2$ bei 100°. Hellblaugrüner, pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_9O_2.C_2H_5$. Kp_{763}: 231° (GIEBE, *B.* **29**, 2534).

Chlorid $C_9H_9OCl = C_2H_5.C_6H_4.COCl$. Flüssigkeit. $Kp_{744,5}$: 219° (GIEBE, *B.* **29**, 2535).

Amid $C_9H_{11}ON = C_2H_5.C_6H_4.CO.NH_2$. Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 151—153° (GIEBE, *B.* **29**, 2535). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

o-Aethylbenzoylharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_2H_5.C_6H_4.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Aethylbenzoësäurechlorid (s. o.) mit 1½ Mol.-Gew. Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725) auf 135° (G.). — Flocken aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 197—198°.

Nitril $C_9H_9N = C_2H_5.C_6H_4.CN$. *B.* Beim Destilliren von o-Aethylbenzamid (s. o.) mit überschüssigem P_2O_5 (GIEBE, *B.* **29**, 2535). Bei 10-stdg. Erhitzen auf 200° von 1 Mol.-Gew. o-Aethylbenzoësäure mit 1 Mol.-Gew. Rhodanblei (G.). — Oel. Kp: 212°.

Nitro-1-Aethylbenzoësäure(2) $C_9H_9O_4N = (C_2H_5)^1C_6H_3(NO_2)(CO_2H)^2$. a) ***4-Nitroderivat.*** *B.* Entsteht neben dem 5-Nitroderivat (s. u.) bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 4 ccm Vitriolöl in, mit 4 ccm conc. Salpetersäure übergossene, o-Aethylbenzoësäure (1 g) (GIEBE, *B.* **29**, 2536). Man trennt die beiden Säuren durch fractionirte Krystallisation der Silbersalze aus heissem Wasser, Chloroform oder Benzol. — Krystalle. Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Eisessig, Aceton und Essigester, unlöslich in Ligroïn. Die freie Säure, wie auch ihre Salze, sind schwerer löslich als das 5-Nitroderivat. Mit HNO_3 bei 150° entsteht 4-Nitrophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1822).

Der Aethylester siedet gegen 290° unter theilweiter Zersetzung (G.).

b) ***5-Nitroderivat.*** *B.* Siehe das 4-Nitroderivat (G., *B.* **29**, 2536). — Krystalle. Schmelzp.: 126°. Die freie Säure, wie ihre Salze, sind leichter löslich als das 4-Nitroderivat. Mit HNO_3 bei 150° entsteht 4-Nitrophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1822). Unlöslich in Ligroïn.

Der Aethylester siedet gegen 290° unter theilweiser Zersetzung (G.).

Bis-5-Nitro-1-Aethylbenzoylhydrazin $C_{18}H_{18}O_6N_4 = [C_2H_5.C_6H_3(NO_2).CO.NH.]_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 5-Nitro-1-Aethylbenzoësäure(2) (s. o.) und Hydrazinhydrat (G., *B.* **29**, 2540). — Lockere Masse aus Fuselöl. Schmelzp.: 245—245,5° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in Alkohol.

Amino-2-Aethylbenzoësäure(1)** $C_9H_{11}O_2N$ (*S. 1372*). a) ***1[2]-Aminoderivat $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.NH_2$ und **Derivate** *s. Hptw. Bd. II, S. 1372, Z. 26 v. o. bis S. 1373, Z. 2 v. o.*

b) ***4-Aminoderivat*** $(C_2H_5)^1C_6H_3(NH_2)^4(CO_2H)^2$. *B.* Beim Eintragen von 4-Nitroäthylbenzoësäure (s. o.) in ein erwärmtes Gemisch aus Zinn und Salzsäure (GIEBE, *B.* **29**, 2537). Das Hydrojodid entsteht bei 2½-stdg. Erhitzen auf 175° von 1 g Methyl-m-Nitrophtalid mit 0,4 g rothem Phosphor und 4,2 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (G., *B.* **29**, 2538). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 179—180°. Schwer löslich in Chloro-

form und Benzol, leicht in Aether. Zerfällt beim Destilliren mit Baryt in CO_2 und p-Aminoäthylbenzol (S. 306). — Sulfat. Leicht löslich (Unterschied von 5-Amino-Aethylbenzoësäure, s. u.). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

c) ***5-Aminoderivat*** $(C_2H_5)^1C_6H_3(NH_2)^5(CO_2H)^2$. *B.* Aus 5-Nitroäthylbenzoësäure (S. 838), Sn und HCl (G.). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 179—180°. Leichter löslich als 4-Amino-Aethylbenzoësäure (s. o.). Wird von Salzsäure bei 150° nicht verändert. — Sulfat. In Wasser sehr wenig löslich (Unterschied von 4-Aminoäthylbenzoësäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

o-Aethylthiobenzamid $C_9H_{11}NS = C_2H_5.C_6H_4.CS.NH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von o-Aethylbenzonitril (S. 838) mit conc., alkoholischem Schwefelammonium auf 110° (GIEBE, *B.* **29**, 2536). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 78—79°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

5) ****p-Aethylbenzoësäure*** $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1373*). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (ASCHENBRANDT, *A.* **216**, 219).

6) ****o-Tolylessigsäure*** $(CH_3)^1C_6H_4(CH_2.CO_2H)^2$ (*S. 1373*).

S. 1373, Z. 15 v. u. statt: „Benzoylchlorid" lies: „Benzylchlorid".

o-Tolylessigsäurethiamid $C_9H_{11}NS = CH_3.C_6H_4.CH_2.CS.NH_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 19 g o-Tolylessigsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1373) mit 5 Thln. alokoholischem Schwefelammonium auf 100° (GOLDBERG, *B.* **33**, 2823). — Krystallinische Masse aus Wasser. Schmelzp.: 115°.

Aethylenderivat der Isoform, μ-o-Tolubenzylthiazolin $C_{11}H_{13}NS = \begin{matrix} CH_2.S \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>C.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch 1—1½-stdg. Kochen von o-Tolylessigsäurethiamid (s. o.) mit Aethylenbromid (*G.*, *B.* **33**, 2823). Durch 20 Minuten langes Erhitzen von 1,5 g o-Tolylessigsäurethiamid mit 2,2 g β-Bromäthylaminbromhydrat (Spl. Bd. I, S. 601) auf 150° bis 160° (G.). — Oel. — $(C_{11}H_{13}NS.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 191°. — Pikrat $C_{11}H_{13}NS.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 154—155°. Schwer löslich.

β-Methyl-μ-o-Tolubenzylthiazolin $C_{12}H_{15}NS = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>C.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-Tolylessigsäurethiamid mit β-Brompropylaminbromhydrat (Spl. Bd. I, S. 604) (G., *B.* **33**, 2824). — Gelbes Oel. Riecht stark nach Coniin. — $(C_{12}H_{15}NS.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156—157°. — Pikrat $C_{12}H_{15}NS.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Alkohol.

7) ****m-Tolylessigsäure, 1-Methylphenylessigsäure(3)*** $(CH_3)^1C_6H_4(CH_2.CO_2H)^3$ (*S. 1373—1374*). 4-Nitroderivat $C_9H_9O_4N = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^4(CH_2.CO_2H)^3$. *B.* Bei der Oxydation von o-Nitro-m'-Methylphenylbrenztraubensäure mit H_2O_2 in Gegenwart von verdünnter Natronlauge (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 391). — Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt: 149°. Leicht löslich. Bei der Reduction mit Sn + HCl entsteht p-Methyloxindol (vgl. unten).

p-Methyloxindol $C_9H_9ON = CH_3.C_6H_3<{CH_2 \atop NH}>CO$ *s. Spl zu Bd. IV, S. 223.*

m-Tolylessigsäurethiamid $C_9H_{11}NS = CH_3.C_6H_4.CH_2.CS.NH_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 69° (BRAUN, *B.* **28**, 1392).

8) ****p-Tolylessigsäure*** $(CH_3)^1C_6H_4(CH_2.CO_2H)^4$ (*S. 1374—1375*). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (CLAUS, KROSEBERG, *B.* **20**, 2051).

S. 1374, Z. 22 v. u. streiche: „$Na.\bar{A} + H_2O$".

9) ****1,2-Dimethylbenzoësäure(3) (α-Hemellithylsäure)*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_3(CO_2H)^3$ (*S. 1375*). — *Ca-Salz. Nadeln. Leicht löslich. — Ba-Salz. Nadeln aus conc., wässeriger Lösung + Alkohol. — Pb-Salz. Amorph. Leicht löslich in heissem Wasser. — Cu-Salz. Unlösliches, weisses Pulver. — Ag-Salz. Nadeln. Löslich in heissem Wasser (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2437).

10) ****1,2-Dimethylbenzoësäure(4), a-o-Xylylsäure*** (*die Bezeichnung „p-Xylylsäure" des Hptw. wird besser der Säure Nr. 14 ertheilt*) $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_4(CO_2H)^4$ (*S. 1375*). Wird durch Natrium in Amylalkohol zu Tetra- und Hexa-Hydrosäuren (S. 707, 710) reducirt. Giebt durch Oxydation mit $KMnO_4$ Methylterephtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1845) (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 159).

Kyan-a-o-xylin $C_{27}H_{27}N_3$ = $\begin{matrix} N:C[C_6H_3(CH_3)_2^{3,4}].N \\ (CH_3)_2^{3,4}C_6H_3.C \quad - N \quad C.C_6H_3(CH_3)_2^{3,4} \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von 5 g Bromcyan (Spl. Bd. I, S. 800) in 5 g o-Xylol + 5 g CS_2 mit 6,3 g $AlCl_3$, neben etwas Xylonitril (Hptw. Bd. II, S. 1375, Z. 17 v. u.) (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1055). — Nädelchen aus Benzol, die bei 204° sintern und bei 210° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220° entsteht a-o-Xylylsäure.

1,2-Dimethylthiobenzanilid(4) $C_{15}H_{15}NS = (CH_3)_2^{1,2}C_6H_3.CS^4.NH.C_6H_5$. *B.* Aus o-Xylol, Phenylsenföl (S. 193) und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 576). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 106—107°.

11) ***1,3-Dimethylbenzoësäure(2), v-m-Xylylsäure*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CO_2H)^2$ (*S. 1375*). *B.* Aus diazotirter 5-Amino-1,3-Dimethylbenzoësäure(2) (s. u.) wird durch KJ die entsprechende Jodverbindung dargestellt und diese mit Zinkstaub und Ammoniak reducirt (NOYES, *Am.* **20**, 813). — Weisse Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether, ziemlich schwer in Ligroïn. Schmelzp.: 116°.

Nitril $C_9H_9N = (CH_3)_2C_6H_3.CN$. *B.* Aus diazotirtem 2-Amino-m-Xylol durch Kaliumkupfercyanür (NOYES, *Am.* **20**, 790, 792). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Ligroïn, schwer in kaltem Ligroïn.

5-Amino-1,3-Dimethylbenzoësäure(2) $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)^5(CO_2H)^2$. *B.* Aus 1,3-Dimethylterephtalamidsäure(5) durch Brom in alkalischer Lösung (NOYES, *Am.* **20**, 812). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzp.: 194—195° unter Zersetzung.

12) ***1,3-Dimethylbenzoësäure(4), a-m-Xylylsäure*** $(CH_3)_2C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1375 bis 1378*). *B.* Entsteht neben a-o-Xylylsäure (S. 839) bei 18-stdg. Kochen von 250 g 1,2,4-Trimethylbenzol mit verdünnter Salpetersäure [700 g Salpetersäure (D: 1,4) und 1250 g Wasser]. Man zieht die gebildeten Säuren mit Soda aus, stellt aus ihnen die Methylester dar und fractionirt diese (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 166). Man verseift die Ester durch alkoholisches Kali und bindet die freien Säuren an Kalk. Aus einem Gemisch von viel a-m-Xylylsäuresalz und wenig p-Xylylsäuresalz scheidet man die freien Säuren ab und krystallisirt diese aus Essigsäure, wobei zunächst die a-o-Xylylsäure auskrystallisirt (B., P.). — Bei der Oxydation von 1,3-Xylyl-4-Heptadekylketon mit Salpetersäure (D: 1,15) (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 394). — Bei der Einwirkung von $FeCl_3$ auf ein Gemisch von m-Xylol und Acetylchlorid, neben viel 2,4-Dimethylacetophenon (MEISSEL, *B.* **32**, 2420). — Aus m-Xylylglyoxylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1660—1661) durch conc. Schwefelsäure bei 100° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 369). — Wird durch Reduction mit Natrium in Isoamylalkohol in Tetra- und Hexa-Hydrosäure verwandelt. Giebt durch Oxydation mit $KMnO_4$ Methylterephtalsäure (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 159). Condensirt sich im Gegensatz zu Benzoësäure mit tertiären aromatischen Aminen zu Farbstoffen der Malachitgrünreihe (BAYER & Co., D.R.P. 101426; *C.* **1899** I, 1090).

*Nitril $C_9H_9N = (CH_3)_2C_6H_3.CN$ (*S. 1376*). — $(C_9H_9N)_2Cu_2Cl_2$. Weisse Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 787).

Kyan-m-xylin $C_{27}H_{27}N_3$ = $\begin{matrix} N:C[C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}].N \\ (CH_3)_2^{2,4}C_6H_3.C = N - C.C_6H_3(CH_3)_2^{2,4} \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von 5 g Bromcyan in 5 g m-Xylol + 5 g CS_2 mit 6,3 g $AlCl_3$ (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1056). — Blättchen aus Aceton. Schmelzp.: 154—155°.

S. 1376, Z. 5 v. u. statt: „$(CH_3)_2C_6H_3<^{NO}_{N}>C.CH_3$“ *lies:* „$(CH_3)_2C_6H_3.C<^{NO}_{N-}>C.CH_3$“.

*Bromxylylsäuren $C_9H_9O_2Br = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2Br(CO_2H)^4$ (*S. 1377*). b) ***5-Brom-1,3-Dimethylbenzoësäure(4).*** *B.* Aus 4-Aceto-5-Bromxylol(1,3) mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (NOYES, *Am.* **20**, 802). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—184°.

Jodxylylsäuren $C_9H_9O_2J = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2J(CO_2H)^4$. a) ***5(?)-Jodxylylsäure.*** *B.* Durch Oxydation von 4-Aceto-5-Jodxylol(1,3) mit $KMnO_4$ (neben einer isomeren Säure, S. 841, sub b) (NOYES, *Am.* **20**, 805). — Krystalle aus Alkohol. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser. Schmelzp.: 196—197°. Giebt durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak a-m-Xylylsäure. — Ba-Salz. Leicht löslich in Wasser. — $(C_9H_8JO_2)_2Cu + xH_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser.

5-Jod-1,3-Dimethylbenzonitril(4) $C_9H_8NJ = (CH_3)_2C_6H_2J.CN$. *B.* Aus 5-Jod-1,3,4-Xylidin durch Austausch von NH_2 gegen CN (KERSCHBAUM, *B.* **28**, 2800). — Gelbliche Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Aether und Alkohol.

b) *x-Jodxylylsäure*. *B.* Durch Oxydation von 4-Aceto-5-Jod-m-Xylol mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (neben der Säure vom Schmelzp.: 196—197°, S. 840) (N., *Am.* **20**, 806). — Schmelzp.: 172—173°. Giebt durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak a-m-Xylylsäure. — $(C_9H_8JO_2)_2Ba + 6H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

*Nitroxylylsäuren $C_9H_9O_4N = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NO_2)(CO_2H)^4$ (*S. 1377*). a) ***6-Nitroxylylsäure*** (*S. 1377*). Amid $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).CO.NH_2$. Schmelzp.: 183°. (AHRENS, *A.* **271**, 19).

1,3-Dimethylthiobenzanilid(4) $C_{15}H_{15}NS = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_3.CS^4.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Phenylsenföl und $AlCl_3$ aus m-Xylol (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 576). — Citronengelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 106,5—107,5°.

13) ****Mesitylensäure, 1,3-Dimethylbenzoësäure(5), s-m-Xylylsäure*** $(CH_3)_2C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1378—1380*). *B.* 10 g 5-Brom-1,3-Xylol, 5,8 g Chlorkohlensäureester, 2,5 g Natriumdraht und 50 g absoluter Aether bleiben, anfangs unter Kühlung, 24 Stunden stehen; dann wird der Aether verdampft und der Rückstand mit alkoholischem Kali gekocht (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1973). — Nitrirung: BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 27. — $(C_9H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$. Nadeln aus Wasser. Löslich in ca. 150 Thln. Wasser (SALZER, *B.* **31**, 505).

Chlorid $C_9H_9OCl = (CH_3)_2C_6H_3.COCl$. Oel. Kp_{10}: 109,5° (WEILER, *B.* **32**, 1910).

*Nitromesitylensäuren $C_9H_9O_4N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2).CO_2H$ (*S. 1379*). *B.* Bei der Nitrirung der Mesitylensäure mit rauchender Salpetersäure zwecks Gewinnung der 2-Nitro- und 4-Nitro-Mesitylensäure muss die Temperatur unterhalb 15° gehalten werden (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 27).

b) ****4-Nitromesitylensäure*** (*S. 1379*). *B.* Durch Oxydation von 1¹,2-Dinitromesitylen (S. 62) mit $KMnO_4$ (KONOWALOW, *B.* **29**, 2202; *Ж.* **31**, 270; *C.* **1899** I, 1238).

Dinitromesitylensäure $C_9H_8O_6N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2.CO_2H$. a) ***4,6-Dinitromesitylensäure, α-Dinitromesitylensäure.*** *B.* Entsteht neben der β-Dinitromesitylensäure (s. u.), wenn man 10 g Mesitylensäure in 35 ccm rauchende Salpetersäure (D: 1,525) bei gewöhnlicher Temperatur einträgt und die Temperatur von selbst auf 40—50° ansteigen lässt. Aus der Lösung der Baryumsalze krystallisirt zuerst das β-Salz (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 29). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 215,5—216° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich in Xylol, ziemlich leicht in Chloroform und Wasser. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht 4,6-Diamino-m-Xylol (Hptw. Bd. IV, S. 642), bei der Reduction mit Schwefelammonium 4-Amino-6-Nitromesitylensäure (s. u.).

b) ***2,4-Dinitromesitylensäure, β-Dinitromesitylensäure.*** *B.* Siehe oben die α-Säure (B., D., *B.* **34**, 32). — Nadeln aus Wasser oder Xylol. Schmelzp.: 210,5° bis 211° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und heissem Xylol, sehr wenig in Wasser und Ligroïn. Bei der Reduction mit Schwefelammonium entsteht Nitroaminomesitylensäure (s. u. sub b), bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure 2,4-Diamino-m-Xylol (Hptw. Bd. IV, S. 642).

*Aminomesitylensäure $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2).CO_2H$ (*S. 1379*). b) ****4-Aminomesitylensäure*** (*S. 1379*). Schmelzp.: 191° (corr.) (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 29).

4-Acetaminomesitylensäurenitril $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NH.C_2H_3O).CN$. *B.* 1,2 g s-Dimethyl-o-Aminobenzaldoxim (Spl. zu Bd. III, S. 54) und 3,5 g Acetanhydrid werden anfangs schwach erwärmt und dann etwa 6 Minuten gekocht (B., WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 346). — Nadeln. Schmelzp.: 196,5—197,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Geht kei kurzem Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Trimethylchinazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 941) über.

Nitroaminomesitylensäure $C_9H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)(NH_2).CO_2H$. a) ***4-Amino-6-Nitromesitylensäure.*** *B.* Man leitet H_2S durch eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von α-Dinitromesitylensäure (s. o.) in conc. Ammoniak (B., D., *B.* **34**, 31). — Gelbe Nadeln aus Wasser, sechseckige Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Aether und heissem Xylol, ziemlich schwer in heissem Wasser.

b) ***2-Amino-4-Nitro-Mesitylensäure*** oder ***2-Nitro-4-Amino-Mesitylensäure.*** *B.* Durch Reduction von β-Dinitromesitylensäure (s. o.) mit Schwefelammonium (B., D., *B.* **34**, 32). — Krystalle aus Alkohol + Ligroïn. Schmelzp.: 277,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Xylol und Ligroïn, sehr wenig in kaltem Wasser

14) ****1,4-Dimethylbenzoësäure(2), p-Xylylsäure*** $(CH_3)_2C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1380*). *B.* { . . . . (CLAUS, WÖLLNER, *B.* **18**, 1858;} BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 180). — *Darst.*

Durch Erhitzen von p-Xylylglyoxylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1661) mit conc. Schwefelsäure auf 100° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 941).

17) ***Pseudotolylessigsäure*** (*S. 1380, Z. 9 v. o.*). Mit 4 At.-Gew. Brom + Eisessig entsteht die Verbindung $C_9H_9O_2Br_3$ (s. u.). — $Na.C_9H_9O_2$. Krystallpulver (BUCHNER, *B.* **29**, 106).

Tribromderivat $C_9H_9O_2Br_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Pseudotolylessigsäure und 4 At.-Gew. Brom + Eisessig (BUCHNER, *B.* **29**, 107). — Graue Flocken. Schmelzp.: gegen 80–85°.

4. *Säuren $C_{10}H_{12}O_2$ (*S. 1381–1392*).

1) ****γ-Phenylbuttersäure, 4-Phenylbutansäure(1), β-Benzylpropionsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1381*). *B.* Bei der Reduction von Phenyl-α-Oxycrotonsäure mit Natriumamalgam (FITTIG, PETKOW, *A.* **299**, 28). Bei 10-std. Kochen von 5 g Phenylbutyrolacton (Hptw. Bd. II, S. 1583) mit 50 g Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 7,5 g rothem Phosphor (SHIELDS, *A.* **288**, 204). Entsteht neben Benzylbernsteinsäure (Hptw. Bd. II, S. 1854) beim Kochen von Phenylparakonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1955) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (S., *A.* **288**, 208). — *Darst.*: KIPPING, HILL, *Soc.* **75**, 147. — Schmelzp.: 51,7°. — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

S. 1381, Z. 7–9 v. o. Die Angaben: „Das Anhydrid entsteht .... Natriumamalgam (F., L.)" sind zu streichen.

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.COCl$. Flüssig (K., H., *Soc.* **75**, 147). Beim Eingiessen in Wasser erstarrt es rasch zu Krystallen, welche durch H_2O nur langsam zersetzt, von kalter, verdünnter Sodalösung nicht direct gelöst werden. Durch Einwirkung von $AlCl_3$ entsteht α-Ketotetrahydronaphtalin (Spl. zu Bd. III, S. 164).

γ-Phenyl-α-chlor-β,γ-dibrombutyronitril $C_{10}H_8NClBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CHCl.CN$. *B.* Aus γ-Phenyl-β,γ-dibrom-α-oxybutyronitril (Hptw. Bd. II, S. 1584) und PCl_5 (THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 209). — Nädelchen. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 120°.

2) ****Methylbenzylessigsäure, β-Phenylisobuttersäure, 2-Methyl-3-Phenylpropansäure(1)*** $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 1381–1382*). **Aethylester** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Elektrolyse eines Gemisches von benzylmalonäthylsaurem (vgl. Hptw. Bd. II, S. 1848) Kalium mit Kaliumacetat (MILLER, *C.* **1897** II, 797).

3) ****Aethylphenylessigsäure, 2-Phenylbutansäure(1)*** $C_6H_5.CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 1382*). Anhydrid der o-Aminophenyl-Aethylessigsäure $C_6H_4<^{CH(C_2H_5)}_{NH}>CO$ s. *Spl. zu Bd. IV, S. 224.*

4) ****o-Normalpropylbenzoësäure*** $(CH_3.CH_2.CH_2)^1C_6H_4(CO_2H)^2$ (*S. 1382–1383*). *Darst.* Durch 96-stdg. Kochen von Aethylphtalid mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (GOTTLIEB, *B.* **32**, 961). — Schmelzp.: 58°. Kp_{739}: 272°. Leicht löslich. — $Ag.C_{10}H_{11}O_2$. Weisser Niederschlag. — $Cu(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Säulen aus verdünntem Alkohol. Unlöslich in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Oel von schwach aromatischem Geruch. Kp_{785}: 244–247°. D^{15}_{15}: 1,003 (G., *B.* **32**, 963).

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_3H_7.C_6H_4.CO.Cl$. Flüssigkeit. Kp: 236° (G., *B.* **32**, 962).

Amid $C_{10}H_{13}ON = C_3H_7.C_6H_4.CO.NH_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 127–128°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig (G., *B.* **32**, 962).

Anilid $C_{16}H_{17}ON = C_3H_7.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 108° bis 109°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol (G., *B.* **32**, 962).

o-Propylbenzoylharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_3H_7.C_6H_4.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Thl. o-Propylbenzoësäurechlorid (s. o.) mit $^1/_2$ Thl. Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725) auf 150–160° (G., *B.* **32**, 962). — Sternähnliche Krystalle aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 171–172°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

o-Propylbenzonitril $C_{10}H_{11}N = C_3H_7.C_6H_4.CN$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Rhodanblei mit 2 Mol.-Gew. o-Propylbenzoësäure (G.). — Oel. Kp_{758}: 227° bis 229°.

Nitro-o-Propylbenzoësäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Nitriren von o-Propylbenzoësäure mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure, Ueberführen des Gemisches der Nitrosäuren (Schmelzp.: 85–95°) in die Pb-Salze und Zersetzen des am schwersten löslichen Antheiles mit H_2S (GIEBE, *B.* **32**, 964). — Krystalle aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 116–118°. Wird durch Holzgeist + Salzsäure leicht verestert.

Amino-o-Propylbenzoësäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Durch Reduction der Nitro-o-Propylbenzoësäure (s. o.) (G., *B.* **32**, 964). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 157—158°. Schwer löslich.

o-Propylthiobenzamid $C_{10}H_{13}NS = C_3H_7.C_6H_4.CS.NH_2$. *B.* Aus o-Propylbenzonitril (S. 842) und alkoholischem Schwefelammonium bei 100° (GIEBE, *B.* **32**, 963). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 53—54°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

S. 1384, Z. 17 v. u. statt: „3031" lies: „3013".

14) ***Cuminsäure, p-Isopropylbenzoësäure** $(C_3H_7)^1C_6H_4(CO_2H)^4$ (*S. 1384—1389*). *B.* Durch Destilliren von Sabinensäure (Spl. zu Bd. III, S. 531) im Vacuum (SEMMLER, *B.* **33**, 1466). Aus Dihydrocuminsäure (S. 711) mit rothem Blutlaugensalz und Natronlauge von 10% (BAEYER, VILLIGER, *B.* **29**, 1927).

***Aethylester** $C_{12}H_{16}O_2 = C_{10}H_{11}O_2(C_2H_5)$ (*S. 1385*). Kp: 263,6° (i. D.). D^4_4: 1,0071. D^{15}_{15}: 0,9986. D^{25}_{25}: 0,9922. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,07 bei 21,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238).

Cuminursäure $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ *u. Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1389 u. Spl. dazu (unten).*

***Cumonitril** $C_{10}H_{11}N = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CN$ (*S. 1386*). *B.* Beim Stehen eines mit HCl-Gas gesättigten Gemisches aus α-Cuminaldoximbenzoat (Spl. zu Bd. III, S. 57) und Aether (MINNUNNI, VASSALLO, *G.* **26** I, 460). Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cuminaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 56) (FLATOW, *B.* **30**, 2006). — Kp: 299°.

Cumenyliminoäthylätherchlorhydrat $C_{12}H_{18}ONCl = C_3H_7.C_6H_4.C(O.C_2H_5):NH.HCl$. *B.* Bei Einwirkung von HCl-Gas auf in Alkohol gelöstes Cuminonitril (s. o.) (F., *B.* **30**, 2006). — Krystalle. Schmilzt bei 98° unter Zersetzung in Aethylchlorid und Cuminamid (Hptw. Bd. II, S. 1385).

Cumenyliminopropylätherchlorhydrat $C_{13}H_{20}ONCl = C_3H_7.C_6H_4.C(O.C_3H_7):NH.HCl$. *B.* Aus in Propylalkohol (Spl. Bd. I, S. 73) gelöstem Cuminonitril (s. o.) und HCl-Gas (F., *B.* **30**, 2007).— Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 108° unter Zersetzung.

Dicumenylhydrazidin $(CH_3)_2CH.C_6H_4.C(NH_2):N.N:C(NH_2).C_6H_4.CH(CH_3)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1289.*

***Cuminursäure** $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1389*). *B.* Aus Cuminylchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1385) und Glykokoll (Spl. Bd. I, S. 655) bei Gegenwart von Alkali (RÜGHEIMER, FEHLHABER, *A.* **312**, 75).

Aethylester $C_{14}H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 49° (R., F., *A.* **312**, 75).

Cuminuroflavin $C_{24}H_{22}O_4N_2 = \begin{matrix} OC.C.N.CO.C_9H_{11} \\ C_9H_{11}.CO.N.C.CO \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 (18 g) auf Cuminursäureester (10 g) (s. o.) bei höchstens 140° (R., F., *A.* **312**, 76). — Goldglänzende Tafeln (aus heissem Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: zwischen 230 und 235° (Zersetzung). Löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in heissem Eisessig.

Cuminuroflavinmonoanilid $C_{30}H_{29}O_4N_3 = \begin{matrix} OC.CH——N.CO.C_9H_{11} \\ C_9H_{11}.CO.N.C(NH.C_6H_5).CO \end{matrix}$. *B.* Aus Dihydrocuminuroflavindianilid (s. u.) beim Kochen mit Nitrobenzol (R., F., *A.* **312**, 77). — Hellgelbe Nädelchen (aus heissem Amylalkohol), die noch nicht bei 290° schmelzen (oberhalb 200° Bräunung). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Dihydrocuminuroflavindianilid $C_{36}H_{36}O_4N_4$. *B.* Beim Erhitzen von Cuminuroflavin mit überschüssigem Anilin in Gegenwart von Eisessig im Wasserbade (R., F., *A.* **312**, 77). — Krystallinisch. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

18) ***1,2,3-Trimethylbenzoësäure(4), Prehnitylsäure** $(CH_3)_3C_6H_2.CO_2H$ (*S. 1390*). *B.* Aus der Säure $C_{10}H_{16}O_4$ (Oxydationsproduct des Dibromcamphers) (Spl. zu Bd. II, S. 1732) durch Erwärmen mit mässig starker Schwefelsäure (LAPWORTH, CHAPMAN. *Soc.* **77**, 316). — K = 0,00349 (BREED, *Bryn Mawr College Monographs* I, Nr. 1).

S. 1390, Z. 33 v. o. statt: „2 H_2O" lies: „1 H_2O".
S. 1390, Z. 33 v. o. statt: „Jannasch" lies: „Jannasch, Weiler".

20) ***Cumylsäure, Durylsäure, 1,2,4-Trimethylbenzoësäure(5)** $(CH_3)_3C_6H_2.CO_2H$ (*S. 1390—1391*). Durylursäure $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_3C_6H_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Chlorid der Durylsäure und Glykokoll bei Gegenwart von Alkali (RÜGHEIMER, FEHLHABER, *A.* **312**, 78). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und CS_2. — $Ca(C_{12}H_{14}O_3N)_2 + 3H_2O$. Krystallinischer, in heissem Wasser ziemlich schwer

löslicher Niederschlag. — $Ba(C_{12}H_{14}O_3N)_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leichter löslich in heissem Wasser als das Calciumsalz. — $Zn(C_{12}H_{14}O_3N)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadelförmige Krystalle.

Aethylester $C_{14}H_{19}O_3N = (CH_3)_3C_6H_2.CO.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 96° (R., F., *A.* **312**, 80). Giebt beim Behandeln mit PCl_5 eine dem Hippuroflavin (S. 744 bis 745) analoge Verbindung in sehr geringer Ausbeute.

S. 1391, Z. 9 v. o. statt: „21°" lies: „221°".

22) **1,3,5-Trimethylbenzoësäure(2), Mesitylencarbonsäure* $(CH_3)_3C_6H_2.CO_2H$ (*S. 1391—1392*). *B.* Bei der trockenen Destillation von Mesitylglyoxylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1666) und (in geringer Menge) von Mesitylglykolsäure (Hptw. Bd. II, S. 1592) (V. MEYER, MOLZ, *B.* **30**, 1274). — *Darst.* Mesitylglyoxylsäure wird in conc. Schwefelsäure erhitzt (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **19**, 380). — Würfel aus Alkohol. Schmelzp.: 147—149°. K = 0,0375 (BREED, *Bryn Mawr College Monographs* **I**, Nr. 1). Beim Kochen mit Phosphorsäure oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 140° erfolgt Spaltung in Mesitylen und CO_2 (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1555).

***Methylester** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_2(CH_3)_3.CO_2.CH_3$ (*S. 1391*). *B.* Beim Zufügen der ätherischen Lösung der Säure zu in Aether gelöstem Diazomethan (v. PECHMANN, *B.* **31**, 501). — Kp_{718}: 241—242°. Addirt Natriumäthylat anscheinend gar nicht oder doch nur äusserst schwierig.

Amid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge auf 100° (HANTZSCH, LUCAS, *B.* **28**, 748). Aus dem Nitril durch Kochen mit alkoholischem Kali (WHEELER, *Am.* **23**, 467). — Schmelzp.: 187—188° (W.); 189° (H., L.). — $Na.C_{10}H_{12}ON$. *B.* Aus Trimethylbenzamid in Benzol und Natriumamalgam (W.).

***Nitril, Cyanmesitylen** $C_{10}H_{11}N = (CH_3)_3C_6H_2.CN$ (*S. 1391*). *B.* Beim Destilliren von Mesitylenglyoxylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1666), gelöst in verdünntem Alkohol, mit $NH_3O.HCl$ und Salzsäure (BAUM, *B.* **28**, 3210). — Intensiv zimmtartig riechend. Schmelzpunkt: 53° (B.). Kp: 235—238° (H., L., *B.* **28**, 748). Bildet ein Nitroderivat vom Schmelzp.: 90° (B.).

23) *α-Phenylisobuttersäure* $C_6H_5.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von $AlBr_3$ auf α-Bromisobuttersäure und Benzol (WALLACH, *C.* **1899** II, 1047). — Schmelzp.: 77—78°. Kp_{10}: 150—155°. — Ca-Salz. Krystallisirt mit 2 Mol. H_2O. — Ag-Salz. Unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3$. Kp: 225° (W., *C.* **1899** II, 1047).
Aethylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Kp: 235—236° (W.).
Propylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5.C(CH_3)_2.CO_2.C_3H_7$. Kp: 250° (W., *C.* **1899** II, 1047).
Isobutylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5.C(CH_3)_2.CO_2.C_4H_9$. Kp: 260—261° (W.).
Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5.C(CH_3)_2.COCl$. Kp_{13}: 109° (W., *C.* **1899** II, 1047).
Amid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5.C(CH_3)_2.CO.NH_2$. Schmelzp.: 160—161°. Kp_{80}: 200—205°. Sehr wenig löslich in Aether, fast unlöslich in Wasser (W., *C.* **1899** II, 1047).
Nitril $C_{10}H_{11}N = C_6H_5.C(CH_3)_2.CN$. Kp: 232°. D^{21}: 0,966. n_D: 1,50665 (W.).

Anhydrid des o-Amino-Derivats $C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{NH}>CO$ *und Derivate desselben s. Pr-3,3-Dimethyl-2-Indolinon u. s. w., Hptw. Bd. IV, S. 225—226.*

24) *1,4-Dimethylphenylessigsäure(2), p-Xylylessigsäure* $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_3(CH_2.CO_2H)^2$. *B.* Durch Verseifen ihres Amids (s. u.) (GUERBET, *C. r.* **125**, 36). — Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 128°. — $C_{10}H_{11}O_2Na + H_2O$. Zerfliessliche Nadeln. — Kaliumsalz. Lange, zerfliessliche Nadeln. — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$. Kleine, flache Blättchen — Baryumsalz. Krystallisirt ohne Krystallwasser; ist leichter löslich als Calciumsalz.

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3.CH_2.CO_2.CH_3$. Flüssig. Kp: 253—254° (G.).
Aethylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 261,5° (G.).
Amid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 5 g Methyl-p-Xylylketon, 5 g 95%igem Alkohol, 15 g Ammoniumsulfhydrat und 2 g Schwefel auf 200° (im Rohr) (G., *C. r.* **125**, 36). — Nadeln. Schmelzp.: 154°.

25) *1-Methyl-4-Aethylbenzoësäure(2 oder 3)* $(CH_3)(C_2H_5)C_6H_3.CO_2H$. **Nitril** $C_{10}H_{11}N = CH_3.C_6H_3(C_2H_5).CN$. *B.* Beim Schmelzen von trocknem, p-äthyltoluolsulfonsaurem Natrium mit KCN (DEFREN, *B.* **28**, 2651). — Bräunlichgelbes Oel. Kp: 235°. Wird von Salzsäure nicht verseift.

5. *Säuren $C_{11}H_{14}O_2$ (*S. 1392—1397*).

1) **5-Phenylpentansäure(1), δ-Phenylvaleriansäure* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (S. *1392*). *B.* Durch Reduction von δ-Phenyl-γδ-Pentensäure (S. 859) mit HJ

(FICHTER, BAUER, *B.* **31**, 2003). Bei 6-stdg. Erhitzen auf 160° von 1 g Phenylcumalin (Hptw. Bd. II, S. 1680) mit 20 ccm Eisessig-Jodwasserstoff (mit 40% HJ) (LEBEN, *B.* **29**, 1675). Entsteht auch bei der Reduction von Phenylcumalin mit Natriumamalgam (L.). — $Ag.C_{11}H_{13}O_2$. Käsiger Niederschlag.

*Phenylbromvaleriansäure $C_{11}H_{13}O_2Br$ (*S. 1392*). a) ***γ-Brom-δ-Phenylvaleriansäure*** $C_6H_5.CH_2.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1392, Z. 30—36 v. o.*).

Eine mit der im Hptw. an dieser Stelle aufgeführten Verbindung vielleicht identische Säure entsteht aus δ-Phenyl-γδ-Pentensäure (S. 859) und HBr in Eisessiglösung (FICHTER, BAUER, *B.* **31**, 2003). — Krystalle aus $CHCl_3$ + Petroleumäther. Schmelzp.: 57—58°. Liefert beim Kochen mit Wasser oder Stehen mit Soda δ-Phenyl-γδ-Pentensäure zurück.

*Phenyldibromvaleriansäure $C_{11}H_{12}O_2Br_2$ (*S. 1392*).

a) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1392, Z. 19—12 v. u. beschriebene Säure ist das* ***1²,1³-Dibromderivat: δ-Phenyl-βγ-Dibromvaleriansäure*** $C_6H_5.CH_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$.

S. 1392, Z. 18 v. u. statt: „Aus Phen-1¹-Pentenylsäure" lies: „Aus 5-Phenyl-Penten(3)-säure(1)".

d) ***δ-Phenyl-γδ-Dibromvaleriansäure*** $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus δ-Phenyl-γδ-Pentensäure (S. 859) und Brom (F., B., *B.* **31**, 2003). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 162°.

S. 1393, Z. 19 v. o. statt: „A. ***259****" lies: „A.* ***253****".*

4) ****α-Aethyl-β-Phenylpropionsäure, Aethylbenzylessigsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 1394*). *B.* Beim Kochen von 1,2 g α-Aethyl-β-Phenyloxypropionsäure (Hptw. Bd. II, S. 1590, Nr. 12) mit 2,5 g Jodwasserstoffsäure (von 80%) (ANDRES, *Ж.* **28**, 290). — *Ag.Ā. Aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylbenzylacetessigester (10 g) (Hptw. Bd. II, S. 1669) mit Natrium (0,2 g) und Alkohol (10 ccm) bei 2-stdg. Kochen (DIECKMANN, *B.* **33**, 2682). — Oel. Kp: 251—253°.

Anhydrid des o-Aminoderivats $C_6H_4<^{CH_2.CH.C_2H_5}_{NH.CO}$ s. *Aethylhydrocarbostyril, Hptw. Bd. IV, S. 229.*

7) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1394, Z. 21 v. u. als „p-Isobutylbenzoësäure" aufgeführte Verbindung ist* ***p-Tertiärbutylbenzoësäure*** $[(CH_3)_3C^4.C_6H_4(CO_2H)^1$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 71). Bei der Oxydation von p-Tertiärbutyltoluol mit CrO_3 (BIALOBRZESKI, *B.* **30**, 1775). — Schmelzp.: 164°. Wird von verdünnter Salpetersäure bei 180° zu Terephtalsäure oxydirt.

Dinitro-p-Tertiärbutylbenzoësäure $C_{11}H_{12}O_6N_2 = C_4H_9.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf p-Tertiärbutylbenzylalkohol oder das entsprechende Bromid oder auf p-Tertiärbutylbenzoësäure (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 69, 71). — Krystalle.

9) ****p-Homocuminsäure, p-Isopropylphenylessigsäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ (*S. 1395*). *p-Isopropylphenylanilinoessigsäure $C_{17}H_{19}O_2N = C_3H_7.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1395*). *B.* Durch Kochen des Amids (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (v. MILLER, PLÖCHL, GERNGROSS, *B.* **31**, 2706). — Nädelchen. Schmelzp.: 158° unter Zersetzung. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$, weniger in Benzol.

Amid $C_{17}H_{20}ON_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung conc. Schwefelsäure auf das Nitril (s. u.) (v. M., P., G., *B.* **31**, 2706). — Prismen. Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Die Nitrosoverbindung schmilzt bei 132°.

Nitril, Anilino-p-Homocuminsäurenitril $C_{17}H_{18}N_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Aus Cumylidenanilin und Blausäure in ätherischer Lösung (v. M., P., G., *B.* **31**, 2705). — Monokline Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 86°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

1-Chlor-β-Naphtylamino-p-Homocuminsäurenitril $C_{21}H_{19}N_2Cl = C_3H_7.C_6H_4.CH(NH.C_{10}H_6Cl).CN$. *B.* Aus Cumyliden-1-Chlornaphtylamin(2) und HCN (MORGAN, *Soc.* **77**, 1217). — Blättchen. Schmelzp.: 117°.

1-Brom-β-Naphtylamino-p-Homocuminsäurenitril $C_{21}H_{19}N_2Br = C_3H_7.C_6H_4.CH(NH.C_{10}H_6Br).CN$. *B.* Durch Einwirkung von HCN auf das Condensationsproduct aus Cuminaldehyd und 1-Bromnaphtylamin(2) (M., *Soc.* **77**, 1216). — Blättchen aus Benzol und Petroleumäther. Schmelzp.: 120°.

16) **Mesitylessigsäure* $(CH_3)_3C_6H_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1396*). *B.* Neben etwas Mesitylencarbonsäure (S. 844). bei der trocknen Destillation von Mesitylglykolsäure (Hptw. Bd. II, S. 1592) (V. MEYER, MOLZ, *B.* **30**, 1274). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 166—168°.
*Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_3.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1396*). Schmelzp.: 210° (SUDBOROUGH, JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 232).

*Dinitromesitylessigsäuremethylester $C_{12}H_{14}O_6N_2 = (NO_2)_2(CH_3)_3C_6.CH_2.CO_2.CH_3$ (*S. 1396*). Schmelzp.: 142° (V. MEYER, MOLZ, *B.* **30**, 1276).

17) **1,2,3,4-Tetramethylbenzoësäure(5)* $(CH_3)_4C_6H.CO_2H$ (*S. 1396*). *Die Angaben im Hptw. S. 1396, Z. 12—7 v. u. sind zu streichen.*
1,2,3,4-Tetramethylbenzoësäure(5), Prehnitolcarbonsäure* $(CH_3)_4C_6H.CO_2H$ (*S. 1396, Z. 6 v. u.*). {*B.* .... (GOTTSCHALK, *B.* **20, 3287}; V. MEYER, WÖHLER, *B.* **29**, 2569). Bei Einwirkung von $NaNO_2$ auf die Lösung des Amids (s. u.) in heisser, verdünnter Schwefelsäure (V. M., MOLZ, *B.* **30**, 1279). — Schmelzp.: 168—169°. Beim Kochen mit Alkohol + HCl entsteht der Aethylester. — $Ag.C_{11}H_{13}O_2$. Weisser, käsiger Niederschlag.
Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H(CH_3)_4.CO_2.CH_3$. *B.* Beim 5-stdg. Kochen der Säure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (V. M., M., *B.* **30**, 1280). — Nadeln aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 36°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und $CHCl_3$.
Amid $C_{11}H_{15}ON = C_6H(CH_3)_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Prehnitol (S. 21) und Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) in Gegenwart von $AlCl_3$ (V. M., M., *B.* **30**, 1279). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 222°. Schwer löslich in Aether.

18) **1,2,3,5-Tetramethylbenzoësäure(4), Isodurolcarbonsäure* $C_6H(CH_3)_4.CO_2H$ (*S. 1397*). *Die Angaben im Hptw. S. 1397, Z. 2—4 v. o. sind zu streichen.* *B.* Durch Verseifung des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ in verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1119). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 164—165°.
Amid $C_{11}H_{15}ON = C_6H(CH_3)_4.CO.NH_2$. *B.* Aus 1,2,3,5-Tetramethylbenzol (S. 21), Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) und $AlCl_3$ in CS_2 bei 40° (G., *B.* **32**, 1118). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 141—142°.

19) **1,2,4,5-Tetramethylbenzoësäure(3), Durolcarbonsäure* $(CH_3)_4C_6H.CO_2H$ (*S. 1397*). *B.* Bei kurzem Behandeln von Durol (S. 21) mit wenig $AlCl_3$ und Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) entsteht Durolcarbonsäureamid, ohne Beimengung von Isomeren, jedoch in geringer Ausbeute (V. MEYER, WÖHLER, *B.* **29**, 2570). Fügt man allmählich 15 g $AlCl_3$ zu einem Gemisch von 5 g Durol, gelöst in 25 g CS_2, und 4—5 ccm Harnstoffchlorid (dargestellt durch Leiten von $COCl_2$ über auf 250—300° erhitztes NH_4Cl) und lässt einen Tag stehen, so erhält man Durolcarbonsäureamid in guter Ausbeute, aber verunreinigt durch Prehnitolcarbonsäureamid (s. o.); aus dem Gemisch der Säuren, welche durch Verseifen der Amide gewonnen werden, kann man die Durolcarbonsäure leicht rein abscheiden, da sie im Gegensatz zur Prehnitolcarbonsäure beim Kochen mit 3% HCl enthaltenden Holzgeist nicht esterificirt wird (V. M., W.). — *Darst.* Durch Verseifen des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ in verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1119). — Schmelzp.: 177° (G.); 176,5° (V. M., W.). Bei der Destillation mit Kalk entsteht CO_2 und Durol.
*Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_{11}H_{13}O_2(CH_3)$ (*S. 1397*). Schmelzp.: 58° (V. M., W.).
Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_4C_6H.CO.NH_2$. *B.* Durch kurze Einwirkung von Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) auf Durol (S. 21) bei Gegenwart von wenig $AlCl_3$ in stark verdünnter, eisgekühlter CS_2-Lösung (V. M., W., *B.* **29**, 2571; GATTERMANN, *A.* **244**, 55; *B.* **32**, 1119). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 178°.
Die Angaben im Hptw. S. 1397, Z. 18—24 v. o. sind zu streichen.
3-Nitrodurol-6-Carbonsäurenitril $C_{11}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_4C_6(NO_2).CN$. *B.* Aus 3,6-Nitroaminodurol (S. 319, sub Nr. 24) durch Austausch von NH_2 gegen CN (CAIN, *B.* **28**, 968). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160°. Wird auch bei längerem Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 135° nicht verändert.

21) *α-p-Tolylisobuttersäure* $CH_3.C_6H_4.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von $AlBr_3$ auf Toluol und α-Bromisobuttersäure (Spl. Bd. I, S. 175) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1047). — Schmelzp.: 72°. Kp_{12}: 172—180°.
Amid $C_{11}H_{15}ON = CH_3.C_6H_4.C(CH_3)_2.CO.NH_2$. Schmelzp.: 123—124°. Kp_{84}: 240° bis 247° (W., *C.* **1899** II, 1047).
Nitril $C_{11}H_{13}N = CH_3.C_6H_4.C(CH_3)_2.CN$. Kp: 247—248°. D^{20}: 0,955. n_D: 1,5057 (W., *C.* **1899** II, 1047).

22) *1,3-Dimethyl-5-Aethylbenzoësäure* $(CH_3)_2(C_2H_5)C_6H_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ in verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1126). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 101°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2(C_2H_5)C_6H_2.CO.NH_2$. *B.* Aus 1,3-Dimethyl-5-Aethylbenzol (S. 21), Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) und $AlCl_3$ in CS_2 (G., F., B., *B.* **32**, 1126). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 87,5°.

1,3-Dimethyl-5-Aethyldinitrobenzoësäure $C_{11}H_{12}O_6N_2 = (CH_3)_2(C_2H_5)C_6(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Durch Nitriren von 1,3-Dimethyl-5-Aethylbenzoësäure (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1127). — Hellgelbe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 154°.

6. *Säuren $C_{12}H_{16}O_2$ (*S. 1397—1400*).

S. 1397, Z. 13 v. u. statt: „$C_{12}H_{13}N_2O_2$“ lies: „$C_{12}H_{14}O_2N_2$“.

4) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1398, Z. 4 v. u. aufgeführte Säure ist* ***1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzoësäure(6)*** $[(CH_3)_3C]^3C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^6$ (vgl. BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568). *B.* Durch Oxydation des o-Methyl-p-Tertiärbutylacetophenons (Spl. zu Bd. III, S. 156) (B.-TH., *B.* **33**, 2569).

x, x-Dinitro-1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzonitril(6) $C_{12}H_{13}O_4N_3 = C_4H_9.C_6H(CH_3)(NO_2)_2.CN$. *B.* Aus dem Butyltolylcyanid von Effront (Schmelzp.: 59—60°) (Hptw. Bd. II, S. 1399, Z. 6 v. o.) durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure, unter schwachem Erwärmen (Fabr. de THANN & MULHOUSE, D.R.P. 84336; *Frdl.* **IV**, 1296). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 85,5°. Besitzt Moschusgeruch.

5) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1399, Z. 9 v. o. aufgeführte Säure ist* ***1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzoësäure(2)*** (vgl. BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568).

9) ****1-Methyl-4-Isopropylphenylessigsäure(2), p-Cymylessigsäure*** $[(CH_3)_2CH]^4C_6H_3(CH_3)^1(CH_2.CO_2H)^2$ (*S. 1399*). *B.* Der Aethylester entsteht durch Erwärmen von Carvon (S. 461) mit Bromessigsäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 478) und Zinkspähnen und nachfolgende Fractionirung des Reactionsproductes; man verseift mit Natriumäthylatlösung (WALLACH, *A.* **314**, 162). — Kp_{15}: 180—183°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln.

Dinitro-p-Cymylessigsäure $C_{12}H_{14}O_6N_2 = C_{12}H_{14}O_2(NO_2)_2$. *B.* Aus p-Cymylessigsäure und eiskalter, rauchender Salpetersäure (W., *A.* **314**, 163). — Weisse Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 196—197°.

13) ***1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzoësäure(4)*** $(C_4H_9)^3C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^4$. *B.* Durch Erhitzen der Butylmethylphtalsäure vom Schmelzp.: 173° (Spl. zu Bd. II, S. 1859) (BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 167°.

14) ***1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzoësäure(5)*** $(C_4H_9)^3C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^5$. *B.* Durch Kochen von s.-Tert.-Butyl-m-Xylol (S. 22) mit verdünnter Salpetersäure (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1345). — Blättchen. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwer in Ligroïn.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = (CH_3)_3C.C_6H_3(CH_3).COCl$. Kp: 258—260° (B.-TH., *B.* **31**, 1345).

Dinitro-1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzoësäure(5) $C_{12}H_{14}O_6N_2$. *B.* Durch Einwirkung 20%iger Salpetersäure auf festes Nitrobutylxylol (S. 64) (BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2565). — Schmelzp.: 219°.

15) ***1-Methyl-3,5-Diäthylbenzoësäure*** $(CH_3)^1(C_2H_5)_2^{3,5}C_6H_2.CO_2H^{(?)}$. *B.* Durch Verseifen des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ in verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1125). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 90—91°.

Amid $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)(C_2H_5)_2C_6H_2.CO.NH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3,5-Diäthylbenzol (S. 21), Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) und $AlCl_3$ in CS_2 (G., F., B., *B.* **32**, 1125). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 106—107°.

7. *Säuren $C_{13}H_{18}O_2$ (S. *1400*).

3) ***1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutylbenzoësäure(4)*** $(C_4H_9)^5C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(CO_2H)^4$ (zur Constitution vgl.: BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568). *B.* Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Tertiärbutylxylylglyoxylsäure (B.-TH., *B.* **31**, 1346). Durch Einwirkung alkalischer $KMnO_4$-Lösung auf Acetotertiärbutylxylol (Spl. zu Bd. III, S. 157) bei Temperaturen oberhalb 70°, neben anderen Producten (B.-TH.). Beim Erwärmen von Dibutylxylyldinitrosacyl (Spl. zu Bd. III, S. 302) mit Natronlauge (B.-TH.). — Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

Nitril $C_{13}H_{17}N = C_4H_9.C_6H_2(CH_3)_2.CN$. *B.* Durch Kochen von Butylxylylaldoxim (Spl. zu Bd. III, S. 57) mit Essigsäureanhydrid (B.-TH., *B.* **33**, 2568). — Weisse Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 70°.

Nitrotertiärbutylxylolcarbonsäure $C_{13}H_{17}O_4N = NO_2.C_6H(CH_3)_2(C_4H_9).CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Dinitrodibutylxylyldinitrosacyl (Spl. zu Bd. III, S. 302) mit Natronlauge (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1348). — Schmelzp.: 190°.

Dinitrotertiärbutylxylolcarbonsäure $C_{13}H_{16}O_6N_2 = (NO_2)_2C_6(CH_3)_2(C_4H_9).CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Tetranitrodibutylxylyldinitrosacyl (Spl. zu Bd. III, S. 302) mit Natronlauge (B.-TH., *B.* **31**, 1348). Durch Oxydation von Dinitroacetobutylxylol (Spl. zu Bd. III, S. 157) mit $KMnO_4$ oder CrO_3 in Eisessig (B.-TH.). — Schmelzp.: 236°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Benzol.

Methylester $C_{14}H_{18}O_6N_2 = C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_2CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) und Natriummethylat (B.-TH., *B.* **31**, 1348). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 96°.

Chlorid $C_{13}H_{15}O_5N_2Cl = C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_2.COCl$. Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 99° (B.-TH., *B.* **31**, 1348).

4) ***1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutylbenzoësäure(2)*** $(C_4H_9)^5C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(CO_2H)^2$. Nitril, Butylxylylcyanid $C_{13}H_{17}N = C_4H_9.C_6H_2(CH_3)_2.CN$. Constitution: BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2567. *B.* Aus 2-Nitrotertiärbutylxylol (S. 64, Nr. **7**, 5a) durch Reduction und Ersatz der NH_2-Gruppe gegen CN (Fabr. de THANN et MULHOUSE, D.R.P. 84336; *Frdl.* **IV**, 1296; B.-TH., *B.* **33**, 2567). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 88°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

4,6-Dinitroderivat, Cyanidmoschus $C_{13}H_{15}O_4N_3 = (C_4H_9)^5C_6(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}(CN)^2$. *B.* Aus Butylxylylcyanid durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (Fabr. de THANN & MULHOUSE, D.R.P. 84336; *Frdl.* **IV**, 1296; B.-TH., *B.* **33**, 2567). — Prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 110°. Besitzt Moschusgeruch.

5) ***1,3,5-Triäthylbenzoësäure(2)*** $(C_2H_5)_3^{1,3,5}C_6H_2(CO_2H)^2$. *B.* Durch Verseifung des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ in verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1123). — Monokline (v. KRAATZ-KOSCHLAU) Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 113°. Wird von 3%iger alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade nicht esterificirt.

Amid $C_{13}H_{19}ON = (C_2H_5)_3C_6H_2(CO.NH_2)$. *B.* Aus 1,3,5-Triäthylbenzol, Harnstoffchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (G., F., B.). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 155—156°.

4,6-Dinitro-1,3,5-Triäthylbenzoësäure(2) $C_{13}H_{16}O_6N_2 = (C_2H_5)_3^{1,3,5}(NO_2)_2^{4,6}C_6.(CO_2H)^2$. *B.* Durch gelindes Erhitzen von 1,3,5-Triäthylbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1124). — Gelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 128—129°.

8. *Säuren $C_{14}H_{20}O_2$ (*S. 1400*).

4) ***Isansäure.*** *V.* An Glycerin gebunden im Oel der I'Sano-Nüsse (Congo) (HEBERT, *Bl.* [3] **15**, 942). — Blätter aus Aether. Schmelzp.: 42°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und Ligroïn. Röthet sich rasch an der Luft infolge von Oxydation. — Ba.Ā₂. Mikroskopische Krystalle aus heissem Chloroform. Unbeständig. — Ag.Ā. Amorphes Pulver.

10. *Säuren $C_{16}H_{24}O_2$ (*S. 1401*).

2) ***Abietinolsäuren.*** *V.* α- und β-Abietinolsäure bilden den Hauptbestandtheil (46—50%) der aus dem Strassburger Terpentin mittels Soda isolirten Harzsäure (TSCHIRCH, WEIGEL, *Ar.* **238**, 422). Man trennt die Säuren durch Bleiacetat. — Die α-Säure schmilzt bei 95—96°, die β-Säure bei 93—94°. Beide geben die Cholesterinreaction.

12. Rübenharzsäure $C_{22}H_{36}O_2$.

Darst. Aus Saturationsschlamm und anderen Abfällen der Zuckerfabriken (ANDRLÍK, VOTOCEK, *C.* **1898 I**, 621). — Krystallisirt mit $1H_2O$ in dünnen, silberglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 299—300°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in siedendem Eisessig. $[\alpha]_D^{20}$: +74,4. Mit conc. Schwefelsäure liefert sie eine gelbe bis orangefarbige, schwach gelblich fluorescirende Lösung.

13. Säuren $C_{24}H_{40}O_2$.

Benzolstearosulfonsäure $C_{24}H_{40}O_5S = C_6H_4(SO_3H).C_{18}H_{35}O_2$? *B.* Aus Oelsäure und Benzol beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure (TWITCHELL, *Am. Soc.* **22**, 22). — Halbfeste Masse. Ist zweibasisch.

Cholylsäure, Anhydrid $C_{48}H_{78}O_8$ *s. Spl. Bd. I, S. 390.*

E. *Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ (*S. 1401—1438*).

Die **Perkin'sche Reaction* verläuft nach Michael (*B.* **34**, 918) zwischen dem Aldehyd und dem Säureanhydrid. Diejenigen Fettsäuren, die kein Anhydrid bilden können und doch die Reaction eingehen (Malonsäure), haben eine so reactionsfähige Methylengruppe, dass auch die Säuren selbst mit dem Aldehyd zu reagiren vermögen.

Zur Theorie der Perkin'schen Reaction vgl. auch: Nef, *A.* **298**, 309; vgl. dagegen: Michael, *B.* **34**, 923.

I. *Säuren $C_9H_8O_2$ (*S. 1402—1424*).

1) ***Atropasäure, α-Phenylacrylsäure, Methylenphenylessigsäure*** $CH_2:C(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1402—1403*). Esterbildung: Sudborough, Lloyd, *Soc.* **73**, 91.

*__Chloratropasäure__ (*S. 1403, Z. 16 v. o.*). *Die im Hptw. enthaltenen Angaben beziehen sich auf Chlorhydratropasäure $C_9H_9O_2Cl$ und sind daher hier zu streichen.*

β-Methylamino-α-Phenylacrylsäurenitril, Methylaminomethylen-Benzylcyanid (?) $C_{10}H_{10}N_2 = CH_3.NH.CH:C(CN).C_6H_5$ (?). *B.* Aus Oxymethylenbenzylcyanid durch Methylamin in wässerig-alkoholischer Lösung (Walther, Schickler, *J. pr.* [2] **55**, 338). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 73—75°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

Anilinomethylenbenzylcyanid $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5.NH.CH:C(CN).C_6H_5$. *B.* Aus Oxymethylenbenzylcyanid und Anilin durch Kochen mit Alkohol (W., Sch., *J. pr.* [2] **55**, 339). — Gelblich weisse Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Löslich in heissem Alkohol und in Benzol.

Iminobismethylenbenzylcyanid $C_{18}H_{13}N_3 = NH[CH:C(CN).C_6H_5]_2$. *B.* Aus Oxymethylenbenzylcyanid durch trocknes Ammoniak bei 160° (W., Sch., *J. pr.* [2] **55**, 335). — Goldgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 175°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Aether und Eisessig. Löst sich in viel Alkali mit gelber Farbe; durch Säuren tritt wieder Entfärbung ein. Durch Schmelzen mit Alkalien erfolgt Zerstörung; durch kochende Salzsäure wird es in Oxymethylenbenzylcyanid zurückgeführt.

Methyliminobismethylenbenzylcyanid $C_{19}H_{15}N_3 = CH_3.N(CH:C(CN)C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 88—89° (W., Sch., *J. pr.* [2] **55**, 338).

2) ****Isatropasäuren*** (*S. 1403—1404*). Zur Constitution vgl. auch: Michael, Bucher, *Am.* **20**, 117. — *γ, δ- und ε-Isotropasäure s. Hptw. Bd. II, S. 1901—1903.*

6) ****Zimmtsäure, β-Phenylacrylsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1404—1422*). *V.* Im gelben Xanthorrhoeaharz (Tschirch, Hildebrand, *C.* **1897** I, 421). — *B.* {Der Aethylester entsteht .... (Claisen, *B.* **23**, 977}; vgl. D.R.P. 53671; *Frdl.* **II**, 15). Zimmtsäure entsteht bei 25 Minuten langem Erwärmen auf 100° von Allozimmtsäure (S. 857) mit 5 Thln. Vitriolöl (Erlenmeyer, *A.* **287**, 15). Beim Kochen von β-Phenyl-β-Milchsäureamid (Spl. zu Bd. II, S. 1572) mit 15%iger Salzsäure (Gabriel, Eschenbach, *B.* **30**, 1129). Durch 2—3-stdg. Einwirkung von Aluminiumamalgam auf p-Sulfozimmtsäure (S. 857) in wässeriger Lösung (Moore, *B.* **33**, 2014). In guter Ausbeute beim Erhitzen (160—180°, 10 Stunden) von Benzylidendiacetat (28 g), Eisessig (33 g) und Natriumacetat (Nef, *A.* **298**, 309). — *Darst.* Durch Erhitzen von Benzal-Chlorid, -Bromid oder Chlorbromid mit wasserfreiem Alkaliacetat (10—20 Stunden) im Autoclaven auf 180—200° (Bad. Anilin- u. Sodaf. D.R.P. 17467, 18232; *Frdl.* **I**, 26—28). Aus Benzaldehyd und Malonsäure bei Gegenwart von NH_3 oder Aminen; an Stelle von Benzaldehyd können die Benzylidenverbindungen gewisser aromatischer Amine sowie Hydrobenzamid verwendet werden (Knoevenagel, *B.* **31**, 2602; D.R.P. 97735; *C.* **1898** II, 695). Aus Benzylidenaceton und unterchlorig- oder unterbromigsaurem Alkali bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad (Höchster Farbw. D.R.P. 21162; *Frdl.* **I**, 28). — Sublimirt im absoluten Vacuum bei 108° (Liebermann, Riiber, *B.* **33**, 2402). 1 L. Wasser löst bei 25° 0,00335 Gramm-Mol. d-Säure (Löwenherz, *Ph. Ch.* **25**, 394). Das kryoskopische Verhalten (Bildung einer festen Lösung mit Phenylpropionsäure) deuten Bruni und Gorni (*R. A. L.* [5] **8** I, 462) zu Gunsten der Raumformel $\begin{matrix} C_6H_5.C.H \\ \cdot\cdot \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$. Brechungsvermögen: Brühl, *B.* **29**, 2907. Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: Schaller, *Ph. Ch.* **25**, 497. Giebt bei 4-stdg. Erhitzen auf 350° im Rohr ein Gemenge von Styrol und Metastyrol (Freundler, *C. r.* **124**, 1159). Mit Cl (+ CCl_4 oder + CS_2) entsteht am Licht Zimmtsäuredichlorid vom

Schmelzp.: 168°, bei Lichtabschluss unter Kühlung das isomere Zimmtsäuredichlorid vom Schmelzp.: 86° (S. 834). Bei der Addition von Brom an Zimmtsäure oder ihre Ester im Dunkeln entsteht neben Zimmtsäure-Dibromid (bezw. dessen Estern) Zimmtsäure-Allodibromid (bezw. dessen Ester) (S. 834) (MICHAEL, *B.* **34**, 3660). Mit ätherischer Chlorjodsalzsäurelösung entsteht Phenyl-β-Chlor-α-Jodpropionsäure (S. 835). Mit Chlorbromsalzsäure entstehen bei 48° Bromstyrol, Phenyl-β-Brompropionsäure (Hptw. Bd. II, S. 1358) und 1[1]-Chlor-1[2]-Bromhydrozimmtsäure (Hptw. Bd. II, S. 1360) (ERLENMEYER, *A.* **289**, 284). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 240° entstehen H_2S, CO_2, 2,4 Diphenylthiophen und 2,5-Diphenylthiophen. Geht beim Kochen mit Natriumdisulfit vollständig in Lösung unter Bildung einer Natriumdisulfitverbindung $C_9H_8O_5SNa_2$ (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1079). Esterbildung: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 91. Der Methylester liefert mit Diazomethan Phenyl-Pyrazolincarbonsäuremethylester (v. PECHMANN, BURKARD, *B.* **33**, 3595). Zimmtsäure-Ester und -Amide addiren Natriummalonester in siedender, alkoholischer Lösung zu Verbindungen $C_6H_5.CH[CH(CO_2.C_2H_5)_2].CH_2.CO_2.C_2H_5$ oder $C_6H_5.CH[CH(CO_2.C_2H_5)_2].CH_2.CO.NR_2$ (VORLÄNDER, HERMANN, *C.* **1899** I, 730). — Ueber Trennung eines Gemisches von Zimmtsäure und Benzoësäure vgl.: THOMS, *Ar.* **237**, 279.

Verbindung mit Schwefelsäure $2C_9H_8O_2 + 3H_2SO_4$ bezw. $C_9H_8O_2 + H_2SO_4$. *B.* Beim Abkühlen einer Lösung von Zimmtsäure in der 10—18-fachen Menge H_2SO_4 (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 213). — Nadeln.

Kakodylzimmtsäure $C_6H_5.CH:CH.CO_2H + (CH_3)_2AsO.OH$. Weisse Prismen. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung fällt Wasser die Zimmtsäure aus (ASTRUC, MURRO, *C.* **1901** I, 227).

***Methylester** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO_2.CH_3$ (*S. 1406*). *V.* Im ätherischen Oel aus den Wurzelstöcken von Alpinia malaccensis (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** I, 1043). — Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* **29**, 2907. Bei Einwirkung von Salpetersäure entsteht ein Gemenge von o- und p-Nitrozimmtsäuremethylester (Hptw. Bd. II, S. 1414) (WAHL, *C. r.* **132**, 695).

***Aethylester** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1406*). Kp_{250}: 226° (i. D.). D^{15}_{15}: 1,0546. D^{25}_{25}: 1,048. D^{50}_{50}: 1,0368. D^{100}_{100}: 1,023. Magnetisches Drehungsvermögen: 20,0 bei 16,3° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1247). Dielektricitätsconstante: LÖWE, *W.* N. F. **66**, 398. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311. Zimmtsäureäthylester giebt mit Natrium eine braune, amorphe Substanz, die durch Wasser in ein dickes Oel [Kp_{17}: 205—210° unter Zersetzung (polymerer Ester?)] übergeht (MICHAEL, *B.* **33**, 3765). Spaltet beim Erhitzen mit Schwefel auf 250—260° Alkohol ab unter Bildung des Disulfids der β-Sulfhydrylthiozimmtsäure ($C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_2H_5 + 2S = C_6H_5.C:CH.CO + C_2H_5.OH$) neben Thioacetophenon, Hydrozimmtsäureester

S S

(S. 833) und Diphenylthiophen (BAUMANN, FROMM, *B.* **30**, 111). Bei der Einwirkung von Hydroxylamin entsteht neben einem Oel eine krystallinische Substanz vom Schmelzp.: 144,5° (anscheinend Phenylisoxazolon) (TINGLE, *Am.* **24**, 55). Bei der Einwirkung von Guanidin entsteht eine Base $C_{10}H_{11}ON_3$ (W. TRAUBE, SCHWARZ, KÖHLER, *B.* **32**, 3164 Anm.). Zimmtsäureester condensirt sich mit Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat zu Estersäuren der β-Phenylbutan-α,γ,δ-Tricarbonsäure (STOBBE, *A.* **315**, 219). Er liefert mit Benzylcyanid und Natriumäthylat in der Kälte eine Verbindung $C_{19}H_{19}O_2N$ (Spl. zu Bd. II, S. 1894), in der Wärme eine Verbindung $C_{28}H_{25}O_3N$ (s. u.) (ERLENMEYER, *B.* **33**, 2006).

Verbindung $C_{28}H_{25}O_3N$. *B.* Aus Benzylcyanid und 2 Mol.-Gew. Zimmtsäureester durch Natriumäthylat in der Wärme und Behandlung des Productes mit conc. Salzsäure (E., *B.* **33**, 2008). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 206—207°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Färbt sich mit $FeCl_3$ braunroth.

Ester des optisch activen ($[\alpha]_D$: —4,55°) **Amylalkohols** (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) $C_{14}H_{18}O_2 = C_9H_7O_2.C_5H_{11}$. Kp_{29}: 192° (i. D.). D^{20}: 0,9992. $[\alpha]_D$: +7,51° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 579).

***Phenylester** $C_{15}H_{12}O_2 = C_9H_7O_2.C_6H_5$ (*S. 1406*). *B.* Aus der in Chloroform gelösten Zimmtsäure mit Phenol und P_2O_5 (BAKUNIN, *G.* **30** II, 357).

S. 1406, Z. 33 v. o. statt: „30°" lies: „39°".

m-Kresylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_6H_4.CH_3$. Drüsenförmige Krystalle. Schmelzp.: 65°. Löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser (KALLE & Co., D.R.P. 99567; *C.* **1899** I, 461).

Ester des 4-Chlorkresols(3) $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_6H_3Cl.CH_3$. Schmelzpunkt: 93—94° (K. & Co., D.R.P. 106506; *C.* **1900** I, 885). Sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

Ester des Trijod-m-Kresols $C_{16}H_{11}O_2J_3 = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_6HJ_3.CH_3$. Schmelzpunkt: 135—136° (K. & Co., D.R.P. 106506; *C.* **1900** I, 885).

*__Ester des Thymols__ $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$ (*S. 1406*). Schmelzp.: 74° (K. & Co., D.R.P. 107230; *C.* **1900** I, 1086).

Ester des Guajakols $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_6H_4.O.CH_3$ („Styrakol"). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 130° (Knoll & Co., D.R.P. 62176; *Frdl.* **III**, 849).

Ester des 1-Methylphendiol(3,4)-4-Methyläthers $C_{17}H_{16}O_3 = C_9H_7O_2.C_6H_3(O.CH_3).CH_3$. Schmelzp: 125° (Kalle & Co., D.R.P. 107230; *C.* **1900** I, 1086).

Ester des Eugenols $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.O.C_6H_3(C_3H_5)(O.CH_3)$. Schmelzpunkt: 90° (Nencki, v. Heyden, D.R.P. 68111, 831).

Ester des Koprosterins $C_{36}H_{54}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_{27}H_{47}$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Koprosterin mit Cinnamoylchlorid bei 130° (Bondzynski, Humnicki, *H.* **22**, 401). — Säulen aus Aether + Alkohol. Schmelzp.: 169°.

S. 1408, Z. 5 v. u. statt: „14°" lies: „44°".

Ester des Cholesterins $C_{36}H_{50}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_{27}H_{43}$. Tafeln. Schmilzt bei 149°, dabei fluorescirend (B., H., *H.* **22**, 403; H., *C.* **1899** I, 369). Leicht löslich in Aether, fast unlöslich in Alkohol.

Dicinnamoyl-Weinsäure-Methylimid, Dizimmtweinsäure-Methylimid

$$C_{23}H_{19}O_6N = \begin{matrix} C_6H_5.CH:CH.CO.O.CH.CO \\ C_6H_5.CH:CH.CO.O.\dot{C}H.CO \end{matrix} \!\!>\! N.CH_3.$$

B. Beim 20-stdg. Erhitzen von Methyltartrimid mit Zimmtsäurechlorid (Kling, *B.* **30**, 3041).

α-Verbindung. Glasartige Masse. Schmelzp.: 70—72°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Essigsäureäthylester und Eisessig, schwerer in Alkohol und Amyläther. $[\alpha]_D$: —307,8° in 10%iger Essigesterlösung. Geht beim Aufbewahren sehr langsam in die β-Verbindung über.

β-Verbindung. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 95°. Löslichkeit ähnlich wie bei der α-Verbindung. $[\alpha]_D$: —311,6° in 10%iger Essigesterlösung. Wandelt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die α-Verbindung um.

Verbindung mit 1 Mol.-Gew. Krystallbenzol. Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 80—81°. Liefert beim Erhitzen auf 90—100° die α-Verbindung, beim Umkrystallisiren aus Alkohol die β-Verbindung.

*__Zimmtsäureanhydrid__ $C_{18}H_{14}O_3 = (C_9H_7O)_2O$ (*S. 1407*). *B.* Beim Kochen von Zimmtsäure mit Essigsäureanhydrid (Autenrieth, *B.* **34**, 186).

*__Zimmtsäureamid__ $C_9H_9ON = C_6H_5.CH:CH.CO.NH_2$ (*S. 1407*). Schmelzp.: 147° (Autenrieth, *B.* **34**, 186). In Salzsäure löslich (Vorländer, Hermann, *C.* **1899** I, 730). Einwirkung von Alkalihypobromit: Freundler, *Bl.* [3] **17**, 422.

Methylamid $C_{10}H_{11}ON = C_8H_7.CO.NH.CH_3$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 110° bis 111°. Löslich in Salzsäure, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol (V., H., *C.* **1899** I, 730).

Dimethylamid $C_{11}H_{13}ON = C_8H_7.CO.N(CH_3)_2$. Nädelchen oder Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 96°. Löslich in Salzsäure (V., H., *C.* **1899** I, 730).

Aethylamid $C_{11}H_{13}ON = C_8H_7.CO.NH(C_2H_5)$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 92—93°. Löslich in Salzsäure (V., H., *C.* **1899** I, 730).

Diäthylamid $C_{13}H_{17}ON = C_8H_7.CO.N(C_2H_5)_2$. Nadeln oder Prismen aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 66°. Löslich in Salzsäure, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol (V., H., *C.* **1899** I, 730).

*__Anilid__ $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5.CH:CH.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 1407*). Prismen. Schmelzp.: 150° (Autenrieth, *B.* **34**, 186). Nicht löslich in Salzsäure. Einwirkung von Natriummalonester: V., H. *C.* **1899** I, 730.

*__Diphenylamid__ $C_{21}H_{17}ON = C_8H_7.CO.N(C_6H_5)_2$ (*S. 1407*). Schmelzp.: 154°. Nicht löslich in Salzsäure. Addirt Natriummalonester (V., H., *C.* **1899** I, 730).

a-Phenyl-b-Cinnamoylharnstoff $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CH:CH.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$. Mikroskopische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 211—212° (corr.) (Dixon, *Soc.* **67**, 1047). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

Cinnamoylthiourethan $C_{12}H_{13}O_2NS = C_6H_5.CH:CH.CO.NH.CS.O.C_2H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 134—135° (corr.) (D., *Soc.* **67**, 1049).

Cinnamoylthioharnstoff $C_{10}H_{10}ON_2S = C_6H_5.CH:CH.CO.NH.CS.NH_2$. *B.* Beim Versetzen von rohem Cinnamoylrhodanid (erhalten durch Kochen von Zimmtsäurechlorid mit Rhodanblei und Benzol) mit alkoholischem Ammoniak (D., *Soc.* **67**, 1048). — Lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 215—216° (corr.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

a-Phenyl-b-Cinnamoylthioharnstoff $C_{16}H_{14}ON_2S$ = C_6H_5.CH:CH.CO.NH.CS.NH. C_6H_5. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165–166° (corr.) (D.). Schwer löslich in Alkohol.

a-Tolyl-b-Cinnamoylthioharnstoff $C_{17}H_{16}ON_2S$ = C_6H_5.CH:CH.CO.NH.CS.NH. C_7H_7. a) ***o-Tolylderivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 182–183° (corr.) (D.).

b) ***p-Tolylderivat.*** Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 194–194,5° (corr.) (D.).

a-α-Naphtyl-b-Cinnamoylthioharnstoff $C_{20}H_{16}ON_2S$ = C_6H_5.CH:CH.CO.NH.CS. NH.$C_{10}H_7$. Lange Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 203–204° (corr.) (D.).

*Zimmtsäurenitril C_9H_7N = C_6H_5.CH:CH.CN (*S. 1408*). Wird von Natrium in alkoholischer Lösung zu γ-Phenylpropylamin reducirt (Gabriel, Eschenbach, *B.* **30**, 1128). Addirt Natriummalonester zu einem öligen Product, das bei der Zerlegung mit siedender Salzsäure β-Phenylglutarsäure liefert (Vorländer, Hermann, *C.* **1899** I, 730). Physiologische Wirkung: Fiquet, *C. r.* **130**, 942.

Cinnamoylsemicarbazinopropionsäureäthylester $C_{15}H_{19}O_4N_3$ = NH_2.CO.NH.N (CO.CH:CH.C_6H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5. Erweicht bei 170°, schmilzt bei 178–179°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Chloroform und Alkohol. Geht durch Erwärmen mit Kali in 3-Oxy-5-Styryltriazol-1-Propionsäure über (Bailey, Acree, *B.* **33**, 1530).

Cinnamoylsemicarbazinopropionitril $C_{13}H_{14}O_2N_4$ = NH_2.CO.NH.N(CO.CH:CH. C_6H_5).CH(CH_3).CN. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Semicarbazinopropionitril mit Zimmtsäurechlorid in Essigester (B., A., *B.* **33**, 1531). — Schmilzt bei 233° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Alkohol.

*Zimmthydroxamsäure $C_9H_9O_2N$ = C_6H_5.CH:CH.C(OH):NOH (*S. 1408*). *B.* Glatt aus Zimmtsäureester (S. 850) durch NH_4OCl und CH_3.ONa (Thiele, Pickard, *A.* **309**, 194). — Tafeln aus Chloroform. Schmelzp.: 111,5°.

Acetylzimmthydroxamsäure $C_{11}H_{11}O_3N$ = C_6H_5.CH:CH.C(OH):N.O.CO.CH_3. *B.* Aus Zimmthydroxamsäure durch Schütteln mit Acetanhydrid in der Kälte (Thiele, Pickard, *A.* **309**, 194). — Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 112°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, etwas löslich in Aether und Wasser. Reagirt sauer, giebt keine Reaction mit $FeCl_3$ und kein unlösliches Kupfersalz. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Zimmtsäure. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Alkohol entsteht Styrylurethan. — K.$C_{11}H_{10}O_3N$. Leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen.

Benzoylzimmthydroxamsäure $C_{16}H_{13}O_3N$ = C_6H_5.CH:CH.C(OH):N.O.CO.C_6H_5. *B.* Aus Zimmthydroxamsäure, Benzoylchlorid und K_2CO_3 in kaltem Aether (Th., P., *A.* **309**, 195). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Aether und Wasser. — K.$C_{16}H_{12}O_3N$. Nadeln.

S. 1409, Z. 18 v. u. statt: „Phenylallenylozoxymäthenyl" lies: „Phenylallenylazoximäthenyl".

S. 1409, Z. 18, 15 u. 2 v. u. statt: „$C_8H_7.C{<}^{NO}_{N=}{>}C$ ...." *lies:* „$C_8H_7.C{<}^{N.O}_{N=}{>}C$ ....".

*Substitutionsproducte der Zimmtsäuren (*S. 1410–1421*).

*Chlorzimmtsäuren $C_9H_7O_2Cl$ (*S. 1410*). d) ****Allo-α(?)-Chlorzimmtsäure*** C_6H_5.CH:CCl.CO_2H (?). (vgl. Michael, Pendleton, *J. pr.* [2] **40**, 68) (*im Hptw. Bd. II, S. 1413, Z. 21–25 v. o. als „1¹-Chlorzimmtsäure" aufgeführt*). Wird von Schwefelsäure bei 80–100° in Chlortruxon übergeführt (Manthey, *B.* **33**, 3085).

*$1^1,1^2$-Dichlorzimmtsäure C_6H_5.CCl:CCl.CO_2H (*S. 1410*). Esterbildung: Sudborough, Lloyd, *Soc.* **73**, 92.

*Bromzimmtsäure $C_9H_7O_2Br$ (*S. 1411–1413*). c) ****α-Bromzimmtsäure, 1^2-Bromzimmtsäure*** C_6H_5.CH:CBr.CO_2H (*S. 1411–1412*). *B.* Die Ester der α-Bromzimmtsäure und Allo-α-Bromzimmtsäure (s. u.) entstehen bei 2-stdg. Erwärmen auf 45° von α-β-Phenyldibrompropionsäureester (S. 834) mit höchst conc., wässerigem Ammoniak (Baucke, *R.* **15**, 130). — Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: Schaller, *Ph. Ch.* **25**, 497. Bei der Reduction mit Zinkstaub + Alkohol von 95% entsteht nur Zimmtsäure. Wird viel leichter durch alkoholische Salzsäure esterificirt als Allo-α-Bromzimmtsäure (Sudborough, Lloyd, *Soc.* **73**, 86).

*Amid C_9H_8ONBr = C_6H_5.CH:CBr.CO.NH_2 (*S. 1412*). *B.* Bei 40-stdg. Stehen von Phenyldibrompropionsäureester (S. 834) mit conc. Ammoniak (Baucke, *R.* **15**, 132).

d) ****Allo-α-Bromzimmtsäure*** C_6H_5.CH:CBr.CO_2H (*S. 1412, Z. 6 v. o.*). *B.* Siehe auch sub c. — Durch Reduction mit Zinkstaub in Alkohol entsteht bei gewöhnlicher Temperatur neben Zimmtsäure etwas Isozimmtsäure (S. 858), bei 100° nur Zimmtsäure (Michael, *B.* 34, 3652). {Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung} der Verbindung

$C_{19}H_{12}O_4$ (Hptw. Bd. II, S. 1412) und von Bromtruxon (Spl. zu Bd. III, S. 170) (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2095; MANTHEY, *B.* **32**, 2475). Esterbildung: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 86.

Die im Hptw. Bd. II, S. 1412, Z. 21 v. u. als Verbindung $C_{17}H_{12}Br_2O_2$ *aufgeführte Verbindung ist als* Bromtruxon $(C_9H_5OBr)_x$ (*Spl. zu Bd. III, S. 170) erkannt worden* (M., *B.* **32**, 2475).

Die im Hptw. Bd. II, S. 1412, Z. 10 v. u. als Verbindung $C_{17}H_{13}O_2$ *(?) aufgeführte Verbindung ist als* Dihydrotruxon $(C_9H_8O)_x$ (*Spl. zu Bd. III, S. 160) erkannt worden* (M., *B.* **32**, 2475; **33**, 3081).

e) ****Allo-β-Bromzimmtsäure, Phenylpropiolsäurehydrobromid*** $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$ (*S. 1412—1413*). Geht beim Erhitzen auf 164° in β-Bromzimmtsäure (s. u. sub f) über. Liefert beim Destilliren mit P_2O_5 im Vacuum eine leicht zersetzliche Verbindung, die aus Ligroïn in sehr leicht löslichen, kanariengelben Nadeln vom Schmelzp.: 64—65° krystallisirt und wahrscheinlich Monobromindenon ist (LANSER, *B.* **32**, 2477). {Beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht Allozimmtsäure} und Isozimmtsäure (Schmelzp.: 36°) (S. 858) (MICHAEL, *B.* **34**, 3649). Esterbildung: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 86.

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5.CBr:CH.CO_2.CH_3$. Prismen. Schmelzp.: 58°. Schwer löslich in Alkohol (S., L., *Soc.* **73**, 86).

f) ****β-Bromzimmtsäure*** $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$ (*S. 1413, Z. 12 v. o.*). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Allo-β-Bromzimmtsäure (s. o.) auf 164° (ERLENMEYER, *A.* **287**, 24). — Würfel. Schmelzp.: 134—135° (S., L., *Soc.* **73**, 87). Bei der Reduction mit Zinkstaub in siedendem Alkohol entsteht nur gewöhnliche Zimmtsäure (M., *B.* **34**, 3659). Esterbildung: S., L.

g) ***p-Bromzimmtsäure*** $C_6H_4Br.CH:CH.CO_2H$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 251—253° (GABRIEL, *B.* **15**, 2301).

Bromzimmtsäurebromamid $C_9H_7ONBr_2 = C_6H_5.C_2HBr.CO.NHBr$. *B.* Durch succesive Einwirkung von Brom und Alkali auf Zimmtsäureamid (S. 851) (FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 421). — Nadeln. Schmelzp.: 188° unter Zersetzung. Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

*$1^1,1^2$-Dibromzimmtsäure $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5.CBr:CBr.CO_2H$ (*S. 1413*). 1) *α-Säure (*S. 1413*). Esterbildung: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92. Lässt sich durch zweimalige Behandlung mit conc. Schwefelsäure von der β-Verbindung, welche hierbei Dibromindenon (Hptw. Bd. III, S. 168) giebt, befreien (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2096). Giebt beim Destilliren mit P_2O_5 im Vacuum Dibromindenon (LANSER, *B.* **32**, 2477).

2) *β-Säure (*S. 1413*). Esterbildung: S., L., *Soc.* **73**, 92.

Dibromzimmtsäureäthylester $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5.CBr:CBr.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man lässt auf eine Lösung von Phenylpropiolsäureester (S. 862) in Tetrachlorkohlenstoff Brom im directen Sonnenlicht einwirken (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 960). — Gelbliches Oel. Kp_{10}: 174—174,5°. D^{17}_{17}: 1,6209. Beim Verseifen mit Kalilauge entstehen beide isomeren Dibromzimmtsäuren (s. o.).

*Jodzimmtsäure $C_9H_7O_2J$ (*S. 1413*). a) ****o-Jodzimmtsäure*** $C_6H_4J.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1413*). m-Kresolester $C_{16}H_{13}O_2J = C_6H_4J.CH:CH.CO_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Jodzimmtsäure und m-Kresol (S. 428) in Benzol durch Erhitzen mit $POCl_3$ (KALLE & Co., D.R.P. 105242; *C.* **1900** I, 704). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Aceton, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

b) ****m-Jodzimmtsäure*** $C_6H_4J.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1413*). m-Kresolester $C_{16}H_{13}O_2J = C_6H_4J.CH:CH.CO_2.C_6H_4.CH_3$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 40—41° (K. & Co.).

c) ****p-Jodzimmtsäure*** $C_6H_4J.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1413*). m-Kresolester $C_{16}H_{13}O_2J = C_6H_4J.CH:CH.CO_2.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 85—86° (K. & Co., D.R.P. 105242).

d) ***β-Jodzimmtsäure*** $C_6H_5.CJ:CH.CO_2H$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure (S. 861) und conc. Jodwasserstoffsäure bei 0° (neben Allo-β-Jodzimmtsäure, s. u.) (MICHAEL, *B.* **34**, 3659). — Blätter. Schmelzp.: 127—129° (M.). Löslich in CS_2, Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Wasser. Bei der Reduction in siedendem Alkohol entsteht nur gewöhnliche Zimmtsäure.

e) ***Allo-β-Jodzimmtsäure*** $C_6H_5.CJ:CH.CO_2H$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure und conc. Jodwasserstoffsäure bei 0° (neben β-Jodzimmtsäure, s. o.) (M., *B.* **34**, 3659). — Krystalle. Schmelzp.: 186—188°. Schwer löslich in CS_2, Alkohol und Wasser. Bei der Reduction mit Zinkstaub in siedendem Alkohol entsteht nur gewöhnliche Zimmtsäure.

f) ***β-Jodzimmtsäure vom Schmelzp.: 160—162°*** $C_6H_5.CJ:CH.CO_2H$. *B.* Aus dem Pyridinsalz, welches beim längeren Stehen einer Lösung von 8 g Zimmtsäure in 4 g Pyridin mit einer kalten Lösung von 5 g Jod in 100 ccm Alkohol entsteht, durch Erhitzen mit 2%iger Natronlauge und Ansäuern des Filtrates mit schwefliger Säure (ORTOLEVA, *G.* **29** I, 506). — Weisse, an der Luft sich gelblich färbende Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 160—162°. Löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser.

Durch Erwärmen mit Natronlauge entsteht Benzoylessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 1642). $KMnO_4$ wird schon in der Kälte reducirt. Das Silbersalz (glänzende Schuppen) zersetzt sich bei 154° unter Bildung von CO_2, Jodsilber und Phenylacetylen (S. 90). — $Ca(C_9H_6O_2J)_2 + 3^1/_2H_2O$. Farblose Nadeln.

*1¹,1²-Dijodzimmtsäure $C_9H_6O_2J_2 = C_6H_5.CJ:CJ.CO_2H$ (*S. 1413*). Esterbildung: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92.

*Nitrozimmtsäure $C_9H_7O_4N = NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1413—1415*). a) ***o-Säure*** (*S. 1413—1414*). *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen von o-Nitrobenzylidenanilin (Spl. zu Bd. III, S. 30) mit Malonsäure (Spl. Bd. I, S. 280) (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2609). — *Darst.* Zimmtsäureäthylester (S. 850) wird durch Eintragen in die berechnete Menge Salpeterschwefelsäure in der Kälte nitrirt; aus dem so erhaltenen Gemisch ungefähr gleicher Mengen o- und p-Nitrozimmtsäureester kann durch Alkohol der o-Ester extrahirt werden, welcher durch Erwärmen mit Schwefelsäure verseift wird (*Frdl.* **I**, 125). Aus o-Nitrobenzylidenaceton (Hptw. Bd. III, S. 161) durch Erwärmen mit ca. 3%iger Lösung von unterchlorigsaurem Alkali (Höchster Farbw., D.R.P. 21162; *Frdl.* **I**, 29). — Esterbildung: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 91.

Amid $C_9H_8O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.NH_2$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in die Benzollösung des Chlorids (Hptw. Bd. II, S. 1414) (PSCHORR, *B.* **31**, 1295). — Nadeln auch heissem Wasser. Schmelzp.: 185° (corr.). Löslich in ca. 100 Thln. Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Benzol, Essigester und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Nitril $C_9H_6O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:CH.CN$. *B.* Durch Kochen von o-Nitrozimmtsäureamid (s. o.) mit Thionylchlorid in Benzollösung (P., *B.* **31**, 1295). — *Darst.* Durch Destillation gleicher Mengen o-Nitrozimmtsäureamid und P_2O_5 im Vacuum (P.). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 92° (corr.). Kp_{7-8}: 194—196°. Löslich in ca. 460 Thln. Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

b) ***m-Säure*** (*S. 1414*). *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 15) und Malonsäure (Spl. Bd. I, S. 280) bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak oder aromatischen Aminen (KN., *B.* **31**, 2610). — Esterbildung: S., L., *Soc.*, **73**, 91.

Methylester $C_{10}H_9O_4N = NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2.CH_3$. Hellgelbe Prismen. Schmelzpunkt: 123—124°. Schwer löslich in Alkohol (S., L., *Soc.* **73**, 85).

c) ***p-Säure*** (*S. 1414—1415*). *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 15) und Malonsäure (Spl. Bd. I, S. 280) bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak oder Anilin (KN., *B.* **31**, 2612). — Esterbildung: S., L., *Soc.* **73**, 91.

*S. 1414, Z. 18 v. u. statt: „J. pr. [2] **22**, 192" lies: „J. pr. **22**, 193".*

S. 1416, Z. 12 v. o. statt: „$C_{11}H_{11}ClNO_4$" lies: „$C_{11}H_{10}ClNO_4$".

*Cyanzimmtsäure $C_{10}H_7O_2N$ (*S. 1416—1417*). a) ***α-Cyanzimmtsäure*** $C_6H_5.CH:C(CN).CO_2H$ (*S. 1416—1417*). Esterbildung: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92. Physiologische Wirkung: FIQUET, *C. r.* **130**, 942.

***Methylester** $C_{11}H_9O_2N = C_6H_5.CH:C(CN).CO_2.CH_3$ (*S. 1417*). Prismen. Schmelzpunkt: 89°. Schwer löslich in Alkohol (S., L., *Soc.* **73**, 88).

Amid $C_{10}H_8ON_2 = C_6H_5.CH:C(CN)CO.NH_2$ (*S. 1417*). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Cyanacetamid (Spl. Bd. I, S. 701) (HEUCK, *B.* **28**, 2252). — Prismen aus Alkohol von 60%. Schmelzp.: 132°. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Benzalmalonsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1863).

*Verbindung $C_{22}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5.CH:C(CN).CO.NH_2 + C_6H_5.CH:C(CN).CO_2.C_2H_5$ (?). (*S. 1417, Z. 23 v. o.*). *B.* Neben γ-Phenyl-ββ Dicyandioxypyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 385) bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) und NH_3 (GUARESCHI, *C.* **1899** II, 118).

S. 1417, Z. 29 v. o. statt: „188°" lies: „180°".

b) ***o-Cyanzimmtsäure*** $(CN)C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1417*). *B.* Aus Salzen des Nitroso-β-Naphtols (S. 523) durch Erhitzen auf 250° (BAYER & Co., D.R.P. 116123; *C.* **1901** I, 69). — Schmelzp.: 255° (nicht 252°). Hypochlorite geben o-Aminozimmtsäure (Hptw. Bd. II, S. 1417).

*S. 1417, Z. 33 v. u. statt: „B. 27 [2] 262" lies: „Oefvers. Finska Vet. Soc. förhandl. **36**".*

S. 1417, Z. 34 v. o. statt: „225°" lies: „255°".

S. 1417, Z. 35 v. o. statt: „Methylester $C_{11}H_9NO_2 = C_{10}H_6NO_2.CH_3$" lies: „Aethylester $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_6NO_2.C_2H_5$".

S. 1417, Z. 35 v. u. füge hinzu: „Das Dibromid des Aethylesters schmilzt bei 98—99°".

c) ***p-Cyanzimmtsäure*** $CN.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1865.*

*Nitro-α-Cyanzimmtsäure $C_{10}H_6O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2H$ (*S. 1417*). a) ***o-Nitroderivat*** (*S. 1417*). *B.* Der Aethylester entsteht bei 1-stdg. Stehen von 2,5 g o-Nitrobenzaldehyd und 1,9 g Cyanessigester, gelöst in Alkohol, mit Natriumäthylat (aus 0,013 g Natrium) (Riedel, *J. pr.* [2] **54**, 541). Man löst 1 Mol.-Gew. des Esters in Alkohol, fällt die Lösung durch heisses Wasser und versetzt den entstandenen Brei sofort portionsweise mit 1 Mol.-Gew. Normalnatronlauge, wobei man nach jedem Zusatz von Lauge bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction auf höchstens 70° erwärmt; man sättigt die filtrirte Lösung durch Salzsäure. — Gelbe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 223°. Esterbildung: Sudborough, Lloyd, *Soc.* **73**, 92.

Aethylester $C_{12}H_{10}O_4N_2 = C_{10}H_5N_2O_4.C_2H_5$. Gelbe Blättchen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 96° (R.). Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in warmem Ligroïn und kaltem, absolutem Alkohol, fast unlöslich in heissem Wasser. Wird durch Brom + Chloroform oder Eisessig nicht verändert.

b) ***m-Nitroderivat*** (*S. 1417*). *B.* Der Aethylester entsteht beim Eintröpfeln von Natriumäthylat-Lösung (aus 0,03 g Natrium) in die mit 7,5 g Cyanessigester versetzte Lösung von 10 g m-Nitrobenzaldehyd in 3 Thln. Alkohol (R., *J. pr.* [2] **54**, 544). — Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 172°. Esterbildung: S., L., *Soc.* **73**, 92.

Methylester $C_{11}H_8O_4N_2 = C_{10}H_5N_2O_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 135—136°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten (S., L., *Soc.* **73**, 89).

Aethylester $C_{12}H_{10}O_4N_2 = C_{10}H_5N_2O_4.C_2H_5$. Prismen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 127—128° (R.); 134° (S., L., *Soc.* **73**, 88). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Wird durch Brom + Eisessig nicht verändert.

*Aminozimmtsäuren $C_9H_9O_2N$ (*S. 1417—1420*). a) ***o-Säure*** $NH_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1417—1419*).

*S. 1417, Z. 12 v. u. statt: „A. **224**, 266" lies: „A. **221**, 266".*

*S. 1417, Z. 12/11 v. u. statt: „A. **225**, 241" lies: „A. **229**, 241".*

*o-Aminozimmtsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_2N = NH_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1417 bis 1418*). Beim Kochen mit $SOCl_2$ + Benzol entsteht Carbostyril (Herre, *B.* **28**, 594).

o-Aminozimmtsäurenitril $C_9H_8N_2 = NH_2.C_6H_4.CH:CH.CN$. *B.* Aus 8,5 g o-Nitrozimmtsäurenitril (S. 854), gelöst in 120 ccm Alkohol, 11 g Zinn und 50 ccm conc. Salzsäure (Pschorr, *B.* **31**, 1296). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 134—135° (corr.) Sublimirbar. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Alkohol. Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Py-2-Aminochinolin. — Pikrat. Schmelzpunkt: 192—193° (corr.).

*S. 1418, Z. 28 v. o. statt: „A. **222**" lies: „A. **221**".*

Acetaminozimmtsäurenitril $C_{11}H_{10}ON_2 = C_2H_3O.NH.C_6H_4.C_2H_2.CN$. *B.* Durch Erwärmen des Nitrils (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (P.). — Nadeln. Schmelzp.: 172—174° (corr.). Sublimirbar. Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Benzol, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform und Aether.

o-Phenylureïdozimmtsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben Diphenylharnstoff beim Schütteln von o-Aminozimmtsäure, gelöst in 1 Mol.-Gew. Kalilauge von 10%, mit 1 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (Paal, Ganser, *B.* **28**, 3229). — Nadeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 236°. 1 Thl. löst sich in 230 Thln. absolutem Alkohol. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform, CS_2, Aether, Benzol und Essigester. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht o-Phenylureïdohydrozimmtsäure (S. 835). — $Ag.C_{16}H_{13}O_3N_2$. Amorpher Niederschlag.

S. 1418, Z. 3 v. u. statt: „o-Carbostyryldithiocarbamidsäure" lies: „o-Carboxylstyryldithiocarbamidsäure".

b) ***m-Säure*** $NH_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1419*). Methylester $C_{10}H_{11}O_2N = NH_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Esterificirung der m-Aminozimmtsäure oder durch Reduction des entsprechenden Nitrozimmsäureesters (S. 854) (Höchster Farbw., D.R.P. 101685; *C.* **1899** I, 1174). — Schmelzp.: 84°.

Aethylester $C_{11}H_{13}O_2N = NH_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Chlorhydrates der Säure mit Alkohol (Salkowski, *B.* **28**, 1921). — Prismen. Schmelzpunkt: 63—64°. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroïn (H. F., D.R.P. 101685; *C.* **1899** I, 1174). — $C_{11}H_{13}O_2N.HCl$.

Chloracetyl-m-Aminozimmtsäuremethylester $C_{12}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_4.CH:CH.CO_2.CH_3$. *B.* Aus m-Aminozimmtsäuremethylester (s. o.) und Chloracetylchlorid in Benzol (Einhorn, Oppenheimer, *A.* **311**, 158; E., D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 122°. Löslich in Benzol und Alkohol.

Diäthylaminoacetyl-m-Aminozimmtsäuremethylester $C_{16}H_{22}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH:CH.CO_2.CH_3$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht bei der Einwirkung von Diäthylamin auf Chloracetyl-m-Aminozimmtsäuremethylester (s. o.) (E., O., *A.* **311**, 167; E., D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Oel. — $C_{16}H_{22}O_3N_2.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 165°.

m-Phenylureïdozimmtsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Analog dem o-Derivat (S. 855) (P., G., *B.* **28**, 3230). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 249°. 1 Thl. löst sich in 247 Thln. absolutem Alkohol. Schwerer löslich als das o-Derivat. — $Ag.C_{16}H_{13}O_3N_2$. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_{16}H_{13}N_2O_3.C_2H_5$. Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 198° (P., G.). Schwer löslich in CS_2, leicht in Essigester und Chloroform.

c) ****p*-Säure*** $NH_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1419*). **Methylester** $C_{10}H_{11}O_2N = NH_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2.CH_3$. Goldbraune Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 128—129° (E., O., *A.* **311**, 159). — $C_{10}H_{11}O_2N.HCl$. Hellbraune Nadeln. Zersetzt sich bei etwa 215°.

Aethylester $C_{11}H_{13}O_2N = C_9H_8NO_2.C_2H_5$. Gelbe Nadeln und Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 68—69° (Herre, *B.* **28**, 593). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{11}H_{13}O_2N.HCl$. Nadeln.

Thionyl-p-Aminozimmtsäure $C_9H_7O_3NS = SO:N.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{11}O_3NS = C_9H_6NSO_3.C_2H_5$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 20 g trockenem, salzsaurem p-Aminozimmtsäureäthylester (s. o.) mit 200 g Benzol und 10,5 g $SOCl_2$ (H., *B.* **28**, 594). — Gelbe Nadeln und Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 95°. Kp_{90-100}: 235—240°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

Chloracetyl-p-Aminozimmtsäuremethylester $C_{12}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_4.CH:CH.CO_2.CH_3$. Nadeln oder Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 155—156°. Unlöslich in Aether (E., O., *A.* **311**, 159; E., D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883).

Diäthylaminoacetyl-p-Aminozimmtsäuremethylester $C_{16}H_{22}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH:CH.CO_2.CH_3$. Zähes Oel (E., O., *A.* **311**, 168; E., D.R.P. 106502). — $C_{16}H_{22}O_3N_2.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 188—189°.

p-Phenylureïdozimmtsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *B.* Analog dem o-Derivat (S. 855) (P., G., *B.* **28**, 3231). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 252°. 1 Thl. löst sich in 390 Thln. absolutem Alkohol. — Ag.Ā. Amorphes Pulver.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_{16}H_{13}N_2O_3.C_2H_5$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 204° (P., G.).

d) **1²-(α-)-**Aminozimmtsäure*** $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$ (*S. 1419—1420*). *Die im Hptw. Bd. II, S. 1419, Z. 13—5 v. u. befindlichen Angaben beziehen sich auf Phenylalanin und sind daher zu streichen.* Vgl. Erlenmeyer jun., *B.* **30**, 2978; Kunlin, *A.* **307**, 146.

1²-Aminozimmtsäureamid $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5.CH:C(NH_2).CO.NH_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Phenyldibrompropionsäure (S. 834) oder α-Bromzimmtsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1411) mit conc. Ammoniak (Baucke, *R.* **15**, 131). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 172°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Benzalhydantoïn $C_{10}H_8O_2N_2 = C_6H_5.CH:C<\begin{smallmatrix}CO.NH\\ \vdots\\ NH.CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Harnstoff und Phenylpropiolsäureester (S. 862) mittels Natriumäthylats (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* **77**, 246; vgl. R., Cunnington, *Soc.* **75**, 958). — Gelbe Nadeln aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp.: 220°. In verdünntem Alkali unverändert löslich. Kochendes Alkali spaltet in Benzaldehyd, NH_3 und Phenylbrenztraubensäure (Hptw. Bd. II, S. 1641). — $Ag.C_{10}H_7O_2N_2$.

Imid des Benzalhydantoïns $C_{10}H_9ON_3 = C_6H_5.CH:C<\begin{smallmatrix}CO.NH\\ \vdots\\ NH.C:NH\end{smallmatrix}$. B. Aus Guanidinthiocyanat und Phenylpropiolsäureester (S. 862) mit Natriumäthylat in Alkohol (R., St., *Soc.* **77**, 247). — Gelbe, mikroskopische Nadeln aus heissem Eisessig und Wasser. Schmelzp.: 295° unter Zersetzung. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Phenylbrenztraubensäure (Hptw. Bd. II, S. 1641).

Benzalthiohydantoïn $C_{10}H_8ON_2S = C_6H_5.CH:C<\begin{smallmatrix}CO.NH\\ \vdots\\ NH.CS\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Thioharnstoff und Phenylpropiolsäureester (S. 862) mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (R., St., *Soc.* **77**, 246). — Gelbes Pulver aus Eisessig. Zersetzt sich bei 280—300°. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Phenylbrenztraubensäure (Hptw. Bd. II, S. 1641).

*1²-Benzoylaminozimmtsäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5.CH:C(NH.C_7H_5O).CO_2H$ (*S. 1420*). a) *α-Derivat (*S. 1420*). Wird beim Erhitzen mit conc. Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° entsprechend der Gleichung: $2C_{16}H_{13}O_3N + 2NH_3 = C_{17}H_{18}O_2N_2 + 2C_6H_5.CO.NH_2 + CO_2$ in Benzamid und das Amid des Phenacetylphenylalanins (S. 837) übergeführt (Erlenmeyer jun., *B.* **30**, 2976; E. jun., Kunlin, *A.* **307**, 151).

***Anhydrid** $C_{16}H_{11}O_2N$ (*S. 1420*). Besitzt wahrscheinlich die Constitution:
$C_6H_5.CH:C.CO$
| >O (E. jun., *B.* **33**, 2036). Einwirkung von NH_3, Anilin und Piperidin: E.
$N:C.C_6H_5$

Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$, Amid der 1[2]-Benzoylaminozimmtsäure (?). *B.* Aus dem Anhydrid der Säure (s. o.) und alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade (E. jun., *B.* **33**, 2036). — Nadeln. Schmelzp.: 168°. Löslich in heissem Alkohol, Wasser und Eisessig, schwer löslich in Benzol, kaum in Aether und Ligroïn. Durch Einwirkung von Natronlauge entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{12}ON_2$ (s. u.). Sehr beständig gegen Mineralsäuren.

Verbindung $C_{16}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5.CH:C-CO$ | >N $NH.C.C_6H_5$ (?) *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge auf die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (s. o.) (E. jun., *B.* **33**, 2037). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei 270°. Löslich in warmer Natronlauge und Eisessig, unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform.

Verbindung $C_{22}H_{18}O_2N_2$. *B.* Aus dem Anhydrid der α-Benzoylaminozimmtsäure (s. o.) und Anilin (E. jun., *B.* **33**, 2037). — Nadeln. Schwer löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol, löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn. Schmelzp.: 238°.

Verbindung $C_{21}H_{22}O_2N_2$. *B.* Aus dem Anhydrid der α-Benzoylaminozimmtsäure (s. o.) und Piperidin (E. jun., *B.* **33**, 2037). — Kryställchen. Fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Benzol, leicht in Chloroform und Eisessig. Schmelzp.: 178°.

b) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1420, Z. 26 v. o. als* Isoderivat *aufgeführte Verbindung ist hier zu streichen* (E. jun., *B.* **30**, 2977; E. jun., KUHLIN, *A.* **307**, 146).

1[2]-**Phenacetaminozimmtsäure** $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5.CH:C(NH.CO.CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus dem Lactimid $C_{17}H_{13}O_2N$ (s. u.) durch Erwärmen mit Natronlauge oder mehrtägiges Stehen mit Wasser (E. jun., *B.* **31**, 2239; E. jun., K., *A.* **307**, 166). — Krystalle (aus heissem Alkohol). Monoklin (BRUHNS). Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in Wasser, Benzol, kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol. Wird von Natriumamalgam in verdünnter Sodalösung zu Phenylacetylphenylalanin (S. 836) reducirt. — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich.

Lactimid der 1[2]-Phenacetaminozimmtsäure $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH:C—N.CO.CH_2.$ $CO/$
C_6H_5 (?). *B.* Durch Condensation von Phenacetursäure (S. 814) und Benzaldehyd mittels Acetanhydrids in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat bei Wasserbadtemperatur (E. jun., K., *A.* **307**, 165). — Gelbe Tafeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, reichlich in heissem Alkohol. Geht bei längerem Stehen mit Wasser in 1[2]-Phenacetaminozimmtsäure (s. o.) über.

e) ***1[1]-(β-)-Aminozimmtsäure*** $C_6H_5.C(NH_2):CH.CO_2H$. **β-Diäthylaminozimmtsäureäthylester** $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5.C[N(C_2H_5)_2]:CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man erhitzt äquivalente Mengen Diäthylamin und Phenylpropiolsäureester (S. 862) 6—8 Stunden auf 100° (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 956). — Gelbliches Oel. Kp_{14}: 188°. D^{19}_{19}: 1,038.

Sulfozimmtsäure** $C_9H_8O_5S = HO_3S.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1421—1422*). b) ****p-Sulfozimmtsäure (*S. 1422*). Bei der Einwirkung von Al-Amalgam auf die wässerige Lösung entsteht Zimmtsäure und dann Hydrozimmtsäure (S. 833) (MOORE, *B.* **33**, 2014).

7) ****Isozimmtsäure von Liebermann*** $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ (*im Hptw. Bd. II, S. 1422, Z. 21 v. u. irrthümlich mit c statt 7 bezeichnet*). War vielleicht ein Gemenge von Allozimmtsäure mit MICHAEL's Isozimmtsäure (s. u.) (MICHAEL, *B.* **34**, 3656).

8) ****Allozimmtsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ (*im Hptw. Bd. II, S. 1422, Z. 4 v. u. irrthümlich mit d statt 8 bezeichnet*). *B.* Entsteht neben MICHAEL's Isozimmtsäure (S. 858) durch Reduction der Allo-β-Bromzimmtsäure {Phenylpropiolsäurehydrobromid} (S. 853) mittels Zinkstaubs in siedendem Alkohol (MICHAEL, *B.* **34**, 3651). — Destillirt im absolutem Vacuum unverändert bei 95° (LIEBERMANN, RIIBER, *B.* **33**, 2402). Das kryoskopische Verhalten (Nichtbildung einer festen Lösung mit Phenylpropionsäure) deuten BRUNI, GORNI (*R. A. L.* [5] **8** I, 463) zu Gunsten der Raumformel $\begin{matrix} C_6H_5.C.H \\ \vdots\vdots \\ CO_2H.C.H \end{matrix}$. Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* **29**, 2907. Ist im diffusen Licht jahrelang unverändert haltbar (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2095). Bei kurzem Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht neben einem Harz gewöhnliche

Zimmtsäure (S. 849) (ERLENMEYER, *A.* **287**, 15). Durch Einwirkung von kalter, rauchender Schwefelsäure entsteht polymeres Truxon (Hptw. Bd. III, S. 170) (L.). Oxydation: M., *B.* **34**, 3665. Esterbildung: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 91. — Salze: M., *B.* **34**, 3651. $Ca.(C_9H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Löslich in 50 Thln. Aceton. — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Löslich bei 20° in 124 Thln. Aceton, 15 Thln. Wasser und 38 Thln. Methylalkohol. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Löslich in 1010 Thln. Wasser von 20°. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

Halogenderivate s. Hptw. Bd. II, S. 1410—1413 und Spl. Bd. II, S. 852—853.

9) ***Isozimmtsäure von Michael*** $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$. (Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt). (Identisch mit LIEBERMANN's Isozimmtsäure, s. S. 857 Nr. 7?). *B.* Entsteht neben Allozimmtsäure (s. o.) durch Reduction der Allo-β-Bromzimmtsäure (S. 853) mittels Zinkstaubs in siedendem Alkohol; Trennung mittels der Baryumsalze (MICHAEL, *B.* **34**, 3648). Neben Zimmtsäure (S. 849) in geringer Menge aus der Allo-α-Bromzimmtsäure (S. 852—853) durch Zinkstaub in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (M.). — Schmelzp.: 36—37°. Löst sich unverändert in Eisessig. Bleibt beim vorsichtigen Schmelzen unverändert, geht aber beim Ueberhitzen in Allozimmtsäure über, theilweise auch bei längerem Stehen. Durch kalte $KMnO_4$-Lösung entsteht reichlich Benzaldehyd. Die Salze können auf 100° erhitzt werden, ohne dass eine Umlagerung in Salze der Allozimmtsäure eintritt (M., *B.* **34**, 3656). — Salze: M., *B.* **34**, 3651. $Ca.(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Löslich bei 20° in 5 Thln. Aceton und 4 Thln. Wasser, schwer löslich in Methylalkohol. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Löslich bei 20° in 4 Thln. Aceton, 5 Thln. Wasser und 0,3 Thln. Methylalkohol. — $Cd.\bar{A}_2$. Prismen. Schmelzp.: 125—135°. Löslich in 178 Thln. Wasser von 20°. — $Mn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — Anilinsalz. Schmelzp.: 70—71°.

10) Eine weitere ***Isozimmtsäure*** (vgl. Nr. 7 und Nr. 9) hat ERLENMEYER (*A.* **287**, 5) beschrieben. Ihre Existenz ist indessen nach LIEBERMANN (*B.* **31**, 2096) und MICHAEL (*B.* **34**, 3655) fraglich.

2. *Säuren $C_{10}H_{10}O_2$ (*S. 1424—1430*).

1) ****βγ-Phenylcrotonsäure, 4-Phenylbuten(3)-säure(1), β-Benzalpropionsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1424—1425*). *B.* Neben einer geringen Menge von Phenylbuttersäure (S. 842) und einer sehr geringen Menge einer nicht weiter bestimmten Säure (Schmelzp.: 100°) durch Reduction der Phenyl-α-Oxycrotonsäure mittels Natriumamalgams (FITTIG, PETKOW, *A.* **299**, 27). — Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure lagert sich die Säure zu Phenylbutyrolacton (Hptw. Bd. II, S. 1583) um; diese Reaction erreicht einen Stillstand, wenn 65% der Säure umgelagert sind; bei Anwendung conc. Salzsäure findet neben der Umlagerung Polymerisirung zu der Säure $C_{20}H_{20}O_4$ (s. u.) statt (F., *B.* **33**, 3519).

Phenylcrotonsäurenitril [Derivat der β-γ- oder der α-β-Säure (Hptw. Bd. II, S. 1425)] $C_{10}H_9N = C_6H_5.CH:CH.CH_2.CN$ oder $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CN$. *B.* Aus γ-Phenyl-βγ-dibrom-α-chlorbutyronitril (S. 842) in alkoholischer Lösung durch Reduction mittels Zinkstaub und Eisessig (THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 209). — Krystallblättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59—60°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Reducirt ammoniakalisch-alkalische Silberlösung momentan in der Kälte.

1-Chlor-β-Naphtylaminophenylcrotonsäurenitril $C_{20}H_{15}N_2Cl = C_6H_5.CH:CH.CH(CN).NH.C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus Cinnamyliden-1-Chlornaphtylamin(2) (Spl. zu Bd. III, S. 61) und HCN (MORGAN, *Soc.* **77**, 1218). — Blättchen. Schmelzp.: 155—156°.

***Polymere Phenylcrotonsäure** $C_{20}H_{20}O_4$ (*S. 1425, Z. 20 v. o.*). *B.* Durch Kochen von Phenylcrotonsäure (s. o.) mit einem Gemisch gleicher Volume conc. Salzsäure und Wasser (FITTIG, *B.* **33**, 3519). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Ist der Titration zufolge eine einbasische Lactonsäure. Liefert bei der Oxydation eine zweibasische Ketonsäure $C_{20}H_{20}O_5$ vom Schmelzp.: 132°, bei weiter gehender Oxydation fast nur Benzoësäure.

2) ****αβ-Phenylcrotonsäure, 4-Phenylbuten(2)-säure(1)*** (*S. 1425*) $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CO_2H$. **Nitril?** *s. oben sub Nr. 1.*

4) ****Phenylmethacrylsäure, α-Methylzimmtsäure, α-Benzalpropionsäure, 2-Methyl-3-Phenylpropen(2)-säure(1)*** $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2H$ (*S. 1425—1427*). *Darst.* α-Methyl-β-Phenyläthylenmilchsäure wird mit der zweifach molekularen Menge Acetylchlorid oder Acetanhydrid 12—20 Stunden auf 100—180° erhitzt (DAÏN, *Ж.* **29**, 607; *C.* **1898** I, 674). — Aus den Salzen ausgeschieden, giebt die Säure nach Verdunsten des ätherischen Auszuges die in monoklinen Prismen krystallisirende Form vom

Schmelzp.: 81—82° $\left(\begin{matrix} C_6H_5.C.H \\ \quad \because \\ CO_2H.C.CH_3 \end{matrix} ?\right)$. Letztere geht beim Umkrystallisiren aus Ligroïn theilweise in die lange, biegsame Nadeln bildende, bei 74° schmelzende (stereoisomere?) Form $\left(\begin{matrix} C_6H_5.C.H \\ \quad \because \\ CH_3.C.CO_2H \end{matrix} ?\right)$ über, welche die beständigere Modification ist und auch beim Destilliren der Methylzimmtsäure erhalten wird. Erhitzen mit conc. Schwefelsäure (6 Stunden auf 120°) führt zur Bildung von Phenylpropylen (S. 87), unter daneben hergehender Bildung von Methronol (Hptw. Bd. II, S. 254). — $Ca(C_{10}H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heissem, sehr leicht in kaltem Wasser.

S. 1427, Z. 7 v. u. Die Structurformel des Methylisocarbostyrils muss lauten:

$$C_6H_4<\begin{matrix} CH:C.CH_3 \\ \quad \vdots \\ CO.NH \end{matrix}.$$

8) ****p-Methylzimmtsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1428*) *Darst.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 2 Thln. p-Toluylsäurealdehyd (Hptw. Bd. III, S. 53) mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid auf 165—170° (Hanzlik, Bianchi, *B.* **32**, 1289). — Schuppen. Schmelzp.: 198—199°. Wird von Salpeter-Schwefelsäure in 1-Methyl-4-Vinyl-2,4²-Dinitrobenzol (S. 87) übergeführt (H., B., *B.* **32**, 2287).

2-Nitro-1-Methylzimmtsäure(4) $C_{10}H_9O_4N = (CH_3)^1(NO_2)^2C_6H_3(CH:CH.CO_2H)^4$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von m-Nitro-p-Toluylaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 53) oder dessen Diacetat mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf 170—175° (Hanzlik, Bianchi, *B.* **32**, 2285). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser und Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Die Alkalisalze sind in Wasser äusserst leicht löslich; das Silbersalz ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{11}O_4N = (CH_3)(NO_2)C_6H_3.CH:CH.CO_2.CH_3$. Nadeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 108—109° (H., B., *B.* **32**, 2286).

Aethylester $C_{12}H_{13}O_4N = (CH_3)(NO_2)C_6H_3.CH:CH.CO_2.C_2H_5$. Monokline Blättchen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn (H., B., *B.* **32**, 2286).

S. 1429, Z. 3 v. u. statt: „$C_2HCl_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$“ lies: „$C_2HCl_2.C_6H_4.CCl_2.CO_2H$“.

S. 1430, Z. 15 v. o. statt: „Hydrindoncarbonsäure“ lies: „Hydrindencarbonsäure“.

3. *Säuren $C_{11}H_{12}O_2$ (*S. 1430—1433*).

1) ****5-Phenylpenten(4)-säure(1), δ-Phenyl-γδ-Pentensäure*** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1430*). *B.* Durch Destillation von δ-Phenyl-δ-Valerolacton-γ-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1959), neben α-Benzalglutarsäure (Hptw. Bd. II, S. 1870) und öligen, indifferenten Producten (Fichter, Bauer, *B.* **31**, 2002). Durch Kochen der δ-Phenyl-δ-Valerolacton-γ-Carbonsäure in wässeriger Lösung (F., B.). — Blättchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht reducirt, von HJ dagegen in δ-Phenylvaleriansäure (S. 844—845) übergeführt. Ist gegen siedende Natronlauge beständig. Vereinigt sich mit Brom zur δ-Phenyl-γ,δ-Dibromvaleriansäure (S. 845), mit HBr zu einer Phenylbromvaleriansäure (S. 845). — $Ca(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Blumenkohlartige Aggregate. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feinkrystallinisches Pulver. — $Ag.\bar{A}$. Weisser Niederschlag.

3) ****5-Phenylpenten(2)-säure(1)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1431*). *B.* Durch Einwirkung der Luft auf 5-Phenylpenten(2)-al(1) (Spl. zu Bd. III, S. 63) (E. Fischer, Hoffa, *B.* **31**, 1994). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

5) ****„β-Methylphenylisocrotonsäure“, 2-Methyl-1-Phenylbuten(1)-säure(4)*** $C_6H_5.CH:C(CH_3).CH_2.CO_2H$ (*S. 1431*). *B.* Bei der trockenen Destillation von Phenylbutyrolactonessigsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1959) (Fittig, Salomon, *A.* **314**, 72).

6) ****Allylphenylessigsäure, 2-Phenylpenten(4)-säure(1)*** $CH_2:CH.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1431*). *B.* Beim Erhitzen von Phenylallylmalonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1870) bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung (W. Wislicenus, Goldstein, *B.* **29**, 2601). Entsteht neben Phenylallylmalonsäure beim Verseifen von Phenylallylmalonsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. alkoholischer Natronlauge (W., G.). — Krystalle. Schmelzpunkt: 34°. Kp_{25}: 159—160°. Kp: 260°. Mit Brom + CS_2 entsteht eine Säure $C_{11}H_{11}O_2Br$ (s. u.).

Monobromderivat $C_{11}H_{11}O_2Br$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phenylallylessigsäure mit

1 Mol.-Gew. Brom, gelöst in CS_2 unter Kühlung (W., G., *B.* **29**, 2602). — Nadeln aus wenig CS_2. Schmelzp.: 75°.

7) ***α-Benzalbuttersäure** $C_6H_5.CH:C(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 1431—1432*). *B.* Aus Benzaldehyd, Buttersäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 463) und Natriumacetat (Michael, *B.* **34**, 927).
S. 1432, Z. 4 v. o. füge hinzu: „Perkin, J. ***1877****, 789".*

12) **α-Benzylcrotonsäure** $CH_3.CH:C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. Verbindung $C_{14}H_{16}O_3N_2$ = $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \quad C(CH_3)}{NH.CH(C_6H_5)}>C.CO_2.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1681, Z. 27 v. o.*

4. *Säuren $C_{12}H_{14}O_2$ (*S. 1433—1434*).

1) ***p-Cumylacrylsäure, Cuminalessigsäure** $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1433, Z. 12 v. o.*). *B.* Aus Cuminol (Hptw. Bd. III, S. 54) und Malonsäure (Spl. Bd. I, S. 280) bei Gegenwart von NH_3 oder Aminen, am besten von Anilin (Knoevenagel, *B.* **31**, 2615). — Schmelzp.: 157—158°.

5. *Säuren $C_{13}H_{16}O_2$ (*S. 1434—1435*).

1) ***p-Cumylmethacrylsäure, 2-Methyl-3-p-Cumylpropen(2)-säure(1)** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$ (*S. 1434, Z. 9 v. u.*). *B.* Durch Einwirkung von JH auf α Methyl-β-p-Isopropylphenyl-β-Oxypropionsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1594) bei 100° (5—6 Stunden) (Grigorowitsch, *Ж.* **32**, 327; *C.* **1900 II**, 533). — Schmelzp.: 90°.

5) **α-Butylzimmtsäure** $C_6H_5.CH:C(C_4H_9).CO_2H$. *B.* Aus Benzaldehyd, n-Capronsäureanhydrid und Natriumacetat bei 140—150°; auch aus Benzaldehyd, n-Natriumcapronat und Acetanhydrid (Michael, *B.* **34**, 929). — Blätter aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 83—84°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

6) **α-Isobutylzimmtsäure** $C_6H_5.CH:C[CH_2.CH(CH_3)_2].CO_2H$. *B.* Aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natrium-Isobutylacetat, neben Zimmtsäure (3:2) (Michael, *B.* **34**, 930). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 73°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

6. *Säuren $C_{14}H_{18}O_2$ (*S. 1435*).

3) **α-Cumylcrotonsäure** $CH_3.CH:C(CH_2.C_6H_4.C_3H_7).CO_2H$. Verbindung $C_{17}H_{22}O_3N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH \quad\quad -C.CO_2.C_2H_5}{NH.CO.NH.C.CH_3}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1685, Z. 2 v. o.*

6a. Säuren $C_{15}H_{20}O_2$.

1) **Hyposantonige Säure** $C_{15}H_{20}O_2$ = [Strukturformel: Ring mit CH_3, CH_2, CH_2, $CH.CH(CH_3).CO_2H$, CH_2, CH_3]
B. Bei 2-tägigem Digeriren von 3 g Hypo- oder Isohypo-Santonin (Hptw. Bd II, S. 1672), gelöst in 300 ccm Essigsäure von 95% und einigen Tropfen Salzsäure, mit Zinkgranalien (Grassi, *G.* **26 II**, 456). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 95,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Für die Lösung von 3,86 g zu 100 ccm absolutem Alkohol ist bei 28° $[\alpha]_D$: 75,95°. Beim Erhitzen mit Kali auf 300° im Vacuum entstehen Propionsäure, Dimethylnaphtalin und Dihydrodimethylnaphtalin. — $Ba(C_{15}H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — Ag.Ā. Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{22}O_2 = C_{15}H_{19}O_2.CH_3$. Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 43° (G.). Für die Lösung von 3,47 g zu 100 ccm absolutem Alkohol ist $[\alpha]_D$: 79,14°.

2) **Phenyldihydroisolauronolsäure, 1,1,2-Trimethyl-2-Phenylcyclopentancarbonsäure(3)** $\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5)(CH_3)C—CH(CO_2H)}{(CH_3)_2C—CH_2}>CH_2$. *B.* Findet sich unter den Producten der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Camphersäureanhydrid und Benzol (Burcker, *Bl.* [3] **13**, 902; Blanc, *Bl.* [3] **19**, 353). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 135—137° (Bu.); 142° (Bl., *Bl.* [3] **21**, 837). Kp: 320°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: + 6° 56′ in 5%iger, alkoholischer Lösung (Bl.). Die Säure wird aus ihren alkalischen Lösungen durch CO_2 quantitativ gefällt. Erhitzt man sie mit 2 Thln. Jodwasserstoffsäure (D: 2) je 5 Stunden auf 100°, 150°, 200° und 210—220°, so entsteht ein Gemisch (Kp: 215—270°) von Kohlenwasserstoffen, das zur Hälfte aus Naphtalin besteht (Bl., *Bl.* [3] **19**, 216). — $Ba(C_{15}H_9O_2)_2 + 9H_2O$. — Ag.Ā.

Methylester $C_{16}H_{22}O_2 = C_{14}H_{19}.CO_2.CH_3$. Trikline Prismen. Schmelzp.: 85—87° (BURCKER); 93—94° (BL., *Bl.* [3] **21**, 838). α_D^{24}: + 11° 53′ in 3%iger alkoholischer Lösung (BL.).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_2 = C_{14}H_{19}.CO_2.C_2H_5$. Monokline (DUFET, *Bl.* [3] **13**, 903) Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 48—50° (BU.). Sehr leicht löslich in Ligroïn.

Isobutylester $C_{19}H_{28}O_2 = C_{14}H_{19}.CO_2.C_4H_9$. Nadeln. Schmelzp.: 71—72°. α_D^{23}: —1° 30′ in 1½%iger alkoholischer Lösung. Löslich in absolutem Alkohol (BL., *Bl.* [3] **21**, 839).

Chlorid $C_{15}H_{19}OCl = C_{14}H_{19}.COCl$. Nadeln. Schmelzp.: ca. 60°. Zersetzt sich bei 150° unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{18}$ (S. 94) (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 839).

6b. Säuren $C_{18}H_{26}O_2$.

1) ***Larinolsäure.*** *V.* Bildet (in zwei Modificationen) den Hauptbestandtheil (60%) des Harzes vom Lärchenterpentin (TSCHIRCH, WEIGEL, *Ar.* **238**, 405). — Die amorphe Harzsäure des Lärchenterpentins lässt sich durch alkoholische Bleiacetatlösung in diese Säuren zerlegen, indem die eine dadurch gefällt wird, die andere nicht. Amorph. Schmelzpunkt der α-Säure: 80—81° unter Braunfärbung, der β-Säure bei 85—86°. Optisch inactiv. Beide Säuren geben die LIEBERMANN'sche, SALKOWSKI-HESSE'sche und MACH'sche Cholesterinreactionen.

2) ***Pimarolsäure.*** *V.* Findet sich (in zwei Modificationen) im Bordeauxterpentin (TSCHIRCH, BRÜNING, *Ar.* **238**, 641). — Die α-Pimarolsäure ist ein amorphes Product; Schmelzp.: 89—90°; inactiv. Das Bleisalz der α-Säure ist in Alkohol unlöslich, das der β-Säure löslich.

7. *Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$ (*S. 1435—1437*).

V. Als Ester im Ueberwallungsharz der Fichte (M. BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **18**, 495).

Geschwefelte Abietinsäure: PERTSCH, D.R.P. 78725; *Frdl.* **IV**, 1324.

8. *Säuren $C_{20}H_{30}O_2$ (*S. 1437—1438*).

S. 1437, Z. 9 v. u. statt: „2171" lies: „2172".

3) ****Lävopimarsäure*** (*S. 1438*). *V.* Im Bordeauxterpentin (TSCHIRCH, BRÜNING, *Ar.* **238**, 636).

S. 1438, Z. 2 v. o. statt: „250" lies: „3250".

6) ***Laricinolsäure.*** *V.* In der Harzsäure des Lärchenterpentins (TSCHIRCH, WEIGEL, *Ar.* **238**, 399). — *Darst.* Die mit Sodalösung extrahirte und mit Salzsäure in Freiheit gesetzte Rohsäure wird in Alkohol gelöst; es krystallisirt in der Kälte Laricinolsäure aus. — Schmelzp.: nicht über 147—148°, sintert bei 135—136°. Dreieckige, spitze Blättchen oder Tafeln. Löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, Petroleumäther und dergl. Die optische Activität scheint die Säure bei ihrer Darstellung mit Alkalien und verdünnter Säure verloren zu haben. Liefert die LIEBERMANN'sche, SALKOWSKI-HESSE'sche und MACH'sche Cholesterinreactionen. — Saures Kaliumsalz $K.C_{20}H_{29}O_2.3C_{20}H_{30}O_2$. — Neutrales Kaliumsalz $K.C_{20}H_{29}O_2$. — $Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2$. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure und $CaCl_2$. — $Pb(C_{20}H_{29}O_2)_2$. Aus einer alkoholischen Säure- und Blei-Lösung.

7) ***Picea-Pimarsäure.*** *V.* Im Juraterpentin (TSCHIRCH, BRÜNING, *Ar.* **238**, 623). — Blumenkohlartige Drusen. Schmelzp.: 144—145°. Optisch inactiv. — $K.C_{20}H_{29}O_2$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

9. Phenylheptadekylensäure $C_{23}H_{36}O_2 = C_6H_5.C_{16}H_{30}.CO_2H$.

B. Man erhitzt 6 g trockenes, palmitinsaures Natrium, 4 g Benzaldehyd und 20 g Palmitinsäureanhydrid während 36 Stunden von 85° bis 170° (KRAFFT, ROSINY, *B.* **33**, 3578). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 87—88°. — $Ag.C_{23}H_{35}O_2$.

F. *Säuren $C_nH_{2n-12}O_2$ (*S. 1438—1444*).

1. *Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2 = C_6H_5.C:C.CO_2H$ (*S. 1438—1441*).

Darst. 25 g {Phenyldibrompropionsäurediäthylester} werden in eine Lösung von 25 g KOH in Alkohol {eingetragen, das Gemisch} 4 {Stunden am Kühler gekocht} (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* **27**,

4113 Anm.). Man trägt Zimmtsäuredibromid (1 Mol.-Gew.) (S. 834) in sehr verdünnte Kalilauge (ca. 2,5 Mol.-Gew. KOH) ein, lässt einige Stunden stehen, filtrirt von etwas Bromstyrol ab und fällt das Gemisch der entstandenen stereomeren α-Bromzimmtsäuren durch Schwefelsäure; man trocknet die α-Bromzimmtsäuren, erhält sie 1 Minute im Schmelzen (zur Umlagerung von Allo-α-Bromsäure) und erhitzt dann die Schmelze 4 Stunden auf dem Wasserbade mit 20%iger Kalilauge (2,5 Mol. KOH auf 1 Mol. Säure) (MICHAEL, *B.* **34**, 3648). — Elektrische Leitfähigkeit: MANTHEY, *B.* **33**, 3084). Geht durch Erwärmen mit $POCl_3$ in Triphenyltrimesinsäuremonoanhydrid über (LANSER, *B.* **32**, 2478). Der Aethylester liefert mit Brom einen anscheinend einheitlichen Dibromzimmtsäureester, bei dessen Verseifung indess beide stereoisomeren $1^1,1^2$-Dibromzimmtsäuren (S. 853) entstehen. Diäthylamin vereinigt sich mit Phenylpropiolsäure zu Diäthylaminozimmtsäure (S. 857), Benzamidin zu Benzalphenylglyoxalidon $C_{16}H_{12}ON_2$ (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 954). Giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid $C_{18}H_{10}O_3$ der 1-Phenylnaphtalin-2,3-Dicarbonsäure [als Zwischenproduct entsteht ein gemischtes Anhydrid (flüssig) $C_{11}H_8O_3 = C_8H_5.CO.O.CO.CH_3$] (MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 89). Der Aethylester vereinigt sich mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat zu Methylphenyl-α-Pyroncarbonsäureäthylester (R., *Soc.* **75**, 251); analog reagiren β-Diketone (R., *Soc.* **75**, 411). Zur Condensation des Aethylesters mit Ketonsäureestern s. ferner: R., C., *Soc.* **75**, 778. Der Aethylester vereinigt sich mit Phenolaten zu Aryläthern des β-Oxyzimmtsäureesters (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 984). In Gegenwart von $NaO.C_2H_5$ entsteht aus dem Aethylester mit Harnstoff Benzalhydantoïn (S. 856); analog reagiren Thioharnstoff und Guanidin; mit Hydroxylamin entsteht 5-Phenylisoxazolon(3) (R., STAPLETON, *Soc.* **77**, 239).

S. 1438, Z. 9—8 v. u. streiche den Passus; „Verbindet sich .... Brom zu".

***Methylester** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5.C\vdots C.CO_2.CH_3$ (*S. 1439*). Kp_{48}: 159—160° (BAUCKE, *R.* **15**, 123).

***Aethylester** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5.C\vdots C.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1439*). *B.* Aus Phenylacetylennatrium und Chlorkohlensäureäthylester in Aether (NEF, *A.* **308**, 280). — Kp_{22}: 153°.

l-Amylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_9H_5O_2.C_5H_{11}$. Kp_{55}: 210° (i. D.). D^{20}: 1,0035. $[\alpha]_D$: + 5,58° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 580).

***Amid** $C_9H_7ON = C_8H_5.CO.NH_2$ (*S. 1439*). Monokline (BAUCKE, *R.* **15**, 124) Nadeln.

Phenylpropiolsäurebromamid $C_9H_6ONBr = C_8H_5.CO.NHBr$. *B.* Man löst 1 g Phenylpropiolsäureamid in überschüssigem BrOK (enthaltend 40 g BrOK in 1 L), kühlt durch Eis, bringt das Volumen durch Eiswasser auf 200 ccm und fällt durch eiskalte Essigsäure von 1% (B., *R.* **15**, 125). — Niederschlag. — $Ag.C_9H_5ONBr$. Niederschlag.

Nitrophenylpropiolsäure** $C_9H_5O_4N = NO_2.C_6H_4.C\vdots C.CO_2H$ (*S. 1439—1441*). a) ****o-Säure (*S. 1439—1441*). *Darst.* {Man lässt die Lösung von o-Nitrophenyldibrompropionsäure .... überschüssiger Natronlauge einige Zeit stehen .... (BAEYER, *B.* **13**, 2258}; vgl. D.R.P. 11857; *Frdl.* **I**, 128).

***Isatogensäure** $C_9H_5O_4N = C_6H_4\!<\!\!\begin{array}{l}CO.C.CO_2H\\ N\!-\!O\end{array}$ (*S. 1439*). {*B.* o-Nitrophenylpropiolsäureester .... (BAEYER, *B.* **14**, 1741}; D.R.P. 17656; *Frdl.* **I**, 135).

***Indoïn** $C_{32}H_{20}O_5N_4$ (*S. 1439*). {*B.* .... aus Nitrophenylpropiolsäure .... Eisenvitriol} (vgl. B., D.R.P. 12601, 14997; *Frdl.* **I**, 131, 132). {Entsteht auch .... Dinitrodiphenyldiacetylen .... Eisenvitriol und .... Schwefelsäure (BAEYER, *B.* **15**, 52}; D.R.P. 19266; *Frdl.* **I**, 137).

***Indoxylsäure** (**Indogensäure**) $C_9H_7O_3N = C_6H_4\!<\!\!\begin{array}{l}C(OH)\\ NH\!-\end{array}\!\!>\!C.CO_2H$ (*S. 1440*). {*B.* .... Reduction von Isatogensäureester .... oder o-Nitrophenylpropiolsäureester .... Schwefelammonium (BAEYER, *B.* **14**, 1742}; vgl. D.R.P. 17656; *Frdl.* **I**, 134—135). Aus phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium (S. 784) beim Erhitzen mit Natron auf 235—236° und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 85071; *Frdl.* **IV**, 1032). Die Ester entstehen durch Erwärmen der Dialkylester der Phenylglycin-o-Carbonsäure (S. 785) mit Natriumalkoholat: $C_6H_4\!<\!\!\begin{array}{l}NH.CH_2.CO_2R\\ CO_2R\end{array} \rightarrow C_6H_4\!<\!\!\begin{array}{l}NH\\ C(OH)\end{array}\!\!>\!C.CO_2R$ (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *A.* **301**, 351).

Methylester $C_{10}H_9O_3N = C_9H_6NO_3.CH_3$. *B.* Beim ½-stdg. Erhitzen einer Lösung von 10 g trocknem, rohem Dimethylester der Phenylglycin-o-Carbonsäure (S. 785) in 60 ccm wasserfreiem Benzol oder Aether mit 1,7 g Natrium in 10—15 ccm absolutem Methylalkohol; beim Einleiten von CO_2 scheidet sich der Ester krystallinisch aus (Ausbeute

50 %) (V., v. S., *A.* **301**, 351). — Weisse, prismatische Krystalle, sich gegen 200° zersetzend. Schmelzp.: 155—157°.

*Aethylester $C_{11}H_{11}O_3N = C_9H_6NO_3.C_2H_5$ (*S. 1440*) *B.* Analog dem Methylester (S. 862) aus dem Diäthylester der Phenylglycin-o-Carbonsäure (S. 785) (V., v. S., *A.* **301**, 352; D.R.P. 105495; *C.* **1900** I, 272). Durch Erwärmen von Acetylphenylglycin-o-Carbonsäurediäthylester (S. 785) mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (V., WEISSBRENNER, *B.* **33**, 556). Durch Erhitzen von Anilinomalonsäurediäthylester (S. 230) auf 260—265° (BLANK, *B.* **31**, 1816; D.R.P. 109416; *C.* **1900** II, 406). — Schmelzp.: 116—117° (BL.); 116° (V., v. S.). Durch Verseifung mit Alkali und nachherige Oxydation mit Luft entsteht Indigblau (Hptw. Bd. II, S. 1618).

Indoxylsäureanilid $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH—}>C.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf die Anilid-Ester der Phenylglycin-o-Carbonsäure (S. 785) (V., W., *B.* **33**, 555). — Nadeln aus Alkohol oder Aceton, die sich bei langsamem Erhitzen gegen 200° graugrün und oberhalb 210° dunkelbraun färben; bei raschem Erhitzen tritt Zersetzung und Bildung von Indigblau (Hptw. Bd. II, S. 1618) ein.

2. *Säuren $C_{10}H_8O_2$ (*S. 1441*).

3) ***Phenylallencarbonsäure, 1-Phenyl-Butadiën(1,2)-Säure(4)*** $C_6H_5.CH:C:CH.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung einer 5%igen alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat auf Trichlormethyl-Styrylcarbinol (S. 652) (DRBOGLAW, *Ж.* **32**, 229; *C.* **1900** II, 328). — Als Silbersalz isolirt. Giebt mit wässerigem Alkali β-Benzoylpropionsäure (Hptw. Bd. II, S. 1657). — $Ag.C_{10}H_7O_2$.

Methyl-Indoxylsäuren $CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH—}>C.CO_2H$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 240.*

3. *Säuren $C_{11}H_{10}O_2$ (*S. 1441—1444*).

1) *„***Cinnamenylacrylsäure***", ***Cinnamylidenessigsäure, 1-Phenylpentadiën(1,3)-Säure(5)*** $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1441—1442*). a) *Stabile Form, gewöhnliche Cinnamylidenessigsäure (*S. 1441, Z. 1 v. u.*). *B.* Entsteht neben der Allosäure (s. u.) (LIEBERMANN, *B.* **28**, 1441) {beim Erhitzen von Phenylbutindicarboxylsäure auf 210°}. Allocinnamylidenessigsäure (6 Thle.), gelöst in 16 Thln. Benzol und versetzt mit 1 Thl. Jod, wandelt sich an der Sonne rasch in die stabile Säure um (L., *B.* **28**, 1446). Aus Zimmtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 58) und Malonsäure (Spl. Bd. I, S. 280) bei Gegenwart von Anilin (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2616). Durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natrium auf Methyl-Cinnamenylvinylketon (Hptw. Bd. III, S. 172) (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2323). — Sublimirt im absoluten Vacuum nach vorhergehendem Schmelzen bei 145° (L., RIIBER, *B.* **33**, 2402). Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* **29**, 2907.

b) Allocinnamylidenessigsäure. *B.* Bei 10—15 Minuten langem Erhitzen auf 170—175° von je 3—5 g Phenylbutindicarboxylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1876) mit 1 Mol.-Gew. Chinolin (L., *B.* **28**, 1441). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 138°. Sublimirt im absoluten Vacuum unverändert bei 130° (L., R., *B.* **33**, 2402). Brechungsvermögen: B., *B.* **29**, 2907. Ziemlich löslich in Benzol. Löslicher als die stabile Form in Aether, CS_2, Chloroform und Benzol. Wandelt sich, in Benzol gelöst und mit wenig Jod versetzt, an der Sonne völlig in die stabile Form um. — Natriumsalz und Calciumsalz löslicher als die Salze der stabilen Form.

S. 1442, Z. 2 v. u. statt: „250°" lies: „253°".

3) *α-***Dihydronaphtoësäuren*** $C_{10}H_9.CO_2H$ (*S. 1443*). b) *Stabile Form, Δ^1-Dihydro-α-Naphtoësäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H):CH}{CH_2 \quad\; \cdot \quad CH_2}$ (*S. 1443*). *B.* Durch Reduction von α-Naphtoësäure (S. 864) mit Natriumamalgam in heisser, alkalischer Lösung, neben der labilen Dihydro-α-Naphtoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1443, Nr. 3a) (RABE, *B.* **31**, 1899).

Aethylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_9.CO_2.C_2H_5$. Wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; Kp_{748}: 305—306° (corr.) (R., *B.* **31**, 1899). — Vereinigt sich mit Acetessigester bei Gegenwart von Natriumalkoholat zu einem Ketonsäureester, der bald in Diketooctohydrophenanthrencarbonsäureester, ein nicht destillirbares Oel, übergeht.

5. *Säuren $C_{13}H_{14}O_2$ (*S. 1444*).

3) *α-***Cinnamylcrotonsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.C(CO_2H):CH.CH_3$. Verbindung $C_6H_5.CH:CH.CH.C(CO_2.C_2H_5):C.CH_3$ (with NH — CO — NH bridging) *siehe Cinnamuramidocrotonsäureäthylester Hptw. Bd. II, S. 1693.*

7. Rechts-Benzalcampholsäure $C_{17}H_{22}O_2 = CO_2H.C_8H_{14}.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzalcampher (Hptw. Bd. III, S. 514) mit Eisessig-Bromwasserstoff im Rohre auf 100° neben Phenyloxyhomocampholsäure; ebenso aus Monobrombenzylcampher (Spl. zu Bd. III, S. 514) durch Einwirkung von Eisessig-HBr oder alkoholischer Kalilauge (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **130**, 1363). — Glasartige Masse.

Methylester $C_{18}H_{24}O_2 = C_{17}H_{21}O_2(CH_3)$. Kp_{15}: 205—210°. $[\alpha]_D$: +20° (Toluollösung) (H., M., *C. r.* **130**, 1363).

8. Abietolsäure $C_{20}H_{28}O_2$. *V.* Im „Strassburger Terpentin" (Spl. zu Bd. III, S. 563) (TSCHIRCH, WEIGEL, *Ar.* **238**, 418). — *Darst.* Durch Ausschütteln der mit Ammoncarbonat erschöpften ätherischen Lösung des Terpentins mit 1%iger Sodalösung und Auflösen der daraus in Freiheit gesetzten Rohsäure in Alkohol (T. W.). — Wasserhelle Blättchen. Beginnt bei 136° zu sintern und schmilzt bei 152—153°. Optisch inactiv. Liefert die bekannten Cholesterinreactionen (vgl. Hptw. Bd. II, S. 1071).

G. *Säuren $C_nH_{2n-14}O_2$ (*S. 1444—1461*).

I. *Säuren $C_{11}H_8O_2$ (*S. 1445—1460*).

1) ***α-Naphtoësäure(1)** $C_{10}H_7.CO_2H$ (*S. 1445—1453*). *Darst.* Durch 12-stdg. Kochen von α-Naphtylcyanid (s. u.) mit conc. Schwefelsäure + Eisessig (RABE, *B.* **31**, 1898).

***Aethylester** $C_{13}H_{12}O_2 = C_{11}H_7O_2.C_2H_5$ (*S. 1445*). Kp_{74}: 220,5° (i. D.). D^4: 1,1356. D^{15}_{15}: 1,1274. D^{25}_{25}: 1,1217. D^{50}_{50}: 1,1113. Magnetisches Drehungsvermögen: 27,16 bei 15,3°. Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1231.

l-Amylester (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) $C_{16}H_{18}O_2 = C_{11}H_7O_2.C_5H_{11}$. Kp_{25}: 222° (i. D.). D^{20}: 1,0605. $[\alpha]_D$: +5,28° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 581).

***Amid** $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7.CO.NH_2$ (*S. 1445*). — $Na.C_{11}H_8NO$. *B.* Aus dem Amid in Benzol und Natriumamalgam (WHEELER, *Am.* **23**, 467).

α-Naphtoësäurebromäthylamid $C_{13}H_{12}ONBr = C_{10}H_7.CO.NH.CH_2.CH_2.Br$. *B.* Aus α-Naphtoësäure-Chlorid (Hptw. Bd. II, S. 1445) und β-Bromäthylaminbromhydrat (Spl. Bd. I, S. 601) in stark gekühlter alkalischer Lösung (SAULMANN, *B.* **33**, 2638). — Schmelzpunkt: 97°. Löslich in Alkohol und Aether.

μ-α-Naphtyloxazolin $C_{13}H_{11}ON = \begin{matrix}CH_2-O\\ \vdots \\ CH_2-N\end{matrix}\!\!>C.C_{10}H_7$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von α-Naphtoësäurebromäthylamid (s. o.) mit alkoholischer Kalilauge (S., *B.* **33**, 2638). — Krystalle. Schmelzp.: 50°. Löslich in Alkohol und Aether. — $(C_{13}H_{11}ON)_2H_2PtCl_6$. Nädelchen. — Dichromat $(C_{13}H_{11}ON)_2H_2Cr_2O_7$.

α-Naphtoësäure-β-brompropylamid (vgl. Spl. Bd. I, S. 604) $C_{14}H_{14}ONBr = C_{10}H_7.CO.NH.C_3H_6Br$. Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 100° (S., *B.* **33**, 2639).

β-Methyl-μ-α-Naphtyloxazolin $C_{14}H_{13}ON = \begin{matrix}CH_3.CH-O\\ \vdots \\ CH_2-N\end{matrix}\!\!>C.C_{10}H_7$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von α-Naphtoësäure-β-brompropylamid (s. o.) mit alkoholischer Kalilauge (S., *B.* **33**, 2639). — Flüssig. — $(C_{14}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$. Nadeln. Schmelzp.: 197°. — Pikrat $C_{14}H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 170°.

S. 1445, Z. 9 v. u. statt: „Naphtylhydroxamsäure" lies: „Naphthydroxamsäure".

***α-Naphtylcyanid** $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.CN$ (*S. 1446*). *B.* Bei der Destillation von α-Naphtylglyoxylsäureoxim (Spl. zu Bd. II, S. 1694) im Vacuum (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 302). — Schmelzp.: 35—36°. Kp: 299° (i. D.). D^4_4: 1,1243. D^{15}_{15}: 1,1167. D^{25}_{25}: 1,1113. Magnetisches Drehungsvermögen: 24,79 bei 15,1° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). — $Cu_2Cl_2.(C_{11}H_7N)_2$. Weisse Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 787).

*Chlor-α-Naphtoësäuren $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_6Cl.CO_2H$ (*S. 1446—1447*). d) ***4-Chlornaphtoësäure(1).*** *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Nitrils (s. u.) mit einem Gemisch aus 2 Vol. Essigsäure (von 50%) und 1 Vol. Vitriolöl (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, *B.* **28**, 1843). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 210°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform und Aether. Wird von conc. Ammoniak bei 200° nicht verändert.

Nitril $C_{11}H_6NCl = C_{10}H_6Cl.CN$. *B.* Aus 4-Aminonaphtonitril(1) (S. 865) durch Austausch von NH_2 gegen Cl (F., W., *B.* **28**, 1840). — Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

S. 1447, Z. 27 v. o. statt: „B. 8" lies: „B. 9".

*Nitro-α-Naphtoësäuren $C_{11}H_7O_4N = NO_2.C_{10}H_6.CO_2H$ (*S. 1447–1448*). d) ***4-Nitronaphtoësäure(1).*** *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen des Amids oder des Nitrils (s. u.) mit Barytwasser (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, *B.* **28**, 1841). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 220°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

Aethylester. Schmelzp.: 54°.

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = NO_2.C_{10}H_6.CO.NH_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen (unter Umschütteln bei 40°) von ca. 100 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 3% in die mit wenig Kalilauge versetzte Lösung von 1 g 1,4-Nitronaphtonitril in 100 ccm Alkohol (F., W.). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Nitril $C_{11}H_6O_2N_2 = NO_2.C_{10}H_6.CN$. *B.* Aus 4-Nitro-1-Naphtylamin (S. 331) durch Austausch von NH_2 gegen CN (F., W., *B.* **28**, 1839). — Nädelchen. Schmelzp.: 133°. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

S. 1449, Z. 6 v. o. statt: „1,5-Naphtylendiamin" lies: „1,8-Naphtylendiamin".

*Amino-α-Naphtoësäuren $C_{11}H_9O_2N = NH_2.C_{10}H_6.CO_2H$ (*S. 1450–1451*). b) ****5-Aminonaphtoësäure(1)*** (*S. 1450–1451*). *B.* Das entsprechende Nitril (s. u.) wird mit 60%iger Schwefelsäure gekocht (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 289; CASSELLA & Co., D.R.P. 92995; *Frdl.* **IV**, 612). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 210°.

Nitril $C_{11}H_8N_2 = NH_2.C_{10}H_6.CN$. *B.* Durch Destilliren des Natriumsalzes der 1-Naphtylaminsulfonsäure(5) (S. 343) mit KCN (CASSELLA & Co., D.R.P. 92995; *Frdl.* **IV**, 611). Naphtylaminsulfonsaures Natrium, innigst gemischt mit dem doppelten Gewicht gelben Blutlaugensalzes, wird in Mengen von ca. 50 g trocken destillirt (F., H., S., *C.* **1900** I, 288). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 139° (C. & Co.); 137° (F., H., S.). Sehr wenig löslich in heissem Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Benzol.

c) ***4-Aminonaphtoësäure(1).*** *B.* Entsteht neben α-Naphtylamin durch Reduction von 4-Nitronaphtoësäure(1) (s. o.) mit Eisenvitriol und Natronlauge oder mit $(NH_4)_2S$ (F., WEISBERG, *B.* **28**, 1842). Beim Verseifen des Nitrils (s. u.) durch Barytwasser (F., W.). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 177°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn. Zerfällt mit Salzsäure schon bei längerem Stehen, sofort beim Erwärmen, in CO_2 und Naphtylamin.

Amid $C_{11}H_{10}ON_2 = NH_2.C_{10}H_6.CO.NH_2$. *B.* Bei der Reduction von 4-Nitronaphtoësäure(1)-Amid (s. o.) mit $SnCl_2 + HCl$ (F., W.). — Nadeln. Schmelzp.: 175° unter Zersetzung. Schwer löslich in Aether.

Nitril $C_{11}H_8N_2 = NH_2.C_{10}H_6.CN$. *B.* Bei der Reduction von 4-Nitronaphtoësäure(1)-Nitril (s. o.) mit $SnCl_2 + HCl$ (F., W.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 174°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in Chloroform und Alkohol.

Acetylderivat $C_{13}H_{10}ON_2 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6.CN$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 189,5° (F., W.).

μ-α-Naphtylthiazolin $C_{13}H_{11}NS = \begin{matrix} CH_2.S \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.C_{10}H_7$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von 5 g Thio-α-Naphtoësäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1452) mit 50 ccm Aethylenbromid (SAULMANN, *B.* **33**, 2635). — Oel. — Pikrat $C_{13}H_{11}NS.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 162°.

β-Methyl-μ-α-Naphtylthiazolin $C_{14}H_{13}NS = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.C_{10}H_7$. *B.* Durch ³/₄-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen Thio-α-Naphtoësäureamid und β-Brompropylaminbromhydrat auf 150° (S., *B.* **33**, 2635). — Oel.

μ-α-Naphtylpenthiazolin $C_{14}H_{13}NS = CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2.S \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.C_{10}H_7$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 4,5 g Thio-α-Naphtoësäureamid mit 20 ccm Trimethylenchlorbromid (S., *B.* **33**, 2636). — Schmelzp.: 103°. — $C_{14}H_{13}NS.HCl$. Krystalle aus Salzsäure. Zersetzt sich bei 260°. — $(C_{14}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$.

S. 1453, Z. 22 v. o. statt: „Naphtonitrisulfonsäure" lies: „Naphtonitrilsulfonsäure".

2) ****β-Naphtoësäure*** $C_{10}H_7.CO_2H$ (*S. 1453–1460*). *B.* Durch Verschmelzen von Naphtacenchinon mit KOH bei 310°, neben Benzoësäure (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1278).

***Aethylester** $C_{13}H_{12}O_2 = C_{11}H_7O_2.C_2H_5$ (*S. 1453*). Kp_{74}: 224° (i. D.). D^{15}_{15}: 1,1212. D^{25}_{25}: 1,1154. D^{50}_{50}: 1,1048. Magnetisches Drehungsvermögen: 27,35 bei 16°. Brechungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1231.

1-Amylester $C_{16}H_{18}O_2 = C_{11}H_7O_2.C_5H_{11}$. Kp_{100}: 265° (i. D.). D^{20}: 1,0531. $[\alpha]_D$: +9,34° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 582).

β-**Naphtoësäurebromäthylamid** $C_{13}H_{12}ONBr = C_{10}H_7.CO.NH.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus β-Naphtoylchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1453) und Bromäthylaminbromhydrat in stark gekühlter, alkalischer Lösung (SAULMANN, *B.* **33**, 2637). — Krystalle aus Toluol. Schmelzpunkt: 152°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

μ-β-**Naphtyloxazolin** $C_{13}H_{11}ON = \begin{matrix}CH_2.O\\ \vdots \\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.C_{10}H_7$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 2 g β-Naphtoësäurebromäthylamid (s. o.) mit 8 ccm 2½iger alkoholischer Kalilauge (S., *B.* **33**, 2638). — Oel. — Dichromat $(C_{13}H_{11}ON)_2H_2Cr_2O_7$.

β-**Naphtoësäure**-β-**Brompropylamid** $C_{14}H_{14}ONBr = C_{10}H_7.CO.NH.C_3H_6Br$. Krystalle aus Toluol. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Aether (S.).

β-**Methyl**-μ-β-**Naphtyloxazolin** $C_{14}H_{13}ON = \begin{matrix}CH_3.CH.O\\ \vdots \\ CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!C.C_{10}H_7$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von β-Naphtoësäure-β-Brompropylamid (s. o.) mit alkoholischer Kalilauge (S., *B.* **33**, 2639). — Syrup. — $(C_{14}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$. Krystalle. Schmelzp.: 209°. — Pikrat $C_{14}H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 197°.

*β-**Naphtoësäurenitril** $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.CN$ (*S. 1454*). Kp: 306,5° (i. D.). D^{60}_{60}: 1,0939. D^{95}_{95}: 1,0904. Magnetisches Drehungsvermögen: 25,81 bei 71,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). — $Cu_2Cl_2(C_{11}H_7N)_2$. Weisse Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, (*Bl.* [3] **19**, 787).

*β-**Naphtiminoäthyläther** $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7.C(:NH).O.C_2H_5$ (*S. 1454*). Oel, unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar (WHEELER, ATWATER, *Am.* **23**, 147). Einwirkung von Hydrazin: vgl. PINNER, SALOMON, *B.* **30**, 1879; *A.* **298**, 34.

N-Chlorderivat, β-**Naphtoësäurechloriminoäthyläther** $C_{13}H_{12}ONCl = C_{10}H_7.C(:NCl).O.C_2H_5$. Schmelzp.: 68° (STIEGLITZ, SLOSSON, *P. Ch. S.* Nr. **217**).

N-Bromderivat, β-**Naphtoësäurebromiminoäthyläther** $C_{13}H_{12}ONBr = C_{10}H_7.C(:NBr).O.C_2H_5$. Schmelzp.: 77° (ST., SL., *P. Ch. S.* Nr. **217**).

β-**Naphtoylhydrazid** $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7.CO.NH.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphtenylhydrazidin (vgl. unten) mit Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* **30**, 1881; *A.* **298**, 37). — Nadeln. Schmelzp.: 186°.

β-**Naphtenylhydrazidin** $C_{11}H_{11}N_3 = C_{10}H_7.C(NH_2):N.NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1168.*

Dinaphtenylhydrazidin $C_{22}H_{18}N_4 = C_{10}H_7.C(NH_2):N.N:C(NH_2).C_{10}H_7$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1304.*

Benzenylnaphtenylhydrazidin $C_{18}H_{16}N_4 = C_6H_5.C(NH_2):N.N:C(NH_2).C_{10}H_7$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1298.*

p-Tolenyl-β-**Naphtenylhydrazidin** $C_{19}H_{18}N_4 = CH_3.C_6H_4.C(NH_2):N.N:C(NH_2).C_{10}H_7$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1298.*

S. 1455, Z. 19 v. u. hinter „Aethylidennaphtenylamidoxim" schalte ein: „$C_{13}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7.C\!\!<\!\!\begin{matrix}N.O\\NH\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_3$".

S. 1456, Z. 28 v. o. statt: „$C_{11}H_7ClNO$" *lies:* „$C_{11}H_7ONCl_2$".

S. 1456, Z. 12 v. u. statt: „$C_{12}H_{11}BrO_2 = C_{10}H_6BrO_2.C_2H_5$" *lies:* „$C_{13}H_{11}O_2Br = C_{11}H_6BrO_2.C_2H_5$".

*Nitro-β-Naphtoësäuren $C_{11}H_7O_4N = NO_2.C_{10}H_6.CO_2H$ (*S. 1457—1458*). b) ****5-Nitronaphtoësäure(2)*** (*S. 1457, Z. 16 v. o.*). *B.* Das Amid (s. u.) wird mit 10%iger Natronlauge bis zur fast vollständigen Lösung gekocht (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 288). — Gelbweisse Nädelchen. Schmelzp.: 286—287°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in heissem Wasser, leicht in Aceton.

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = NO_2.C_{10}H_6.CO.NH_2$. *B.* Nitronaphtonitril (s. u.) wird mit der 3—4-fachen Menge 50%iger Schwefelsäure ½ Stunde auf 140—150° erhitzt (FR., H., SP., *C.* **1899** I, 288). — Braungelbe Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 261—263°.

***Nitril** $C_{11}H_6O_2N_2 = NO_2.C_{10}H_6.CN$ (*S. 1457*). *B.* 5-Nitro-2-Naphtylamin wird mit der halben Menge conc. Schwefelsäure verrieben und unter Eiskühlung gelöstes Natriumnitrit zugesetzt; nach 1 Stunde wird in Kupfercyanürcyankaliumlösung gegossen und der Niederschlag mit 25%iger Essigsäure ausgekocht (FR., H., SP., *C.* **1899** I, 288). — Kupferrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 169°.

g) ***1-Nitronaphtoësäure(2)***. *B.* Man erhitzt das Nitril (s. u.) längere Zeit mit Barytwasser (FR., H., SP., *C.* **1899** I, 288). — Röthliche Nadeln aus Chloroform. Schmelzpunkt: 182°.

Nitril $C_{11}H_6O_2N_2 = NO_2.C_{10}H_6.CN$. *B.* Aus diazotirtem 1-Nitro-2-Naphtylamin und Kaliumkupfercyanür (FR., H., SP., *C.* **1899** I, 288). — Hellbräunliche Nadeln. Schmelzpunkt: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

h) ***8-Nitronaphtoësäure(2).*** Identisch mit der im Hptw. Bd. II, S. 1457 sub d aufgeführten Säure? *B.* Das Amid (s. u.) wird mit 10%iger Natronlauge gekocht (Fr., H., Sp., *C.* **1899** I, 288). — Hellbraune Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 295°.

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = NO.C_{10}H_6.CO.NH_2$. *B.* Das Nitril (s. u.) wird durch Kochen mit 50%iger Schwefelsäure verseift (Fr., H., Sp., *C.* **1899** I, 288). — Bräunlichgelbe Nadeln aus Alkohol oder Aceton. Schmelzp.: 218°.

Nitril $C_{11}H_6O_2N_2 = NO_2.C_{10}H_6.CN$. *B.* 8-Nitro-2-Naphtylamin wird diazotirt und die Lösung in Kupfercyanürcyankaliumlösung gegossen (Fr., H., Sp., *C.* **1899** I, 288). — Hellbraune Nadeln aus Benzol und Alkohol. Leicht löslich in Benzol und Alkohol. Schmelzp.: 143°.

Amino-β-Naphtoësäuren** $C_{11}H_9O_2N = NH_2.C_{10}H_6.CO_2H$ (*S. 1458—1459*). a) ****3-Amino-naphtoësäure(2) (*S. 1458—1459*) $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.C:NH\\ \cdot\\ CH:C.CO_2H\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.C:NH_2\\ | \quad \diagdown\\ CH:C.CO.O\end{matrix}$ (Möhlau, *B.* **28**, 3101). *Darst.* Das Natriumsalz entsteht neben β-Naphtol und β-Naphtylamin bei 12-stdg. Erhitzen auf 270° von 1 Thl. 2,3-oxynaphtoësaurem Natrium mit 6 Thln. Ammoniak von 35% (M., *B.* **28**, 3096). — Messingglänzende, gelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 214°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Wird beim Kochen mit conc. Natronlauge in 2,3-Oxynaphtoësäure zurückverwandelt. Das Acetylderivat schmilzt bei 238°. — $Na.C_{11}H_8O_2N$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Fe(C_{11}H_8O_2N)_2$. Goldgelbe Blättchen.

Aethylester $C_{13}H_{13}O_2N = C_{11}H_8NO_2.C_2H_5$. Gelbe, glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 115—115,5° (M.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b) ****5-Aminonaphtoësäure(2)*** (*S. 1459, Z. 3 v. o.*). *B.* Durch Kochen des Nitrils (s. u.) mit 10 Thln. 66%iger Schwefelsäure (Cassella & Co., D.R.P. 92995; *Frdl.* **IV**, 612). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 228°. Unlöslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol.

Nitril $C_{11}H_8N_2 = NH_2.C_{10}H_6.CN$. *B.* Durch Destilliren des Natriumsalzes der 1-Naphtylaminsulfonsäure(6) mit KCN (C. & Co., D.R.P. 92995; *Frdl.* **IV**, 611). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn. — Chlorhydrat. Flache Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Ziemlich löslich in Wasser.

d) ****8-Aminonaphtoësäure(2)*** (*S. 1459, Z. 13 v. o.*). *B.* Durch Kochen des Nitrils (s. u.) mit 10 Thln. 66%iger Schwefelsäure (C. & Co., D.R.P. 92995; *Frdl.* **IV**, 612). — Grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Die Salze sind ziemlich leicht löslich.

Nitril $C_{11}H_8N_2 = NH_2.C_{10}H_6.CN$. *B.* Durch Destilliren des Natriumsalzes der 1-Naphtylaminsulfonsäure(7) mit KCN (C. & Co., D.R.P. 92995; *Frdl.* **IV**, 611) oder mit K_4FeCy_6 (Friedländer, Heilpern, Spielfogel, *C.* **1899** I, 289). — Grünlichgelbe Blättchen. Schmelzp.: 133° (C. & Co.); 117° (Fr., H., Sp.). Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether und Benzol. Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

e) ***7-Aminonaphtoësäure(2)*** *B.* Durch Kochen des Nitrils (s. u.) mit 10 Thln. 66%iger Schwefelsäure (C. & Co., D.R.P. 92995; *Frdl.* **IV**, 612; Fr., H., Sp., *C.* **1899** I, 289). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 240° (C. & Co.); 245° (Fr., H., Sp.). Leicht löslich in heissem Ammoniak. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Chlorhydrat. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitril $C_{11}H_8N_2 = NH_2.C_{10}H_6.NH_2$. *B.* Durch Destilliren des Natriumsalzes der 2-Naphtylaminsulfonsäure(7) mit Cyankalium (C. & Co., D.R.P., 92995; *Frdl.* **IV**, 611) oder mit K_4FeCy_6 (Fr., H., Sp., *C.* **1899** I, 289). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 186° (C. & Co.); 170—171° (Fr., H., Sp.). Ziemlich schwer löslich in Aether, etwas leichter in siedendem Alkohol und Benzol.

μ-β-Naphtylthiazolin $C_{13}H_{11}NS = \begin{matrix}CH_2.S\\ \cdot\\ CH_2.N\end{matrix}\!\geqslant C.C_{10}H_7$. *B.* Durch 17-stdg. Kochen von 2 g β-Naphtoëthiamid (Hptw. Bd. II, S. 1459) mit 14 ccm Aethylenbromid (Saulmann, *B.* **33**, 2634). Durch 1-stdg. Erhitzen von 1,8 g β-Naphtoëthiamid mit 2 g Bromäthylaminbromhydrat (Spl. Bd. I, S. 601) auf 150—160° (S.). — Schmelzp.: 80°. Löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn. — $C_{13}H_{11}NS.HBr$. Schmelzp.: 213°. — $(C_{13}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$. Schmelzpunkt: 218°.

μ-β-Naphtylpenthiazolin $C_{14}H_{13}NS = CH_2<\begin{matrix}CH_2.S\\ CH_2.N\end{matrix}\!\geqslant C.C_{10}H_7$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 4,5 g β-Naphtoëthiamid (Hptw. Bd. II, S. 1459) mit 20 ccm Trimethylenchlorobromid (Spl. Bd. I, S. 44) (S., *B.* **33**, 2635). — Schmelzp.: 82°. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. — $(C_{14}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$. — Pikrat $C_{14}H_{13}NS.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Schmelzp.: 169°. Fast unlöslich in Aether und Wasser.

2. *Säuren $C_{12}H_{10}O_2$ (*S. 1460*).

2) *β-Naphtylessigsäure* $C_{10}H_7.CH_2.CO_2H$. *B.* Man chlorirt 30 g β-Methylnaphtalin (S. 107) bei 240° bis zur Zunahme von 7 g und kocht das mit 200 ccm Alkohol und der Lösung von 35 g KCN in 60 g Wasser versetzte Product einige Stunden; man extrahirt mit Aether und verseift das nach Verdunsten des ätherischen Auszuges zurückbleibende Nitril durch 5-stdg. Erhitzen mit 3 Thln. Salzsäure auf 100° (BLANK, *B.* **29**, 2374). — Kryställchen aus Benzol. Schmelzp.: 137,5—139°. Löslich in Aether, Essigester, Chloroform und Ligroïn. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und β-Methylnaphtalin. — Ag. $C_{12}H_9O_2$. Blättchen aus kochendem Wasser.

Nitril $C_{12}H_9N = C_{10}H_7.CH_2.CN$. *B.* Bei $^3/_4$-stdg. Kochen von 2 g ω-Chlor-β-Methylnaphtalin (Hptw. Bd. II, S. 217—218), gelöst in 10 ccm Alkohol, mit der Lösung von 1 g KCN in 3 ccm Wasser (B., *B.* **29**, 2373). — Kugelige Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 79—81°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol und Ligroïn.

3. *Säuren $C_{13}H_{12}O_2$ (*S. 1460*).

3) ***2,6-Dimethylnaphtoësäure(1)*** $(CH_3)_2C_{10}H_5.CO_2H$. *B.* Durch mehrtägiges Schütteln von 2,6-Dimethyl-Tribromnaphtoësäure(1) (s. u.) mit Natriumamalgam in Wasser (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2443). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 168—171°. Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroïn. Wird von CrO_3 in Eisessig zu 2,6-Dimethylnaphtochinon(1,4) (Spl. zu Bd. III, S. 398) oxydirt. — Kaliumsalz. Sehr wenig lösliche Nadeln. — Magnesium- und Baryum-Salz. Leicht lösliche Nädelchen.

2,6-Dimethyl-Tribromnaphtoësäure(1) $C_{13}H_9O_2Br_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3.CO_2H$. *B.* Durch 2-std. Kochen von 2,6-Dimethyl-Tribrom-α-Naphtaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 64) mit Salpetersäure (1:4) in Nitrobenzol (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2442). — Nadeln aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 244—245,5°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Essigester, weniger in $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylester $C_{15}H_{13}O_2Br_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3.CO_2.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 138—142°. Wird von alkoholischer Kalilauge nur sehr schwer verseift (B., V., *B.* **32**, 2442).

5. Säuren $C_{28}H_{42}O_2$.

Naphtalinstearosulfonsäure $C_{28}H_{42}O_5S = C_{10}H_6(SO_3H).C_{18}H_{35}O_2$? *B.* Aus Oelsäure (Spl. Bd. I, S. 206) und Naphtalin mit conc. Schwefelsäure (TWITCHELL, *Am. Soc.* **22**, 25). — Halbfeste Masse.

H. *Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ (*S. 1461—1473*).

I. *Säuren $C_{13}H_{10}O_2$ (*S. 1461—1463*).

1) ****o-Biphenylcarbonsäure, o-Phenylbenzoësäure*** $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1461 bis 1462*). *B.* Beim Schmelzen von Pseudodiphenylenketon (Hptw. Bd. III, S. 242) mit Kali (KERP, *B.* **29**, 231). Bei der Oxydation von 2-Methylbiphenyl (S. 111) mit $KMnO_4$ (JACOBSON, NANNINGA, *B.* **28**, 2552). — $Li.C_{13}H_9O_2 + H_2O$. Krystallisirt aus Wasser monoklin in grossen, rasch verwitternden Krystallen (DUPARC, PEARCE, *C.* **1897** I, 1198). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Aus Wasser monoklin (D., P., *Z. Kr.* **27**, 610). — *$K.\bar{A} + H_2O$. Sehr rasch verwitternde, trikline Tafeln (D., P.).

***Amid** $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1462*). *Darst.* Vgl. auch: HÖNIGSCHMID, *M.* **22**, 568.

2) ****m-Biphenylcarbonsäure*** $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1462*). *B.* Bei 14-stdg. Erwärmen auf 100° von 3,9 g m-Methylbiphenyl (S. 112) mit 550 ccm $KMnO_4$-Lösung von 20% (JACOBSON, LISCHKE, *B.* **28**, 2547). — Schmelzp.: 166°.

3) ****p-Biphenylcarbonsäure*** $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1462—1463*). *Darst.* Durch Verseifung des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ in verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1120). — Schmelzp.: 224° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **28**, 1556).

Amid $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5.C_6H_4.CO.NH_2$. *Darst.* Aus Biphenyl (S. 108), Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) und $AlCl_3$ in CS_2 (G., *B.* **32**, 1120). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 222—223°.

p-Nitrophenyl-p-Benzoësäure $C_{13}H_9O_4N = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.CO_2H$ (wahrscheinlich verschieden von der Säure des Hptw. Bd. II, S. 1463, Z. 26 v. o.). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 4-Methyl-4'-Nitrobiphenyl (S. 112) mit überschüssiger $KMnO_4$-Lösung (KÜHLING, *B.* **29**, 166). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 222—223°.

p-Aminophenyl-p-Benzoësäure $C_{13}H_{11}O_2N = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Nitrophenyl-p-Benzoësäure (S. 868) mit Sn + Salzsäure von 10% (K., *B.* **29**, 167). — Nadeln aus siedendem Wasser. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 106—110° unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, sehr leicht in Säuren und Alkalien.

4) *α-***Naphtylacrylsäure** $C_{10}H_7.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1463*). *B.* Durch Erhitzen von α-Naphtaldehyd (1 Thl.) (Hptw. Bd. III, S. 63) mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. trockenem Natriumacetat (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 813). — Schmelzp.: 205°. Unzersetzt destillirbar.

6) β-***Naphtylacrylsäure*** $C_{10}H_7.CH:CH.CO_2H$. *B.* β-Naphtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 64) wird 3 Tage mit Essigsäureanhydrid (3 Thln.) und Natriumacetat (1 Thl.) auf 180° erhitzt (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 815). — Kleine Körner. Schmelzp.: 196°.

2. *Säuren $C_{14}H_{12}O_2$ (*S. 1463—1466*).

1) ****Diphenylessigsäure*** $(C_6H_5)_2CH\,CO_2H$ (*S. 1463—1465*). *B.* Durch Erhitzen von a-Diphenyldichloräthylen (S. 119) mit alkoholischer Natriumalkoholatlösung (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 81). Neben Benzophenon und CO_2 aus Benzilsäure (Hptw. Bd. II, S. 1696) durch Erhitzen auf 180—200° (NEF, *A.* **298**, 242). — Esterificationsconstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 478.

S. 1464, Z. 19 v. u. statt: „154°" lies: „115°".

Anhydrid der o-Aminodiphenylessigsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{NH}>CO$ *und Derivate s. Spl. zu Bd. IV, S. 414.*

*Tetramethyldiaminodiphenylessigsäurenitril $C_{18}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.CN$ (*S. 1465*). *B.* {. . . . (WEIL,} *B.* **27**, 1496; D.R.P. 75334; *Frdl.* **III**, 81).

*Hydrocyanauramin $C_{18}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C(NH_2).CN$ (*S. 1465*). Geht durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Schwefel in Auraminrhodanat (Hptw. Bd. IV, S. 1173) über (STOCK, *B.* **33**, 320).

Hydrocyanmethylphenylauramin $C_{25}H_{28}N_4 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C(CN).N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus dem Rhodanat des Methylphenylauramins (Hptw. Bd. IV, S. 1173) und KCN (S., *B.* **33**, 319). — Gelbliche Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 99°.

2) **o-Benzylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1465—1466*). *Darst.* Durch 6-stdg. Kochen im CO_2-Strome von 5 g Phenylphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1697) mit 6,5 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°), 0,5 g gelbem Phosphor und 2 ccm Wasser (ULLMANN, *A.* **291**, 24). — Destillirt fast unzersetzt.

p-Dimethylamino-o-benzyl-Benzoësäure, 4'-Dimethylamino-Diphenylmethancarbonsäure(2) $C_{16}H_{17}O_2N = [(CH_3)_2N]^{4'}C_6H_4.CH_2.C_6H_4(CO_2H)^2$. *B.* Aus Dimethylaminobenzoylbenzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1704) durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung (LIMPRICHT, *A.* **300**, 237; HALLER, GUYOT, *C. r.* **126**, 1250; *Bl.* [3] **25**, 201). — Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft und geht beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure (66° Bé) auf 80° fast quantitativ in Dimethylaminoanthranol (S. 541) über. Giebt bei der Destillation mit Barythydrat Dimethylaminodiphenylmethan (S. 350) (L., SEYLER, *A.* **307**, 310). — $Ba.\bar{A}_2$. Prismenaggregate aus Wasser + Alkohol.

Methylester $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Schwach bernsteingelbe Prismen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 62°. Im Vacuum ohne Zersetzung destillirbar (H., G., *C. r.* **126**, 1250; *Bl.* [3] **25**, 202). Die Lösung in Eisessig nimmt beim Behandeln mit PbO_2 rothviolette Farbe an.

Diäthylaminobenzylbenzoësäure $C_{18}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus 4'-Diäthylaminobenzophenoncarbonsäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1704) durch Reduction mittels Zinkstaubs in alkalischer Lösung (H., G., *C. r.* **126**, 1251; *Bl.* [3] **25**, 202). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol.

Aethylbenzylaminobenzylbenzoësäure $C_{23}H_{23}O_2N = (C_2H_5)(C_7H_7)N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus 4'-Aethylbenzylaminobenzophenoncarbonsäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1704) durch Reduction mittels Zinkstaubs in alkalischer Lösung (H., G., *Bl.* [3] **25**, 203; D.R.P. 114198; *C.* **1900** II, 884). — Farblose, am Lichte gelblich werdende Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Dimethylaminobenzyl-Dichlorbenzoësäure, 4'-Dimethylamino-3,6-Dichlordiphenylmethancarbonsäure(2) $C_{16}H_{15}O_2NCl_2 = [(CH_3)_2N]^{4'}C_6H_4.CH_2.C_6H_2Cl_2^{3,6}(CO_2H)^2$. *B.* Aus 3,6-Dichlor-4'-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1704)

durch Reduction mit Zn + HCl (SEVERIN, *C. r.* **130**, 1405; *Bl.* [3] **23**, 381; vgl. GRÄBE, *B.* **33**, 2019). — Nadeln (aus wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 225°. Löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Geht beim Erhitzen mit Schwefelsäure (66°) auf 92° in Dichlordimethylaminoanthrachinon (Spl. zu Bd. III, S. 414) über.

4'-Diäthylamino-3,6-Dichlordiphenylmethancarbonäure(2) $C_{18}H_{19}O_2NCl_2$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 237° (S., *C. r.* **130**, 1405).

Dimethylaminobenzyl-Tetrachlorbenzoësäure $C_{16}H_{13}O_2NCl_4$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6Cl_4.CO_2H$. *B.* Durch Reduction der 4'Dimethylamino-3,4,5,6-Tetrachlorbenzophenoncarbonsäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1704) mit Zinkstaub und Salzsäure (HALLER, UMBGROVE, *C. r.* **129**, 91). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 215°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in siedendem Wasser und Aether.

Nitrosodimethylaminobenzylbenzoësäure $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_3(NO).CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus der Dimethylaminobenzylbenzoësäure in salzsaurer Lösung mittels Natriumnitrits (Eiskühlung) (LIMPRICHT, *A.* **300**, 238). — Orangerothe, monokline Prismen und Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Benzol, schwer in Aether.

4) ****Diphenylmethan-p-Carbonsäure, p-Benzylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1466*). *B.* Durch Kochen von p-Cyandiphenylmethan (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (MOSES, *B.* **33**, 2627). — Schmelzp.: 157—158°.

Nitril, p-Cyandiphenylmethan $C_{14}H_{11}N$ = $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Durch Zufliessenlassen einer Lösung von 7 g p-Cyanbenzylchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1346) in 50 ccm Benzol zu mit etwas CS_2 überschichtetem $AlCl_3$ (10 g), mehrtägiges Stehenlassen der Flüssigkeit und 4-stdg. Erwärmen auf 60° (M., *B.* **33**, 2627). — Prismen aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 50—51°.

8) ***1-α-Naphtyl-2-Methylpropen(1)-Säure(3), Naphtylmethacrylsäure*** $C_{10}H_7.CH:C(CH_3).CO_2H$. *B.* In geringer Menge neben α-Naphtylpropen (S. 112) durch Erhitzen von α-Naphtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 63) mit Propionsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) und Natriumpropionat (Spl. Bd. I, S. 150) (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 813). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 151°.

3. *Säuren $C_{15}H_{14}O_2$ (*S. 1466—1469*).

1) ****Phenylbenzylessigsäure, α-Phenylhydrozimmtsäure, αβ-Diphenylpropionsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1466—1468*). *B.* Beim Erhitzen von Phenylbenzylmalonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1890) (W. WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **28**, 818). Das Natriumsalz entsteht neben wenig phenylbenzylmalonsaurem Natrium beim Verseifen von Phenylbenzylmalonsäurediäthylester mit alkoholischer Natronlauge (W., G.). — Schmelzpunkt: 91°. Kp: 330—340°.

***Nitril der αβ-Dibrom-αβ-Diphenylpropionsäure** $C_{15}H_{11}NBr_2$ = $C_6H_5.CHBr.CBr(C_6H_5).CN$ (*S. 1467, Z. 17 v. u.*) Schmelzp.: 149—150° (SMITH, *Am.* **22**, 255).

αβ-Bis-o-nitrophenylpropionsäure $C_{15}H_{12}O_6N_2$ = $NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H).C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim 1½-stdg. Kochen von o-Dinitrocyandibenzyl (vgl. unten) mit der 3-fachen Menge Bromwasserstoffsäure (D: 1,47) und Eisessig (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3019). — Beiderseitig zugespitzte Nadeln oder rhomboëderähnliche Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 170°. Löslich in warmen Alkohol. Wird von $FeSO_4$ + NH_3 in Chinindolin (Hptw. Bd. IV, S. 1037) übergeführt.

Nitril, o-Dinitrocyandibenzyl $NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(CN).C_6H_4.NO_2$ *und Umwandlungsproducte s. Hptw. Bd. II, S. 1318 u. Spl. Bd. II, S. 817.*

Aminophenylhydrozimmtsäure** $C_{15}H_{15}O_2N$ = $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1467—1468*). a) ****o-Aminoderivat (*S. 1467*). *B.* Bei der Reduction von α-Phenyl-o-Aminozimmtsäure (S. 874) mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung (PSCHORR, *B.* **29**, 500). — Die freie Säure geht rasch in das Anhydrid, β-Phenyldihydrocarbostyril (s. u.), über.

***Hydrophenylcarbostyril** $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \langle {CH_2—CH.C_6H_5 \atop NH—CO} \rangle$ (*S. 1467*). *B.* Bei gelindem Erwärmen der angesäuerten Lösung von α-Phenyl-o-Aminohydrozimmtsäure (s. o.) (P., *B.* **29**, 500). — Schmelzp.: 169°.

8) ****4-Methyldiphenylmethancarbonsäure(2'), p-Methyl-o-benzyl-Benzoësäure*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1469*). — Sechsseitige Tafeln. Löslich in Alkohol, Aether, Aceton und CS_2. Bei 20 mm Druck unzersetzt destillirbar. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung entsteht Tolylphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1700), Toluylbenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1712) oder Benzophenondicarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1976), je nachdem die Menge des Permanganates einem, zwei oder mehr Atomen Sauerstoff ent-

spricht. Mit conc. Salpetersäure entsteht Nitrotolylphtalid (Spl. zu Bd. II, S. 1700) und Trinitro-Methyldiphenylmethancarbonsäure (s. u.); Salpeterschwefelsäure erzeugt neben letzterer Säure Trinitrotolylphtalid (LIMPRICHT, *A.* **314**, 237). — $Na.C_{15}H_{13}O_2 + 2H_2O$. Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 270°. — Silbersalz. Nadeln aus Wasser.

Methylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_{15}H_{13}O_2.CH_3$. *B.* Aus der Säure beim Erhitzen mit Holzgeist und etwas Salzsäure (L.). — Dreieckige Blättchen. Schmelzp.: 126°.

Chlorid $C_{15}H_{13}OCl = CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit PCl_5 in CS_2 (L.). — Gelbes Oel. Sehr zersetzlich. Beim Erhitzen im Vacuum auf 95° entsteht β-Methylanthranol (S. 542).

Trinitro-Methyldiphenylmethancarbonsäure $C_{15}H_{11}O_8N_3 = C_{15}H_{11}(NO_2)_3O_2$. *B.* Bei der Einwirkung conc. Salpetersäure auf p-Methyl-o-benzyl-Benzoësäure, neben Nitrotolylphtalid (Spl. zu Bd. II, S. 1700) (LIMPRICHT, *A.* **314**, 246). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 213°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol, schwer in Aether und Benzol. — $Ba(C_{15}H_{10}O_8N_3)_2$. Weisse Prismen.

Amino-Methyldiphenylmethancarbonsäure $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3.C_6H_3(NH_2).CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Reduction von Nitrotolylphtalid (Spl. zu Bd. II, S. 1700) oder Nitrotoluylbenzoësäure (Spl. zu Bd. II, S. 1712) mit Zinkstaub und Ammoniak (L., *A.* **314**, 249). — Nadeln. Schmelzp.: 155°. Löslich in Aether. Löst sich in Säuren und Alkalien. — $Ba(C_{15}H_{14}O_2N)_2$. Nadeln. — Ag.Ā. — $C_{15}H_{15}O_2N.HCl$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Dissociirt beim Kochen mit Wasser. — $C_{15}H_{15}O_2N.HNO_3$. Nadeln. Schmelzpunkt: 214°.

10) ***4-Methyldiphenylmethancarbonsäure(4')*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Nitrils (s. u.) mit conc. Salzsäure bei 150° (MOSES, *B.* **33**, 2628). — Nadeln aus wenig Alkohol. Schmelzp.: 134—135°.

Nitril $C_{15}H_{13}N = CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CN$. *B.* Durch 8-stdg. Schütteln von 15 g p-Cyanbenzylchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1346) mit 50 g Toluol und $AlCl_3$, sowie 6-stdg. Erwärmen der Masse auf dem Wasserbad (M., *B.* **33**, 2627). — Bräunliches Oel. Kp_{15}: 198—199°. Fluorescirt stark violett.

4. *Säuren $C_{16}H_{16}O_2$ (*S. 1469–1471*).

8) ****Dibenzylessigsäure*** $(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO_2H$ (*S. 1470–1471*). *Darst.*: SCHMID, *J. pr.* [2] **62**, 550.

***Amid** $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5.CH_2)_2CH.CO.NH_2$ (*S. 1470*). *B.* Aus dem Chlorid und NH_3 (SCHNEIDEWIND, *B.* **21**, 1328). Entsteht neben anderen Körpern aus Dibenzylmalonitril (Spl. zu Bd. II, S. 1893) beim Behandeln mit Natrium + absolutem Alkohol (ERRERA, BERTÈ, *G.* **26** II, 225).

***Dibenzylcyanessigsäure** (*S. 1470*). *Derivate s. Spl. zu Bd. II, S. 1893.*

***Bisnitrobenzylessigsäure** $C_{16}H_{14}O_6N_2 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2CH.CO_2H$ (*S. 1471*). b) *op-Derivat (*S. 1471*). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Thl. 2,4'-Dinitrodibenzylmalonsäurediäthylester (Spl. zu Bd. II, S. 1893) mit 5 Thln. Salzsäure (D: 1,19) auf 180° (REISSERT, *B.* **29**, 636). — Nädelchen. Schmelzp.: 161°.

C,C-Dibenzylhydantoin $C_{17}H_{16}O_2N_2 = (C_7H_7)_2C.CO.NH$ ⟍NH.CO. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von Dibenzylcyanessigsäureamid (Spl. zu Bd. II, S. 1893) mit einer Lösung von 2 At.-Gew. Brom in überschüssiger Natronlauge von 10% (ER., *G.* **26** I, 201). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 208—209°. Unlöslich in Wasser und Soda, schwer in kaltem Alkohol, löslich in Alkalien.

Tetrabromdibenzylhydantoin $C_{17}H_{12}O_2N_2Br_4 = (C_6H_3Br_2.CH_2)_2C.CO.NH$ ⟍NH.CO. *B.* Beim Auflösen von Dibenzylhydantoin in Brom (ER., *G.* **26** I, 203). — Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 285°. Schwer löslich in Alkohol.

Dinitrodibenzylhydantoin $C_{17}H_{14}O_6N_4 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2C.CO.NH$ ⟍NH.CO. *B.* Beim Kochen von Dibenzylhydantoin mit Salpetersäure (D: 1,51) (ER., *G.* **26** I, 202). — Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 285° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol.

9) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1471, Z. 25 v. o. aufgeführte* ***Pyroamarsäure*** *ist als* ***βγ-Diphenylbuttersäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$ *erkannt worden.* *B.* Beim längeren Kochen von Desylenessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 1720) (5 g) mit 75 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und 7 g amorphem Phosphor (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 156). — Schiefe Platten. Schmelzp.: 96—97°.

11) ***γγ-Diphenylbuttersäure*** $(C_6H_5)_2CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction von Dichlordiphenylcrotonsäure oder von Dibromdiphenylcrotonsäure (S. 874—875) mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung (DUNLAP, *Am.* **19**, 645). — Prismen. Schmelzp.: 106°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ag.C_{16}H_{15}O_2$. Amorph, unlöslich in Wasser.

12) ***Di-p-tolylessigsäure*** $(CH_3.C_6H_4)_2CH.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von a-Ditolyldichloräthylen mit Natriumalkoholatlösung (neben Dimethyltolan) (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 81). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Wasser. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in heissem Alkohol, sehr wenig in Wasser.

Methylester $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3.C_6H_4)_2CH.CO_2.CH_3$. — Krystalle. Schmelzp.: 36° bis 37° (F., F.).

Aethylester $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3.C_6H_4)_2CH.CO_2C_2H_5$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 65° (F., F.).

13) ***2-Methyl-Bibenzylcarbonsäure(2')*** $HO_2C.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Reduction von 2-Methylstilbencarbonsäure(2') (S. 875) mit Natriumamalgam (BETHMANN, *B.* **32**, 1108). — Blättchen und Prismen aus 60%igem Alkohol. Schmelzp.: 123°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, sonst leicht löslich.

14) ***3,4-Dimethyldiphenylmethancarbonsäure(2')*** $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus o-Xylolphtaloylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1716) durch Reduction mit viel Zinkstaub und mässig verdünntem Ammoniak (LIMPRICHT, MARTENS, *A.* **312**, 102). — Wasserklare Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther. — $Ag.C_{16}H_{15}O_2$.

5. *Säuren $C_{17}H_{18}O_2$ (*S. 1471—1472*).

6) *αδ-***Diphenylvaleriansäure, 2,5-Diphenylpentansäure(1)*** $C_6H_5.CH_2.(CH_2)_2.CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1472*). **3,4-Dibromderivat** $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5CH_2.CHBr.CHBr.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus 1,4-Diphenylpenten(2)-säure(5) (S. 875) und Brom in Eisessig (THIELE, STRAUSS, *A.* **319**, 216). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 172° (unter Zersetzung). Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser Ligroïn. Wird durch Einwirkung von Zinkstaub + Eisessig wieder in Diphenylpentensäure, durch Soda in 2-Phenyl-4-benzylbuten(2)-olid(1,4) übergeführt.

S. 1472, Z. 6 v. u. statt: „$C_{19}H_{22}O_4$“ lies: „$C_{19}H_{22}O_2$“.

I. *Säuren $C_nH_{2n-18}O_2$ (*S. 1473—1477*).

S. 1473, Z. 8 v. o. statt: „$C_{10}H_9.C:C.CO_2H$“ lies: „$C_{10}H_7.C:C.CO_2H$“.

3. *Säuren $C_{15}H_{12}O_2$ (*S. 1473—1475*).

1) *α-***Phenylzimmtsäure*** $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1473—1475*). a) *Gewöhnliche α-Phenylzimmtsäure (*S. 1473, Z. 8 v. u.*). Wird viel leichter durch alkoholische Salzsäure esterificirt, als Allo-α-Phenylzimmtsäure (s. u.) (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 89).

b) Allo-α-Phenylzimmtsäure. *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen auf 180° von 10 g Benzaldehyd, 15 g phenylessigsaurem Natrium und 40 g Essigsäureanhydrid entsteht neben der gewöhnlichen Phenylzimmtsäure die Allosäure (BAKUNIN, *G.* **27** II, 48). — Schmelzp.: 136—137°. Esterbildung: S., L., *Soc.* **73**, 92. Methylester flüssig. — $Ba(C_{15}H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — Anilinsalz $C_{15}H_{12}O_2.C_6H_7N$. Schmelzpunkt: 128°.

*α-Phenylzimmtsäurenitril $C_{15}H_{11}N = C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CN$ (*S. 1474, Z. 6 v. o.*). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd unter Einwirkung von Piperidin (KNOEVENAGEL, D.R.P. 94132; *C.* **1898** I, 228). — *Darst.* Man versetzt ein Gemisch gleicher Volume Benzaldehyd, Benzylcyanid und Alkohol mit einigen Cubikcentimetern conc. Natronlauge (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 454). — Vereinigt sich bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat mit Benzylcyanid zum Nitril der symmetrischen Triphenylglutarsäure (HENZE, *B.* **31**, 3060).

p-Chlorphenylzimmtsäurenitril $C_{15}H_{10}NCl = C_6H_5.CH:C(C_6H_4Cl).CN$. *B.* Aus p-Chlorbenzylcyanid und Benzaldehyd durch Alkali (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**,

189). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 112,5°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in Aether.

*α-Phenylnitrozimmtsäuren $C_{15}H_{11}O_4N = NO_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. (*S. 1474 bis 1475*). Die Allo-α-Phenylnitrozimmtsäuren lassen sich mittels P_2O_5 leicht in Anhydride (s. u.) bezw. Phenylnitroindone überführen. Weniger leicht gelingt die Reaction bei den α-Phenylnitrozimmtsäuren (BAKUNIN, *G.* **30** II, 343).

*α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäure (*im Hptw. Bd. II, S. 1474, Z. 25 v. o. als α-o-Nitroderivat bezeichnet*). *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen auf 120° von 15 Thln. o-Nitrobenzaldehyd mit 16 Thln. getrocknetem phenylessigsaurem Natrium, 2 Thln. geschmolzenem $ZnCl_2$ und 100 Thln. Essigsäureanhydrid (PSCHORR, *B.* **29**, 497). — Schmelzp.: 193—195°. Löslich in 14 Thln. heissem Toluol, leicht in Aether, schwer in heissem Benzol, fast unlöslich in Wasser und kaltem Benzol. Esterbildung: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92.

Anhydrid $C_{30}H_{20}O_7N_2 = (C_{15}H_{10}O_3N)_2O$. *B.* Aus der Säure (Schmelzp.: 195°) mittels P_2O_5 in Chloroformlösung (B., *G.* **30** II, 349). — Strohgelbe, krystallinische Masse. Schmelzp.: 116°. Kryoskopisches Verhalten: B., *G.* **30** II, 364. Liefert mit $Ba(OH)_2$ die Säure vom Schmelzp.: 195° zurück.

b) *Allo-Phenyl-o-Nitrozimmtsäure (*im Hptw. Bd. II, S. 1474, Z. 24 v. u. als β-o-Nitroderivat bezeichnet*). Schmelzp.: 147°. Wird durch Jod nicht in die stereoisomere Säure (s. oben sub a) verwandelt (B., *G.* **27** II, 34). Wird viel schwerer durch alkoholische Salzsäure esterificirt, als die α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäure vom Schmelzp.: 195° (s. o.) und kann auf Grund dieses Verhaltens von letzterer Säure getrennt werden (S., L., *Soc.* **73**, 92). — Anilinsalz $C_{15}H_{11}O_4N.C_6H_7N$. Schmelzp.: 133°. — p-Toluidinsalz $C_{15}H_{11}O_4N.C_7H_9N$. Schmelzp.: 105°.

*α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäurenitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CN$ (*S. 1474, Z. 18 v. u.*). Giebt bei der Reduction α-Amino-β-Phenylchinolin. Wird von wässerig-alkoholischer Kalilauge in Benzoylanthranilsäure übergeführt (PSCHORR, WOLFES, *B.* **32**, 3402).

c) *Phenyl-m-Nitrozimmtsäure (*im Hptw. Bd. II, S. 1474, Z. 15 v. u. als α-m-Nitroderivat bezeichnet*). Schmelzp.: 181°. Wird durch Sonnenlicht, besser in Gegenwart von Kohlenstoff in die isomere Allosäure (s. u.) verwandelt (B., *G.* **27** II, 34). Esterbildung: S., L., *Soc.* **73**, 92.

S. 1474, Z. 9 v. u. statt: „$C_{16}H_{16}NO_4 = C_{15}H_{13}NO_4.CH_3$" *lies*: „$C_{16}H_{13}NO_4 = C_{15}H_{10}NO_4.CH_3$".

Anhydrid $C_{30}H_{20}O_7N_2 = (C_{15}H_{10}O_3N)_2O$. *B.* Aus der Säure mittels P_2O_5 (B., *G.* **30** II, 353). — Aus Aceton gelbe Nadeln. Schmelzp.: 151°. Kryoskopisches Verhalten: B., *G.* **30** II, 364.

d) *Allo-Phenyl-m-Nitrozimmtsäure (*im Hptw. Bd. II, S. 1474, Z. 7 v. u. als β-m-Nitroderivat bezeichnet*). Schmelzp.: 195°. Wird durch directes Sonnenlicht, besser in Gegenwart von Kohlenstoff in die stereoisomere Säure (s. oben sub a) verwandelt. Jod hindert die Umlagerung (B., *G.* **27** II, 34). Esterbildung: S., L., *Soc.* **73**, 92. — Anilinsalz $C_{15}H_{11}O_4N.C_6H_7N$. Schmelzp.: 161—162°. — p-Toluidinsalz $C_{15}H_{11}O_4N.C_7H_9N$. Schmelzp.: 143—144°.

e) *α-Phenyl-p-Nitrozimmtsäure (*im Hptw. Bd. II, S. 1475, Z. 1 v. o. als α-p-Nitroderivat bezeichnet*). Esterbildung: S., L., *Soc.* **73**, 92.

Phenylester $C_{21}H_{15}O_4N = C_{15}H_{10}NO_4.C_6H_5$. *B.* Aus der in Chloroform gelösten Säure mit Phenol und P_2O_5 (B., *G.* **30** II, 357). — Aus Alkohol gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 175—176°. Kryoskopisches Verhalten: B., *G.* **30** II, 364.

Anhydrid $C_{30}H_{20}O_7N_2 = (C_{15}H_{10}O_3N)_2O$. *B.* Aus der Säure in Chloroform mittels P_2O_5 (B., *G.* **30** II, 352). — Aus Aceton gelbe Krystalle. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Kryoskopisches Verhalten: B., *G.* **30** II, 364.

f) *Allo-Phenyl-p-Nitrozimmtsäure (*im Hptw. Bd. II, S. 1475, Z. 9 v. o. als β-p-Nitroderivat bezeichnet*). Schmelzp.: 143°. Wird durch Sonnenlicht, auch in Gegenwart von Jod oder Kohlenstoff, in die stereoisomere Säure (s. oben sub e) verwandelt. Liefert bei der Reduction dieselbe Aminoverbindung, welche auch aus der stereoisomeren Säure entsteht (B., *G.* **27** II, 34). Esterbildung: S., L., *Soc.* **73**, 92. — Anilinsalz $C_{15}H_{11}O_4N.C_6H_7N$. Schmelzp.: 167—168°. — p-Toluidinsalz $C_{15}H_{11}O_4N.C_7H_9N$. Schmelzpunkt: 181—182° (B.).

Anhydrid $C_{30}H_{20}O_7N_2 = (C_{15}H_{10}O_3N)_2O$. *B.* Man giebt zu der zum Sieden erhitzten Lösung von Allo-Phenyl-p-Nitrozimmtsäure in Chloroform (oder in Benzin) allmählich P_2O_5 (B., *G.* **30** II, 344). — Aus Aceton gelbe Krystalle. Schmelzp.: 182°. Kryoskopisches Verhalten: B., *G.* **30** II, 364.

α-p-Nitrophenyl-Zimmtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5.CH:C(C_6H_4.NO_2).CO_2H$. *B.* Aus Benzaldehyd und p-Nitrophenylessigsäure im Rohre bei 205° (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.*

[2] **61**, 181). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 224,5°. Beim Erhitzen auf 260° entsteht kein p-Nitrophenylstilben. Das in Wasser leicht lösliche Ammoniumsalz giebt mit $AgNO_3$ einen flockigen, weissen Niederschlag, $Ag.C_{15}H_{10}O_4N$.

Methylester $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5.CH:C(C_6H_4.NO_2).CO_2.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 104° (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 183).

Aethylester $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5.CH:C(C_6H_4.NO_2).CO_2.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 86° (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 182).

S. 1475, Z. 21 v. o. statt: „3184" lies „3134".
S. 1475, Z. 24 v. o. ist zu streichen.

α-p-Chlorphenyl-o-Nitrozimmtsäurenitril $C_{15}H_9O_2N_2Cl = NO_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_4Cl).CN$. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd und p-Chlorbenzylcyanid durch Alkali (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 191). — Hellgrüne, haarförmige Aggregate. Schmelzp.: 161°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, leicht in heissem Eisessig.

α-p-Chlorphenyl-m-Nitrozimmtsäurenitril $C_{15}H_9O_2N_2Cl = NO_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_4Cl).CN$. Hellgelbe Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 191°. Schwer löslich in siedendem Alkohol (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 192).

α-p-Chlorphenyl-p-Nitrozimmtsäurenitril $C_{15}H_9O_2N_2Cl = NO_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_4Cl).CN$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd und p-Chlorbenzylcyanid durch Alkali (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 192). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 166°. Löslich in heissem Alkohol.

α-Phenyl-o-Aminozimmtsäure $C_{15}H_{13}O_2N = NH_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. a) Gefärbte Modification. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 13,5 Thln. α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäure (S. 873), gelöst in NH_3, in die siedende, mit NH_3 übersättigte Lösung von 90 Thln. Eisenvitriol in 900 Thln. Wasser (Pschorr, *B.* **29**, 498). Beim Erhitzen der farblosen Modification (s. u.) auf 150° (P.). — Gelbe Stäbchen aus Toluol. Schmelzp.: 185—186°. Löslich in 500 Thln. heissem Wasser, in 70 Thln. heissem Benzol und in 40 Thln. heissem Toluol, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Geht beim Umkrystallisiren aus Wasser, wie auch bei längerem Stehen mit Wasser am Licht in die farblose Modification über. Beim Schütteln des entsprechenden Diazoderivates mit Cu-Pulver entsteht β-Phenanthrencarbonsäure (S. 877). Bei der Reduction mit Natriumamalgam + Kalilauge entsteht α-Phenyl-o-Aminohydrozimmtsäure (S. 870). — Hydrochlorid. Schmelzp.: 218° unter Zersetzung. — $PtCl_4$-Doppelsalz. Schmelzp.: 220°.

b) Farblose Modification. *B.* Aus der gefärbten Modification beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wie auch bei längerem Stehen mit Wasser am Licht (P.). — Blättchen aus Wasser. Löslich in 250 Thln. Aether, schwerer löslich in Alkohol u. s. w., als die gefärbte Modification. Geht bei ca. 150° in die letztere über. — Hydrochlorid. Schmelzp.: 218°. — $PtCl_4$-Doppelsalz. Schmelzp.: 220°.

α-p-Nitrophenyl-o-Acetaminozimmtsäurenitril $C_{17}H_{13}O_3N_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH:C(C_6H_4.NO_2).CN$. *B.* Durch Zufügen von 10%iger Natriumalkoholatlösung zur alkoholischen Lösung von o-Acetaminobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 17) und p-Nitrobenzylcyanid (S. 818) (P., *B.* **31**, 1291). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 214—215° (corr.). Löslich in ca. 320 Thln. heissem Alkohol, leicht löslich in heissem Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Toluol, $CHCl_3$ und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Wird von Alkalien in 2-Acetamino-3-p-Nitrophenylchinolin (Hptw. Bd. IV, S. 1025) umgelagert. — Chlorhydrat. Nadeln aus conc. Salzsäure; dissociirt beim Trocknen oder Zufügen von Wasser.

5) ***Dihydroanthracen-β-Carbonsäure*** $C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>C_6H_3.CO_2H$. *B.* Bei der Reduction von Anthranol-β-carbonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak (Limpricht, *A.* **309**, 122). — Rothgelbe Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 276°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Aether, unlöslich in Chloroform. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

4. *Säuren $C_{16}H_{14}O_2$ (*S. 1475*).

1) **α-Benzylzimmtsäure* $C_6H_5.CH:C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1475*). Schmelzp.: 158° bis 159° (Schmid, *J. pr.* [2] **62**, 545). — Conc. Schwefelsäure condensirt zu β-Benzyliden-α-Hydrindon (Hptw. Bd. III, S. 251).

2) ***γ,γ-Diphenylcrotonsäure*** $(C_6H_5)_2CH.CH:CH.CO_2H$. **α,β-Dichlor-γ,γ-Diphenylcrotonsäure** $C_{16}H_{12}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2CH.CCl:CCl.CO_2H$. *B.* Aus Mucochlorsäure und Mucochlorylchlorid (Spl. Bd. I, S. 253) durch Erwärmung der mit CS_2 verdünnten Lösung in Benzol mit Aluminiumchlorid (Dunlap, *Am.* **19**, 643). — Prismen. Schmelzp.: 152°.

Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Wird durch Permanganat zu Diphenylessigsäure (S. 869) oxydirt, durch Natriumamalgam zu γγ-Diphenylbuttersäure (S. 872) reducirt. Die Lösung der Säure in Alkalien scheidet bei der Erwärmung ein farbloses Oel ab. — $Ca(C_{16}H_{11}O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$. Mikrokrystalliner, in heissem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in heissem Wasser.

α,β-Dibrom-γ,γ-Diphenylcrotonsäure $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2CH.CBr:CBr.CO_2H$. *B.* Aus Mucobromsäure (Spl. Bd. I, S. 253) (aber nicht aus Mucobromylbromid) durch Erwärmung der mit CS_2 verdünnten Lösung in Benzol mit Aluminiumchlorid (D., *Am.* **19**, 646). — Prismen. Schmelzp.: 146—147°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wird aus der kalten, alkalischen Lösung unverändert ausgeschieden. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung fällt ein farbloses Oel aus, ein substituirtes Diphenylallylen. — $Ca(C_{16}H_{11}O_2Br_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikrokrystalliner Niederschlag. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorph.

Methylester $C_{17}H_{14}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2CH.C_2Br_2.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure (D., *Am.* **19**, 647). — Vierseitige Pyramiden. Schmelzp.: 79—80°.

3) ***2-Methylstilbencarbonsäure(2')*** $HO.OC.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen der Kaliumsalze der α- oder β-o-Methyltoluylenhydrat-o-Carbonsäure, welche aus α- oder β-o-Methyldesoxybenzoin-o-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1716) durch Reduction mit Natriumamalgam entstehen, auf 200° (Bethmann, *B.* **32**, 1108, 1111). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, sonst ziemlich leicht löslich. — $Cu(C_{16}H_{13}O_2)_2$. Grüne Säulen aus Aether, die sich gegen 120° verfärben und bei ca. 150° unter Aufschäumen schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

4) ***Säure*** $C_{16}H_{13}O_2Br$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Diphenyl-β-Bromparaconsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1974) bei Einwirkung von 2 At.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. γγ-Diphenylitaconsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1900) in Gegenwart von Wasser (Stobbe, Nötzel, *A.* **308**, 105). — Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 141° (Zersetzung bei 151°). Leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton.

5. * Säuren $C_{17}H_{16}O_2$ (*S. 1476*).

2) ***2,5-Diphenylpenten(2)-säure(1)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Kochen der 1,4-Diphenylpenten(2)-säure(5) (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (Thiele, Meisenheimer, *A.* **306**, 238). — Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, ausser im kaltem Petroleumäther. Reducirt sofort alkalische Permanganatlösung. — $Na.C_{17}H_{15}O_2 + 5H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3) ***1,4-Diphenylpenten(2)-säure(5)*** $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus α-Phenylcinnamenylacrylsäure (S. 877) durch Reduction mittels Natriumamalgams in mit Eisessig angesäuerter alkoholischer Lösung (Thiele, Meisenheimer, *A.* **306**, 237). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 101,5°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroleumäther, sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht 2,5-Diphenylpenten(2)-säure(1), durch Kochen mit Eisessig und H_2SO_4 Tetrahydrocornicularlacton $C_{17}H_{16}O_2$ (Hptw. Bd. II, S. 1702). — $Na.C_{17}H_{15}O_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser.

1,4-Dibrom-1,4-Diphenylpenten(2)-säure(5), „Phenylcinnamenylacrylsäuredibromid" $C_{17}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH:CH.CBr(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Bromiren von Phenylcinnamenylacrylsäure (S. 877) in trocknem CS_2, schnell im Sonnenlichte, langsamer im zerstreuten Lichte (Thiele, Rössner, *A.* **306**, 209). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—175° (Zersetzung). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausser in Petroläther. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung. Geht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Phenylcinnamenylacrylsäure, durch Einwirkung von Soda, Natriumacetat oder Aetzalkalien in Diphenyldihydrofuran (Spl. zu Bd. III, S. 694) über, bei der Einwirkung von Kali entsteht daneben 1,4-Diphenyl-1-Brompentadiën(1,3)-säure(5) (S. 877). Durch Erhitzen mit Diäthylanilin entsteht Cornicularlacton (Hptw. Bd. II, S. 1720) neben Phenylcinnamenylacrylsäure.

Methylester $C_{18}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH:CH.CBr(C_6H_5).CO_2.CH_3$. Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 117—118° (Th., R., *A.* **306**, 210).

4) ***1-Phenyl-3-Benzylbuten(1)-säure(4)*** $C_6H_5.CH:CH.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus Dibenzalpropionsäure (S. 877) durch Reduction mittels Natriumamalgams in mit Eis-

essig angesäuerter, alkoholischer Lösung (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 230). — Prismen (aus 80%igem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Schwache Säure. Durch Einwirkung von Brom entsteht 1-Phenyl-2-Brom-ac.-Tetrahydronaphtalincarbonsäure(3) (s. u.), durch Kochen mit Eisessig und H_2SO_4 1-Phenyl-Tetrahydronaphtalincarbonsäure(3) (s. u.).

5) ***2-Benzyl-4-Phenylbuten(2)-säure(1)*** $C_6H_5.CH_2.CH:C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. **$2^1$,4-Dibromderivat, Dibenzalpropionsäuredibromid** $C_{17}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH:C(CHBr.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bildet sich neben α-Benzal-γ-Phenylcrotonlacton (Spl. zu Bd. II, S. 1720) beim Eintropfen von Brom in eine Lösung von Dibenzalpropionsäure (S. 877) in Chloroform und ist in den alkoholischen Mutterlaugen des Lactons enthalten (THIELE, MAYR, *A.* **306**, 182). — Krystallpulver (aus Benzol). Färbt sich beim Erhitzen gelb und schmilzt bei ca. 194° unter Rothfärbung und Gasentwickelung. Leicht löslich in Aceton und Aether, schwer in Benzol, CS_2, Eisessig, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Wird durch Sodalösung in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen in Benzalphenylcrotonlacton bezw. Phenacylzimmtsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1720) umgewandelt. Geht bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Dibenzalpropionsäure über.

6) ***1-Phenyl-ac.-Tetrahydronaphtalincarbonsäure(3)***
$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 & CH.CO_2H \\ CH(C_6H_5).CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus der 1-Phenyl-2-Bromtetrahydronaphtalincarbonsäure(3) (s. u.) durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 232). Aus 1-Phenyl-3-Benzyl-buten(1)-säure(4) (S. 875) durch Kochen mit Eisessig und H_2SO_4 (TH., M.). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 177°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung o-Benzoylbenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1703). — $Na.C_{17}H_{15}O_2 + 6H_2O$. Nadeln. Nicht sehr schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{18}H_{18}O_2 = C_{17}H_{15}O_2(CH_3)$. Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 82° (TH., M., *A.* **306**, 234).

1-Phenyl-2-Brom-ac. Tetrahydronaphtalin-3-Carbonsäure $C_{17}H_{15}O_2Br = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 - CH.CO_2H \\ CH(C_6H_5).CHBr\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-Benzylbuten(1)-säure(4) (S. 875) durch Einwirkung von Brom (2 At.-Gew.) bei 0° in Chloroformlösung (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 231). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 204—205°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, unlöslich in Petroleumäther und Wasser. Geht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Phenyl-ac.-Tetrahydronaphtalincarbonsäure (s. o.) über.

6. *Säuren $C_{18}H_{18}O_2$ (*S. 1476—1477*).

S. 1476, Z. 38, 27, 21, 18, 17, 13, 10, 9, 8 v. u. und S. 1477, Z. 17, 30, 34 v. o. ist statt: „.... carbobenzoësäure" zu lesen: „.... carbobenzonsäure".

S. 1477, Z. 2 v. o. statt: „$CH_2:CH.C(C_6H_5, CH_2.C_6H_5).CO_2H$" lies: „$CH_2:CH.CH_2.C(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5).CO_2H$".

S. 1477, Z. 4 v. o. statt: „Schmelzp." lies „Siedep.".

6) ***α-Phenyl-β-Cumylacrylsäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. **α-p-Chlorphenyl-β-Cumylacrylsäurenitril** $C_{18}H_{16}NCl = C_3H_7.C_6H_4.CH:C(C_6H_4Cl).CN$. *B.* Aus Cuminol und p-Chlorbenzylcyanid durch Alkali (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 193. — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 126°. Löslich in Aether und heissem Eisessig.

7) ***3,4-Diphenylcyclopentancarbonsäure(1)*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CH_2 \\ C_6H_5.CH.CH_2\end{matrix}>CH.CO_2H$. *B.* Entsteht neben einer isomeren Säure (s. u.) bei 5-stdg. Kochen von 1 g 3,4-Diphenylcyclopentandiol(3,4)-Carbonsäure(1) oder der isomeren Allosäure mit 15 g Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 2 g rothem Phosphor (PUSCH, *B.* **28**, 2104). Man krystallisirt das Product aus heissem Benzol um (die Allosäure ist in kaltem Benzol sehr leicht löslich). — Warzen aus Benzol. Schmelzp.: 186—187°.

8) ***Allo-3,4-Diphenylcyclopentancarbonsäure(1).*** *B.* Entsteht neben der oben sub Nr. 7 aufgeführten Säure aus den 3,4-Diphenylcyclopentandiol(3,4)-Carbonsäure(1) mit HJ und Phosphor (PUSCH, *B.* **28**, 2105). — Krystalle aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 150—152°. Sehr leicht löslich in Benzol.

K. *Säuren $C_nH_{2n-20}O_2$ (*S. 1477—1479*).

1. *Säuren $C_{15}H_{10}O_2$ (*S. 1477—1479*).

2) *Die im Hptw. an dieser Stelle S. 1478 als **β-Anthracencarbonsäure** aufgeführte Säure von Liebermann und von Rath ist wahrscheinlich durch 2 Säure verunreinigte 1-Anthracencarbonsäure* (GRÄBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1118).

1-Anthracencarbonsäure: *B.* Bei der Reduction von 1-Anthrachinoncarbonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak (G., B., *B.* **30**, 1118). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und $CHCl_3$, ziemlich schwer in heissem Alkohol. Sublimirt in hellgelben Nadeln. Die alkalische Lösung fluorescirt intensiv blau.

[Structural formula: anthracene ring with CH, CH and CO_2H]

Amid $C_{15}H_{11}ON = C_{14}H_9.CO.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die Benzollösung des Chlorids (G., B., *B.* **30**, 1118). — Hellgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 260°. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

5) ****9-(β)-Phenanthrencarbonsäure*** $\begin{matrix} C_6H_4.C.CO_2H \\ \vdots \quad \ddot{} \\ C_6H_4.CH \end{matrix}$ (*S. 1479*). *B.* Man trägt 120 g Schwefelsäure (D: 1,19) und 4 Thle. $NaNO_2$, gelöst in 20 Thln. Wasser, in α-Phenyl-o-Aminozimmtsäure (S. 874), welche in 160 Thln. Wasser suspendirt ist, ein und schüttelt die filtrirte Lösung andauernd mit 14 Thln. abgepresster Kupferpaste (PSCHORR, *B.* **29**, 499). — Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Phenanthren.

2. *Säuren $C_{17}H_{14}O_2$ (*S. 1479*).

3) ****1,4-Diphenylpentadiën(1,3)-säure(5), „Phenylcinnamenylacrylsäure"*** $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1479*). *Darst.*: THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **306**, 197. — Durch Einwirkung von Brom entsteht 1,4-Diphenyl-1,4-Dibrompenten(2)-säure(5) (S. 875). Durch Reduction entsteht 1,4-Diphenylpenten(2)-säure(5) (S. 875) (TH., MEISENHEIMER, *A.* **306**, 237). Beim Kochen mit Diäthylanilin allein wird nur äusserst wenig CO_2 abgespalten, reichlich aber bei Gegenwart einer kleinen Menge Diäthylanilinbromhydrat (TH., RÖSSNER, *A.* **306**, 201). — $Na.C_{17}H_{13}O_2$. Blätter. Leicht löslich in warmem Wasser.

1-Bromderivat $C_{17}H_{13}O_2Br = C_6H_5.CBr:CH.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Entsteht neben Diphenyldihydrofuran bei der Einwirkung von Kali auf das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure (S. 875) (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 215). — Gelbliche Krystallkörner (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 213—214°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Liefert beim Kochen einer alkoholischen Lösung mit verkupfertem Zinkstaub Phenylcinnamenylacrylsäure; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Soda-Lösung tritt Geruch nach Benzoylbromid auf. — $Na.C_{17}H_{12}O_2Br + 2^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_{18}H_{15}O_2Br = C_{17}H_{12}BrO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Methylester des Dibromids der Phenylcinnamenylacrylsäure (S. 875) bei 12-stdg. Stehen mit einer methylalkoholischen Kalilösung (TH., R., *A.* **306**, 217). Durch Veresterung der Phenylbromcinnamenylacrylsäure (s. o.) (TH., R.). — Blätter oder Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzpunkt: 127—128°.

4) ***Dibenzalpropionsäure*** $C_6H_5.CH:CH.C(:CH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Entsteht neben etwas Diphenylbutadiën beim Erhitzen von (50 g) getrocknetem (bei 100°) β-benzalpropionsaurem Natrium (S. 858) mit Acetanhydrid (50 g) und Benzaldehyd (33 g) auf ca. 140° während 20—25 Minuten (THIELE, *A.* **306**, 154). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Methylalkohol und CS_2, leichter in Aethylalkohol, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln, ausser in Petroleumäther. Durch Reduction entsteht 1-Phenyl-3-Benzylbuten(1)-säure(4) (S. 875) (TH., MEISENHEIMER, *A.* **306**, 225). Geht beim Kochen mit Eisessig und H_2SO_4 in die isomere α-Phenyldihydro-β-Naphtoësäure (S. 877) über. Durch Einwirkung von 2 At.-Gew. Brom entsteht neben dem Dibromid $C_6H_5.CHBr.C(CO_2H):CH.CHBr.C_6H_5$ (S. 876) das α-Benzal-γ-Phenylcrotonlacton. — S a l z e. Dibenzalpropionsäure ist eine nur schwache Säure, die durch berechnete Mengen Alkali nicht völlig in Lösung zu bringen ist; aus einer einen starken Ueberschuss von Soda enthaltenden Lösung lässt sie sich zum Theil mit Aether ausschütteln. — $Ba(C_{17}H_{13}O_2)_2$. Gelblich-weisser Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Aethyl-, Methyl-Alkohol und Aceton, frisch gefällt auch in Aether, Benzol, CS_2 und Chloroform. — $Ag.\bar{A}$. Gelblich-weisser Niederschlag.

m-Nitrodibenzalpropionsäure $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_5.CH:CH.C(:CH.C_6H_4.NO_2).CO_2H$. *B.* Aus β-benzalpropionsaurem Natrium (S. 858), m-Nitrobenzaldehyd und Acetanhydrid beim Erhitzen auf 130° (THIELE, *A.* **306**, 156). — Grüngelbe, tafelförmige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 156,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in Petroleumäther.

5) ***α-Phenyldihydro-β-Naphtoësäure*** $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \quad C.CO_2H \\ CH(C_6H_5).CH_2 \end{matrix}$ oder $C_6H_4 < \begin{matrix} CH(C_6H_5).CH.CO_2H \\ CH \quad CH \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen der Dibenzalpropionsäure (S. 877) mit Eisessig und conc. Schwefelsäure (THIELE, *A.* **306**, 156). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 191°. Schwer löslich in Benzol oder Eisessig, unlöslich in Wasser. Liefert bei der Oxydation o-Benzoylbenzoësäure. — Baryumsalz. Weisser, in Aether löslicher Niederschlag.

L. *Säuren $C_nH_{2n-22}O_2$ (*S. 1480*).

2. *Säuren $C_{17}H_{12}O_2$ (*S. 1480*).

1) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1480, Z. 7 v. o. aufgeführte* ****Chrysensäure (α-Chrysensäure)*** *ist als* ***o-β-Naphtylbenzoësäure*** $C_{10}H_7.C_6H_4.CO_2H$ *erkannt worden.* *B.* Durch Einwirkung von KOH oder NaOH auf Chrysoketon oder Chrysochinon, neben β-Chrysensäure (s. u.) (GRÄBE, *B.* **33**, 680). Neben β-Chrysensäure beim Eintragen eines Gemisches aus 10 g Chrysochinon und 14 g PbO_2 in ein auf 225—230° erhitztes Gemenge von 35—40 g KOH und 8—10 g Wasser (G., HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 269). — Schmelzp.: 190° (corr.). Wird von kalter conc. Schwefelsäure in Chrysoketon übergeführt.

Amid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Chrysensäurechlorid und NH_3 in Benzol (G., H., *A.* **311**, 270). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 169,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser, fast unlöslich in Aether. Wird von alkoholischer Kalilauge beim Kochen kaum angegriffen, beim Erhitzen auf 160—170° aber glatt in Chrysensäure übergeführt. Beim Behandeln mit Hypobromit in alkalischer Lösung entsteht β-Orthoaminophenylnaphtalin (S. 351).

2) ***2-Phenylnaphtalincarbonsäure(1), β-Chrysensäure*** $HO_2C.C_{10}H_6.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von KOH oder NaOH auf Chrysoketon (Hptw. Bd. III, S. 257) oder Chrysochinon (Hptw. Bd. III, S. 462) neben α-Chrysensäure (s. o.) (GRÄBE, *B.* **33**, 680). — Schmelzp.: 114°. Leichter löslich als α-Chrysensäure. Wird von kalter conc. Schwefelsäure in Chrysoketon übergeführt.

3) ***1,4-Diphenylpenten(3)-in(1)-Säure(5)*** $C_6H_5.C:C.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen (20—30 Stunden) von Phenylbromcinnamenylacrylsäure (S. 877) mit einer Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in Methylalkohol im Einschlussrohre auf 170—180° (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 218). — Nädelchen (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Methylalkohol, sehr wenig in Ligroïn. Giebt bei der Oxydation mit KMO_4 (+ Na_2CO_3) Benzoësäure, bei der Reduction in alkoholischer, mit Eisessig versetzter Lösung, mittels Natriumamalgams 1,4 Diphenylpenten(2)-Säure(5) (S. 875).

M. *Säuren $C_nH_{2n-24}O_2$ (*S. 1480—1483*).

2. *Säuren $C_{20}H_{16}O_2$ (*S. 1481—1482*).

1) ****Triphenylessigsäure*** $(C_6H_5)_3C.CO_2H$ (*S. 1481*). *B.* Man kocht das Nitril (s. u.) 50 Stunden mit alkoholischem Kali. Von dem hierdurch gebildeten Amid löst man je 0,2 g in 1 g Vitriolöl und tropft dazu bei 0° 0,2 g $NaNO_2$, gelöst in 1 g Wasser; man erwärmt auf 80—90° und, wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, noch 3—4 Minuten auf 100° (V. MEYER, *B.* **28**, 2782).

*Nitril $C_{20}H_{15}N = (C_6H_5)_3C.CN$ (*S. 1481*). Bleibt beim Behandeln mit Zink und Salzsäure unangegriffen. Natrium und Alkohol spalten in Triphenylmethan (S. 127) und HCN (BILTZ, *A.* **296**, 253).

4,4'-Bisdimethylaminotriphenylacetonitril, Malachitgrünleukocyanid $C_{24}H_{25}N_3 = C_6H_5[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C.CN$. *B.* Aus der Lösung des Malachitgrüns (Hptw. Bd. II, S. 1085) durch KCN in der Kälte (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 307). — Farblose Krystalle aus Benzol-Essigester. Schmilzt unter Zersetzung bei 176°. In Wasser und Ligroïn unlöslich, in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich. Färbt sich leicht grün an der Luft.

4,4'-Bisdiäthylaminotriphenylacetonitril, Brillantgrünleukocyanid $C_{28}H_{33}N_3$ $= C_6H_5[(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2C.CN$. Farblose Krystalle aus Benzol-Essigester. Schmelzp.: 160°. (H., O., *B.* **33**, 307). — $C_{28}H_{33}N_3.2HCl$. Fast farblose Krystalle. In kaltem Wasser mit saurer Reaction und schwach grüner Farbe löslich.

***p-Triaminotriphenylacetonitril, Hydrocyanrosanilin, Pararosanilinleukocyanid** $C_{20}H_{18}N_4 = (H_2N.C_6H_4)_3C.CN$ (*S. 1481*). *B.* Die Bildung aus Pararosanilinchlorhydrat (S. 665) und KCN erfolgt nicht momentan, sondern ist durch elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen zeitlich verfolgbar (Umlagerung des primär entstehenden Pararosaniliniumcyanids) (H., O., *B.* **33**, 305). — Elektrische Leitfähigkeit: MIOLATI, *B.* **28**, 1698. Doppelverbindungen mit $HgCl_2$ und $Hg(CN)_2$ könnten vielleicht die bei Pararosanilin S. 666 als Doppelsalze desselben aufgeführten Verbindungen $C_{19}H_{18}N_3.CN + HgCl_2$, $C_{19}H_{18}N_3.CN + Hg(CN)_2$ und $2(C_{19}H_{18}N_3.CN) + Hg(CN)_2$ sein.

Hexamethylderivat, Krystallviolettleukocyanid $C_{26}H_{30}N_4 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_3C.CN$. *B.* Aus Krystallviolett (S. 666) durch KCN (H., O., *B.* **33**, 306). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 288—290°. Ausser in Ligroïn leicht löslich. Färbt sich im Licht violett. Siedende Natronlauge ist ohne Einwirkung. Lässt sich nicht zur Carbonsäure verseifen. — $CN.C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3 + 3HCl$. Farblose Krystalle. In Wasser mit saurer Reaction und in Alkohol löslich. — $CN.C[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 + 3HgCl_2$. Weisser, flockiger, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag. — P o l y j o d i d $CN.C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3 + 3HJ.J_2$. Dunkelbraune Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 183—184°.

2) ****Triphenylmethan-o-Carbonsäure*** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1481—1482*). *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem Benzol auf p-Tolylphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1700) in Gegenwart von $AlCl_3$ (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 979; vgl. GRESLY, *A.* **234**, 151).

***Tetramethyldiaminotriphenylmethancarbonsäure, Dimethylanilinphtalin** $C_{24}H_{26}O_2N_2 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1481—1482*). *Darst.* Aus Dimethylanilinphtaleïn (Hptw. Bd. II, S. 1722) durch Behandeln mit granulirtem Zink und verdünnter Salzsäure; man scheidet das Phtalin als Chlorzinkdoppelsalz ab, das in wässeriger Lösung durch Natriumacetat zerlegt wird (HALLER, G., *Bl.* [3] **25**, 317). — Durch $POCl_3$ in Dimethylanilin entsteht Bistetramethyldiaminophenylanthranol.

3) ****Triphenylmethan-p-Carbonsäure*** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1482*). ***Nitril, p-Cyantriphenylmethan** $C_{20}H_{15}N = (C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CN$ (*S. 1482*). *B.* Durch 12-stdg. Erwärmen von 10 g p-Cyanbenzalchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1346) mit 50 g Benzol und 12 g $AlCl_3$ (MOSES, *B.* **33**, 2630). — Schmelzp.: 100°.

3. *Säuren $C_{21}H_{18}O_2$ (*S. 1482—1483*).

3) ****7-p-Tolyl-Diphenylmethancarbonsäure(2)*** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1482*). *Die im Hptw. an dieser Stelle vorhandenen Angaben sind zu streichen;* vgl. GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 979. *B.* Durch Verseifen und Reduciren von Phenyltolylphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1724) in alkalischer Lösung mit Zinkstaub (G.). Durch Addition von Toluol an Phenylphtalid (Hptw Bd. II, S. 1697) in Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *Bl.* [3] **17**, 978). — Schmelzp.: 172°. Giebt bei der Destillation mit Baryt Diphenyl-p-Tolylmethan (S. 128). — $Ba(C_{21}H_{17}O_2)_2 + 3^1/_2—4H_2O$. Fällt erst amorph aus; wird durch Behandeln mit Aether krystallinisch.

6) ***Diphenyl-m-Tolylessigsäure*** $CH_3.C_6H_4.C(C_6H_5)_2.CO_2H$. **p-Triaminodiphenyl-m-Tolylessigsäurenitril** $(NH_2.C_6H_4)_2.C(CN).C_6H_3(CH_3).NH_2$ = *Hydrocyanrosanilin, Hptw. Bd. II, S. 1091.*

4. *Säuren $C_{22}H_{20}O_2$ (*S. 1483*).

3) ***Phenylditolylmethan-o-Carbonsäure*** $(CH_3.C_6H_4)_2CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Reduction der alkalischen Lösung der Ditolylphenylcarbinol-o-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1725) mit Zinkstaub (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 972). Beim Kochen von Ditolylphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1725) mit alkoholischem Kali und Zinkstaub, bis Wasser keinen Niederschlag mehr giebt (LIMPRICHT, *A.* **299**, 289). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 172° (G.); 168° (L.). Leicht löslich in warmen organischen Lösungsmitteln. Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in conc. Schwefelsäure unter Bildung von Tolylmethylanthranol (S. 544) mit gelber Farbe, die beim Erwärmen unter reichlicher Entwickelung von SO_2 in roth, violett, endlich braun übergeht. Giebt mit PCl_5 Tolylmethylanthranol. — $Ba(C_{22}H_{19}O_2)_2 + 2^1/_2H_2O$ (G.).

Aethylester $C_{24}H_{24}O_2 = C_{22}H_{19}O_2(C_2H_5)$. Krystalle. Bei 183° erweichend, bei 197—198° geschmolzen (L.).

4) ***Säure*** $C_{22}H_{20}O_2$ ($\alpha\beta\gamma$-Triphenylbuttersäure?). *B.* Bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Chlorbenzyldiphenylaceton (Spl. zu Bd. III, S. 260) (Goldschmiedt, Knöpfer, *M.* **20**, 742). — Blättchen. Schmelzp.: 154—155°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Stilben (S. 117).

Methylester $C_{23}H_{22}O_2 = C_{22}H_{19}O_2(CH_3)$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 107° (G., K., *M.* **20**, 743).

Aethylester $C_{24}H_{24}O_2 = C_{22}H_{19}O_2(C_2H_5)$. Schmelzp.: 50° (G., K., *M.* **20**, 744).

N. *Säuren $C_nH_{2n-26}O_2$ bis $C_nH_{2n-32}O_2$ (*S. 1483*).

1. *Säuren $C_{21}H_{16}O_2$ (*S. 1483*).

2) ***Triphenylacrylsäure*** $(C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Phenylessigsäuremethylester (S. 812) mit Diphenyldichlormethan (S. 110) (Heyl, V. Meyer, *B.* **28**, 1799). Die Säure entsteht durch Verseifen des Amids (s. u.) mit $NaNO_2 + H_2SO_4$ (H., V. M.). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 212—213°. Giebt beim Erhitzen mit Chlorzink Diphenylindon (Hptw. Bd. III, S. 263) (V. M., Weil, *B.* **30**, 1284). Esterbildung: Sudborough, Lloyd, *Soc.* **73**, 92). — $Ba(C_{21}H_{15}O_2)_2$. Nädelchen aus Wasser (Dahl, *B.* **29**, 2842).

Methylester $C_{22}H_{18}O_2 = C_{21}H_{15}O_2.CH_3$. *B.* Siehe oben die Säure (H., V. M., D.). — Gelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 136°.

Amid $C_{21}H_{17}ON = C_{20}H_{15}.CO.NH_2$. *B.* Bei 48-stdg. Kochen des Nitrils (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (H., V. M.) — Schmelzp.: 223°.

Nitril $C_{21}H_{15}N = C_{20}H_{15}.CN$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 215° von Benzylcyanid (S. 814) mit 1 Mol.-Gew. Diphenyldichlormethan (S. 110) (H., V. M., *B.* **28**, 2785). — Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Löslich in gelinde erwärmtem Vitriolöl mit tiefvioletter Farbe.

3) ***Säure*** $C_{21}H_{16}O_2$. o-Diphenylvinylbenzoësäure $(HO_2C)C_6H_4.C(C_6H_5){:}CH.C_6H_5$? *B.* Beim Schmelzen von Diphenylindon (Hptw. Bd. III, S. 263) mit NaOH (V. Meyer, Weil, *B.* **30**, 1282; vgl. Dahl, *B.* **29**, 2841). — Kochsalzähnliche Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 185—186°. Giebt, unter Zusatz von $ZnCl_2$ 2—3 Stunden auf 200° erhitzt, wieder Diphenylindon. — Der Methylester schmilzt bei 101—102°.

1a. α,β-Diphenyl-β-Benzylacrylsäure $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5.CH_2)(C_6H_5)C{:}C(C_6H_5).CO_2H$.

Nitril $C_{22}H_{17}N = (C_6H_5.CH_2)(C_6H_5)C{:}C(C_6H_5).CN$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 5 g Benzylcyanid (S. 814) und 8,4 g Desoxybenzoïn (Hptw. Bd. III, S. 217), gelöst in 3 Thln. Alkohol, mit Natriumäthylat aus 0,1 g Natrium (Riedel, *J. pr.* [2] **54**, 547). — Krystalle aus 1 Thl. Eisessig + 1 Thl. Alkohol. Schmelzp.: 212°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, sehr leicht in Eisessig.

O. Säuren $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. Säure $C_{26}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix}{>}CH.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$.

B. Bei kurzem Erhitzen von Tetraphenylenpinakolin (Spl. zu Bd. III, S. 266) mit alkoholischem Kali (Klinger, Lonnes, *B.* **29**, 2155). — Schmelzp.: 242—244°. Wird bei 340° grösstentheils in Tetraphenylenpinakolin zurückverwandelt. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung entsteht die Säure $C_{26}H_{18}O_3$ (Spl. zu Bd. II, S. 1730).

2. Diphenyldiphenylenpropionsäure $C_{27}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix}{>}CH.C(C_6H_5)_2.CO_2H$.

B. Beim Kochen von Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid mit äthylalkoholischer Kalilauge (Klinger, Lonnes, *B.* **29**, 738). — Weisse Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 239° (unter Zersetzung). Bei der Destillation entstehen Diphenylmethan, Fluoren und Diphenylessigsäure (S. 869), während der grösste Theil der Säure verharzt. Jodwasserstoffsäure verwandelt in Diphenyldiphenylenäthan, Permanganat (in alkalischer Lösung) oxydirt zu Benzophenon, Fluorenketon und Diphenyldiphenylenäthylen. — Kaliumsalz. Schwer löslich in alkalischem Wasser. — $Ag.C_{27}H_{19}O_2$. Amorph.

XXIV. *Säuren mit drei Atomen Sauerstoff

(*S. 1483–1730*).

A. *Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (*S. 1483–1484*).

Isomere Säuren s. Hptw. Bd. I, S. 606 ff. u. Spl. Bd. I, S. 244 ff.

1. *Cyclohexanolcarbonsäuren $C_7H_{12}O_3 = HO.C_6H_{10}.CO_2H$ (*S. 1483–1484*).

1) **_*Cyclohexanol(2)-Carbonsäure(1), Hexahydrosalicylsäure_** (*S. 1483–1484*). Spec. Gew. der wässerigen Lösung: J. Traube, *B.* **31**, 1567.

2) **_*Cyclohexanol(3)-Carbonsäure(1), Hexahydro-m-Oxybenzoësäure_** (*S. 1484*). *B.* Bei allmählichem Eintragen von 100 g Natrium in die siedende Lösung von 20 g m-Oxybenzoësäure (S. 902) in 650 g absolutem Alkohol (Einhorn, Coblitz, *A.* **291**, 299; D.R.P. 81443; *Frdl.* IV, 1316). Man versetzt mit noch 100—150 ccm absolutem Alkohol und kocht 2 Stunden. — Blättchen aus Essigester. Schmelzp. 132°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Spec. Gew. der wässerigen Lösung: J. Traube, *B.* **31**, 1567). Der Ester wird von CrO_3 zu Ketohexamethylencarbonsäureester oxydirt. Mit Diazobenzolchlorid + Soda entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{18}ON_4$. — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2 + H_2O$ Krusten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methylester $C_8H_{14}O_3 = C_7H_{11}O_3.CH_3$. Flüssig. Kp_{14}: 140—150° (E., C.).

Aethylester $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3(C_2H_5)$. Kp_{14}: 148—152° (E., C.).

Amid $C_7H_{13}O_2N = C_7H_{11}O_2.NH_2$. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 161° (E., C.).

2. Säuren $C_8H_{14}O_3$.

1) **_1-Methylcyclohexanol(2)-Carbonsäure(2)_** $(CH_3)^1C_6H_9(OH)^2(CO_2H)^2$. *B.* Durch Kochen von 2-Brom-1-Methylcyclohexancarbonsäure(2) mit Wasser oder Alkalien, neben 1-Methylcyclohexen(2)-carbonsäure(2) (Sernow, *B.* **32**, 1169). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 109°. Löslich in 50 Thln. Wasser von 19°, leicht löslich in Aceton und Aether, schwerer in kaltem Benzol. — $Na.C_8H_{13}O_3 + 5H_2O$. Nadeln oder Prismen, die an der Luft verwittern. Sehr leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Nadeln.

Aethyläthersäure $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)^1C_6H_9(O.C_2H_5)^2(CO_2H)^2$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Brom-1-Methylcyclohexancarbonsäure(2) mit 10%iger Natronlauge in Alkohol, neben ungesättigten Producten (S., *B.* **32**, 1170). — Tafeln aus conc. Ameisensäure. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Petroleumäther; 3,4 g lösen sich in 1000 g Wasser von 15,5°.

2) **_1-Methylcyclohexanol(2)-Carbonsäure(4)_** $(CH_3)^1C_6H_9(OH)^2(CO_2H)^4$ (stereoisomer mit der im Spl. Bd. I, S. 247 Nr. 14 aufgeführten Säure?). *B.* Durch Reduction von m-Oxyparatoluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1549) in Amylalkohol mit Natrium. Daneben entsteht eine isomere Säure vom Schmelzp.: 140—141° (Einhorn, D.R.P. 81443; *Frdl.* IV, 1316). — Dickflüssig. — Der Methylester zeigt den Kp_8: 158—166°, die Verbindung mit Phenylcyanat schmilzt bei 211—212°.

3) **_Trans-1-Methylolcyclohexancarbonsäure(2)_** $(HO.CH_2)^1C_6H_{10}(CO_2H)^2$. *B.* Aus der Diäthylbenzylamin-o-Carbonsäure mittels metallischen Natriums in siedender amylalkoholischer Lösung unter Entwickelung von Diäthylamin (neben cis- und trans-Hexahydro-Diäthylbenzylamin-o-Carbonsäure, flüssiger und hauptsächlich fester Hexahydro-o-Toluylsäure und trans-Hexahydrophtalsäure) (E., *A.* **300**, 159, 160, 170, 174). In geringer Menge neben trans- und wahrscheinlich etwas cis-Hexahydro-o-Toluylsäure durch Reduction von Phtalid (Hptw. Bd. II, S. 1555) mit Natrium in Fuselöl (E.). — Prismatische Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 112°. Erweicht bei 107°. Löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol u. s. w., schwer löslich in kaltem Wasser. Spaltet sehr leicht unter Bildung des Hexahydrophtalids (s. u.) Wasser ab. Ist gegen kalte, alkalische Permanganatlösung beständig, wird davon in der Wärme zu trans-Hexahydrophtalsäure oxydirt. Giebt beim Esterificiren unter Anwendung von Schwefelsäure normalen Ester, dagegen mittels Salzsäure Ester der Chloromethylhexahydrobenzoësäure. — Natriumsalz. Nadeln. — Baryumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3(CH_3)$. Farblose, ölige Flüssigkeit. Kp_{18}: 155°. Geruch erdbeerähnlich (E., *A.* **300**, 176).

Aethylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3(C_2H_5)$. Flüssig. Kp_{32}: 160—162° (E.).

Anhydrid, Hexahydrophtalid $C_8H_{12}O_2 = C_6H_{10}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>O$. *B.* Durch Erhitzen (½ Stunde) der Methylolcyclohexancarbonsäure über den Schmelzpunkt (E., *A.* **300**, 175).

— Eigenthümlich riechende, farblose, syrupöse Flüssigkeit. Kp_{60}: 160—165°. Unlöslich in Wasser.

4) ***Säure*** $C_8H_{14}O_3$(?). *B.* Findet sich in den alkalisch wässerigen Flüssigkeiten, die bei der Reduction der Phenyl-Aminoessigsäure (S. 819) mit Natrium und siedendem Fuselöl erhalten werden, neben viel unverändertem Ausgangsmaterial (EINHORN, PFEIFFER, *A.* **310**, 224). — Weisse Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 133°. Entfärbt Permanganat und Brom. — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2$. Weisses, mikrokrystallinisches Pulver.

3. 1,3-Dimethylcyclohexanol(1)-Carbonsäuren(4), Oxyhexahydroxylylsäuren

$C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_8(OH)^1(CO_2H)^4$. *B.* Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 342), in Chloroformlösung entstehen die Lactone beider Säuren. Die Säuren werden durch Hydrolyse dieses Lactongemisches — früher irrthümlich als einheitliche Substanz „ψ-Campholacton" (Spl. Bd. I, S. 248) angesehen — mit Baryumhydrat gewonnen. Die A-Säure krystallisirt aus dem Säuregemisch zuerst aus (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 344).

A-Hydroxyhexahydroxylylsäure. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in Aether. — $Ag.C_9H_{15}O_3$. Gelatinöser, beim Erwärmen körniger Niederschlag.

B-Hydroxyhexahydroxylylsäure. Schmelzp.: 113°. Leichter löslich in Wasser als die A-Säure. Giebt mit Silbernitrat keinen Niederschlag, verhält sich aber sonst wie die A-Säure.

Oxyhexahydroxylylsäurelactone $C_9H_{14}O_2 = CH_3.C\langle\begin{matrix}CH_2 & CH_2\\ O & OC\\ CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}\rangle CH$. *B.* Ein Gemisch beider Lactone entsteht bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid in Chloroformlösung (vgl. oben). Die reinen Lactone entstehen aus den zugehörigen Säuren durch Destillation (L., P., *Soc.* **79**, 345).

A-Lacton. Farbloses Oel. Kp_{748}: 261—262°.

B-Lacton. Kp_{758}: 260°. Erstarrt beim Abkühlen. Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 44°.

Das Lactongemisch liefert beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 80—85° a-m-Xylylsäure (S. 840). Mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 180° entsteht Hexahydro-m-Xylol (S. 4) und Hexahydro-a-m-Xylylsäure (S. 708); mit Phosphorpentabromid entsteht Bromhexahydroxylylsäurebromid und Tetrahydroxylylsäurebromid (L., P., *Soc.* **79**, 350).

4. 2-Pentylol(2¹)-Cyclohexancarbonsäure(1), o-Oxyamylhexahydrobenzoësäure

$C_{12}H_{22}O_3 = [CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH)]^2C_6H_{10}(CO_2H)^1$. *B.* Aus Sedanonsäure (S. 884) und Sedanolsäure (S. 883) durch Reduction mit Natrium und Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 1424). — Nadeln. Schmelzp.: 131°. Geht leicht — sofort beim Kochen in Eisessig oder durch Lösen in Acetylchlorid — in Hexhydrobutylphtalid über, welches ein farbloses, nach Sellerie riechendes Oel darstellt.

B. *Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ (*S. 1484—1485*).

Isomere Säuren s. Hptw. Bd. I, S. 621ff. u. Spl. Bd. 1, S. 257 ff.

I. *Säuren $C_7H_{10}O_3$ (*S. 1484*).

2) ****Cyclohexanon(2)-Carbonsäure(1), β-Ketohexamethylencarbonsäure*** $CH_2\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2-CO\end{matrix}\rangle CH.CO_2H$ (*S. 1484*). ***Aethylester** $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3(C_2H_5)$ (*S. 1484*). Beim Kochen mit Natrium + Fuselöl entsteht Pimelinsäureester (Spl. Bd. I, S. 297). Durch Einwirkung von Aethylnitrit + Natriumäthylat entsteht α-Oximinopimelinsäure, durch Einwirkung von Aethylnitrit in Gegenwart von etwas Acetylchlorid daneben Bis-Nitrosoketohexamethylencarbonsäureester (s. u.) (DIECKMANN, *B* **33**, 593).

Bis-Nitroso-β-ketohexamethylencarbonsäureäthylester $C_{18}H_{26}O_8N_2 = \left[CH_2\langle\begin{matrix}CH_2-CO\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle C(CO_2.C_2H_5)-\right]_2 N_2O_2$. *B.* Aus β-Ketohexamethylencarbonsäureester und Aethylnitrit (Ausbeute 30%) (D., *B.* **33**, 594). — Kryställchen. Schmelzp.: 110° unter Zersetzung. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Giebt die LIEBERMANN'sche Reaction. Liefert mit alkoholischem Kali α-Oximinopimelinsäure.

3) **Cyclohexanon(3)-Carbonsäure(1), m-Ketohexahydrobenzoësäure** $CH_2<^{CO-CH_2}_{CH_2.CH_2}>CH.CO_2H$ (*S. 1484*). *B.* Der Aethylester entsteht bei der Oxydation von Cyclohexanol(3)-Carbonsäureäthylester (S. 881) mit Chromsäuregemisch (EINHORN, *A.* **291**, 303).

Aethylester $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3.C_2H_5$. Flüssig. Kp_{16}: 170—180° (E.).

3. *Tanacetketocarbonsäuren, Thujaketonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$ (*S. 1484—1485*).

a) ***α-Säure.** Constitution: $CH_3.CO.CH<^{CH_2}_{C(CH_2.CO_2H).CH(CH_3)_2}$ (?) (vgl. SEMMLER, *B.* **33**, 275, 2454) (*S. 1484*). Geht durch Erhitzen im Vacuum auf 150° oder durch längeres Kochen mit Wasser in die *β*-Säure (s. u.) über. — Das Semicarbazon schmilzt bei 182—183° (WALLACH, *B.* **30**, 426).

S. 1485, Z. 1 v. o. statt: „Tanacetogendicarbonsäure" lies: α-Tanacetogendicarbonsäure".

***Oxim** $C_{10}H_{17}O_3N = C_{10}H_{16}O_2(:NOH)$ (*S. 1485*). — $C_{10}H_{17}O_3N.HCl$. Schmelzp.: 128° bis 129° (WALLACH, *B.* **30**, 423). — $C_{10}H_{17}O_3N.HBr$. Schmelzp.: 176—177° (W.).

b) ***β-Säure** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C<^{CH(CH_3)_2}_{CH.CO_2H}$ (*S. 1485*). *B.* Beim Erhitzen der *α*-Säure im Vacuum auf 150° oder auch bei längerem Kochen der *α*-Säure mit Wasser (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 432). — Mit Brom + Kalilauge entsteht *β*-Tanacetogendicarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 340). Wird von $KMnO_4$-Lösung zu 2-Methylheptandion(3,6) (Spl. Bd. I, S. 534) oxydirt. — Das Semicarbazon schmilzt bei 190° (WALLACH, *B.* **30**, 426).

3. Sedanolsäure, 2-Pentylol(2[1])-Cyclohexen(2)-Carbonsäure(1) $C_{12}H_{20}O_3$ = $C_4H_9.CH(OH).C<^{CH——CH_2}_{CH(CO_2H).CH_2}>CH_2$. *B.* Durch Verseifen der hochsiedenden Bestandtheile von Sellerieöl, wobei das im Sellerieöl enthaltene Lacton (Sedanolid, s. u.) in die Sedanolsäure übergeht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 497). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 88—89°. Löslich in warmem Petroleumäther, unlöslich in Wasser, leicht in Aether und Benzol. Geht leicht (theilweise schon beim Aufbewahren) unter Abspaltung von H_2O in das Sedanolid über. Reducirt in Sodalösung sofort Permanganat. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht grösstentheils 2-Pentylol(2[1])-Benzoësäure(1) (Spl. zu Bd. II, S. 1594), während ein kleinerer Theil unter Bildung von normaler Valeriansäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure gespalten wird (C., S., *B.* **30**, 1420. 1427). Wird durch Natrium und Alkohol in o-Oxyamylhexahydrobenzoësäure (S. 882) verwandelt. — $Ag.C_{12}H_{19}O_3$ (C., S., *B.* **30**, 497).

Lacton, Sedanolid $C_{12}H_{18}O_2$. *V.* Im Sellerieöl, dessen riechendes Princip dieses Lacton ist (C., S., *B.* **30**, 499). — *Darst.* Durch Destillation reiner Sedanolsäure (s. o.) (C., S.). — Farbloses, dickes Oel. Kp_{17}: 185°. Von ausgesprochenem Selleriegeruch. $D^{24,5}$: 1,03833. n_D: 1,49234. $[\alpha]_D$: —23,66° (C., S., *G.* **28** I, 478). Einwirkung von Cyankalium: C., S., *B.* **30**, 1432.

4. Caparrapinsäure $C_{15}H_{26}O_3$. *V.* Im Caparrapiöl (TAPIA, *Bl.* [3] **19**, 640). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84,5°. $[\alpha]_D$: + 3° in alkoholischer Lösung. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol. $FeCl_3$ giebt in den Lösungen einen voluminösen, gelblichweissen Niederschlag. — Natrium- und NH_4-Salz. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{15}H_{25}O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in verdünntem, siedendem Alkohol. — Ag.Ā. Blättchen. Schmelzp.: 170°.

C. *Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$ (*S. 1485*).

Isomere Säuren s. Spl. Bd. I, S. 265 ff.

I. *Säuren $C_7H_8O_3$ (*S. 1485*).

2) **Isopyritritarsäure** $C_7H_8O_3$ (Dihydro-Oxybenzoësäure?). *B.* Bei der Calcination der Weinsäure (Spl. Bd. I, S. 394) in Gegenwart von Kaliumdisulfat neben Brenzweinsäure (Spl. Bd. I, S. 290) und Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) in einer Ausbeute von 1 ‰ (SIMON, *C. r.* **131**, 586, 618). — Prismen aus Alkohol, feine Nadeln aus siedendem Wasser. Sintert bei 158°, schmilzt bei 164°. Löslich in etwa 25 Thln. siedendem Wasser, in Alkohol, Aether und Essigsäure. Sublimirt leicht in Form weisser Nadeln, bisweilen auch in durchsichtigen Blättchen. Schwache, ungesättigte Säure, neutral gegen Helianthin, sauer gegen Phtaleïn und Lackmus. Addirt in der Kälte Brom, reducirt

$KMnO_4$, ist aber auf Fehling'sche Lösung auch in der Hitze ohne Wirkung. Die Lösung in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel wird durch $FeCl_3$ intensiv und beständig violett gefärbt; die Färbung verschwindet durch einige Tropfen einer conc. Säure und tritt bei genügender Verdünnung mit Wasser wieder auf; verdünnte Alkalien rufen einen Farbenumschlag in Orangeroth hervor. — $K.C_7H_7O_3 + 2H_2O$. Lamellen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch. — $Fe.\bar{A}_3 + 2H_2O$. Dunkelrothe Krystalle. Löslich in Wasser mit lebhaft rother Farbe; empfindlicher Indicator in der Acidimetrie (Farbenumschlag von Violettrosa in Gelb und umgekehrt). — Silbersalz. Gelatinöser, gelblicher, sehr unbeständiger Niederschlag.

2. *2,4-Dimethyl-1-Cyclohexenon(6)-Methylsäure(3). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. 1,5-Dimethyl-Cyclohexen(1)-on(3)-Carbonsäure(4) (Spl. Bd. I, S. 265—266).*
S. 1485, Z. 26 u. 27 v. o. statt der Hinweise auf m- und p-Oxybenzoësäure lies: „Hptw. Bd. II, S. 1519" und „Hptw. Bd. II, S. 1536".

3. Sedanonsäure, 2-Pentanoylcyclohexen(6)-Carbonsäure(1) $C_{12}H_{18}O_3$ = $CH_2.CH_2.CH.CO.C_4H_9$ / $CH_2.CH:C.CO_2H$. *V.* Unter den Verseifungsproducten der hochsiedenden Bestandtheile des Sellerieöls (Ciamician, Silber, *B.* **30**, 500). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 113°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Aether und Benzol. Liefert bei der Oxydation normale Valeriansäure, normale Glutarsäure und Oxalsäure. Wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohre nicht verändert. Liefert bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein Anhydrid $C_6H_8<^{C:C_4H_8}_{CO}>O$ von charakteristischem Selleriegeruch. Wird durch Natrium und Alkohol zu o-Oxyamylhexahydrobenzoësäure (S. 882), durch Natriumamalgam zu einer Säure $C_{12}H_{20}O_3$ reducirt (C., S., *B.* **30**, 1419, 1424). Bildet ein bei 130—131° schmelzendes Phenylhydrazon. — $Ag.C_{12}H_{17}O_3$. Käsiger Niederschlag. Lässt sich aus heissem Wasser krystallisiren.

Sedanonsäureoxim $C_{12}H_{19}O_3N = C_{12}H_{18}O_2(:NOH)$. — Weisse Krystalle. Schmelzpunkt: 128°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in Aether und Petroleumäther. Giebt bei der Beckmann'schen Umlagerung mit conc. Schwefelsäure Δ^2-Tetrahydrophtal-n-Butylamidsäure (C., S., *B.* **30**, 500).

Dihydroalantolsäure und **Hydroisoalantolsäure** $C_{15}H_{24}O_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1595 und Spl. dazu.*

D. *Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ (*S. 1485—1595*).

Darst. aromatischer Oxycarbonsäuren durch Verschmelzen von Phenoxacetsäuren (aus Phenolen und Chloressigsäure) mit Aetzalkalien: Lederer, D.R.P. 80747; *Frdl.* **IV**, 151.

Die aromatischen Oxycarbonsäuren geben bei der *Elektrolyse* in conc. Schwefelsäure oder *Oxydation* mit Persulfat in Schwefelsäure gelbe, beizenfärbende Farbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 85390; *Frdl.* **IV**, 360).

Die Orthooxysäuren liefern bei der *Reduction* mit Natrium in Amylalkohol Säuren der Pimelinsäurereihe (Einhorn, *A.* **295**, 173):

```
     CH                    CH2                      CH2
CH      C.CO2H       CH2       C.CO2H        CH2        CH2.CO.OH
|       ||       >   |         ||        >   |                      .
CH      C.OH         CH2       C.OH          CH2        CO.OH
     CH                    CH2                      CH2
```

Die Oxysäuren werden durch Erhitzen mit Anilin viel leichter in *Kohlendioxyd und Phenole gespalten* als beim Erhitzen mit Wasser. Durch Erhitzen mit Natronlauge erfolgt keine Spaltung (Cazeneuve, *Bl.* [3] **15**, 73). Je mehr Hydroxyle in der Säure enthalten sind, um so leichter erfolgt die Spaltung durch Anilin. Salicylsäure wird bei 240° rasch zerlegt (Benzoësäure nicht), Protokatechusäure bereits bei 180° und Pyrogallolcarbonsäure schon bei 60°. Auch Haloidsubstitutionsproducte sind weniger beständig als die Stammsubstanz. o-Phenolcarbonsäuren verlieren leichter CO_2, als p-Säuren und diese wieder leichter als m-Säuren. Die Aethersäuren sind viel beständiger als die Stammsubstanzen (p-Oxybenzoësäure wird durch Erhitzen mit Anilin auf 240° zerlegt, Anissäure aber nicht).

Durch *Sulfurylchlorid* werden die aromatischen Oxysäuren nicht verändert (PERATONER, *G.* **28** I, 233).

Bildung von Phenolcarbonsäurechloriden. Bei der Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf Phenolcarbonsäuren entstehen im Allgemeinen Phosphoroxychlorid-Abkömmlinge der Phenolcarbonsäurechloride, wie $C_6H_4(O.POCl_2).COCl$; dagegen liefern solche Phenolorthocarbonsäuren, bei denen auch die zweite Orthostellung zur OH-Gruppe besetzt ist, die freien Phenolcarbonsäurechloride, wie $C_6H_3(COCl)(OH)(CH_3)(1,2,3)$. *Phosphortrichlorid* erzeugt aus Phenolorthocarbonsäuren Chlorphosphine, wie $C_6H_4<^{CO.O}_{O\cdot PCl}$ (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 221).

Anilide von o-Oxysäuren liefern beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $POCl_3$ Farbstoffe der Triphenylmethanreihe (NÖLTING, *B.* **30**, 2588).

Die Ester der Aminooxybenzoësäuren zeigen local anästhesirende Wirkung (EINHORN, HEINZ, *C.* **1897** II, 671).

I. *Säuren $C_7H_6O_3 = HO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1488—1543*).

1) ***o-Oxybenzoësäure, Salicylsäure*** (*S. 1488—1516*). Zur Constitution vgl.: J. TRAUBE, *B.* **31**, 1566. *V.* Salicylsäure bildet einen Bestandtheil des Nelkenöls, vielleicht als Acetsalicylsäure an Eugenol gebunden (ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 152, s. a. SCHEUCH, *A.* **125**, 14). — *B.* {Beim Ueberleiten von CO_2 über auf 180° erhitztes Natriumphenylat (KOLBE, *J. pr.* [2] **10**, 93;} vgl. D.R.P. 426; *Frdl.* **I**, 229). {.... beim Destilliren von Diphenylcarbonat mit trockenem Natriumäthylat oder bei der Destillation mit geschmolzenem Natriumhydrat (HENTSCHEL}; vgl. auch D.R.P. 24151, 27609, 28985, 30172; *Frdl.* **I**, 227. 230—232). Durch Erhitzen von o-Kresoxacetsäure (aus o-Kresol und Chloressigsäure) mit Alkali auf 260—270° (LEDERER, D.R.P. 80747, *Frdl.* **IV**, 151). Beim Eindampfen von Flavon (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit 30%iger Kalilauge, neben Acetophenon, o-Oxyacetophenon und Benzoësäure (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 1761). — *Darst.* {.... Autoclaven .... (R. SCHMITT, *J. pr.* ....} D.R.P. 29939 u. 38742; *Frdl.* **I**, 233 u. 234). Durch Erhitzen eines Gemisches von Phenol und überschüssigem Kaliumcarbonat mit CO_2 auf 130—160° (MARASSE, D.R.P. 73279, 78708; *Frdl.* **III**, 821; **IV**, 152; vgl. auch Act.-Ges. f. Anilinf. 76441; *Frdl.* **IV**, 152). Ueber Reinigung von Salicylsäure mittels $SnCl_2$ oder anderer Zinnsalze vgl. P. W. HOFMANN, D.R.P. 65131, 67893; *Frdl.* **III**, 826, 827.

Nachweis in Fruchtsäften: HEFELMANN, *C.* **1897** II, 229. Jodometrische Bestimmung s. MESSINGER, *J. pr.* [2] **61**, 237.

Krystallform: NEGRI, *G.* **26** I, 641. 1 L. der gesättigten, wässerigen Lösung enthält bei 20,1° 0,0132 Grammmolecüle (HOITSEMA, *Ph. Ch.* **27**, 315). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,184 g; Löslichkeit (S) in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (t): $S = 0{,}01556\,t - 1{,}0458$. 100 g Benzol lösen bei 18,2° 0,579 g. 100 ccm der Lösung in Aceton enthalten bei 23° 31,3 g, 100 ccm der Aetherlösung bei 17° 23,4 g (WALKER, WOOD, *Soc.* **73**, 620). Neutralisationswärme: MASSOL, *C. r.* **132**, 780. Salicylsäure kann mit Congoroth titrirt werden (W., W.). Verhält sich bei der Titration mit Poirrierblau als Indicator wie eine einbasische Säure (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 36). Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 497.

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 688. {Durch Erhitzen für sich .... entsteht viel Salol} (S. 887) (GRÄBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 323; ERNERT, D.R.P. 62276; *Frdl.* **III**, 834). Ueber die Einwirkung von Jod auf Salicylsäure in alkalischer Lösung vgl.: MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2321; BAYER & Co., D.R.P. 52828; *Frdl.* **II**, 508; CARSWELL, *B.* **27** Ref., 81. Wird von S_2Cl_2 bei 150° in ein Gemisch zweier „Dithiosalicylsäuren" umgewandelt (BAUM, D.R.P. 46413, *Frdl.* **II**, 140; v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 51710; *Frdl.* **II**, 141). Ueber die Einwirkung von S_2Cl_2, SCl_2, SClBr und SBr_2 auf Salicylsäure vgl. ferner: v. H. Nachf., D.R.P. 64347; *Frdl.* **III**, 840; B., D.R.P. 71425; *Frdl.* **III**, 841. Einwirkung von salpetriger Säure vgl.: BAYER & Co., D.R.P. 48491; *Frdl.* **II**, 221. Durch Erwärmen mit Phosphorpentoxyd auf ca. 90° entsteht „Salicylmetaphosphorsäure", welche beim Erwärmen mit Alkoholen oder Phenolen die Ester der Salicylsäure liefert (SCHULTZE, D.R.P. 75830, 85565; *Frdl.* **IV**, 154, 155); erhitzt man sie mit 2 Mol.-Gew. eines Phenols auf höhere Temperatur, so entstehen Farbstoffe („Salicyleïne" S. 887, 889) (SCH., D.R.P. 86319; *Frdl.* **IV**, 198). H_2O_2 färbt die Sodalösung der Salicylsäure intensiv roth (HEYL, *B.* **31**, 3035). Salicylsäure wird von Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung zu einem Product oxydirt, das beim Kochen mit Säuren Hydrochinoncarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1737) liefert (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 81297; *Frdl.* **IV**, 127). Die Violettfärbung der Salicylsäure mit Eisenchlorid ändert ihre Intensität mit der Natur des Lösungsmittels; in Wasser, Alkoholen, Pyridin tritt sie

stark auf, schwächer in Aceton, sehr schwach in Aether, garnicht in Benzol und Chloroform (J. TRAUBE, *B.* **31**, 1567); die Reaction wird schon durch sehr geringe Mengen Benzolsulfinsäure verdeckt (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 318). Beim Behandeln von Aethyläthersalicylsäure mit Natrium + Fuselöl resultiren Hexahydrobenzoësäure (S. 704) und wenig Pimelinsäure (Spl. Bd. I, S. 296) (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 264). Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221. Der Ester und das Amid der Salicylsäure werden durch Alkali weit leichter verseift, als die entsprechenden Derivate der Methyläther salicylsäure $CH_3.O.C_6H_4.CO_2H$ (E. FISCHER, *B.* **31**, 3274). Beim Behandeln der Salicylsäureester mit Benzoylchlorid + $AlCl_3$ entstehen 5-Benzoylsalicylsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 1887). Salicylsäure wird für Azofarbstoffe vielfach verwendet; vgl. z. B. NIETZKI, D.R.P. 44170; *Frdl.* **II**, 323; BAYER & Co., D.R.P. 31658; *Frdl.* **I**, 465; LEONHARDT & Co., D.R.P. 38735; *Frdl.* **I**, 510; CASSELLA & Co., D.R.P. 66351; *Frdl.* **III**, 677. Verwendung für Triphenylmethanfarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 75803; *Frdl.* **IV**, 197.

Während Salicylsäure (und auch Benzoësäure) in einer Concentration von 0,1 % Hefeentwickelung und Gährung in einer ungehopften Bierwürze unterdrückt, sind m- und p-Oxybenzoësäure unter denselben Bedingungen wirkungslos (WEHMER, *Ch. Z.* **21**, 73).

S. 1490, Z. 13 v. o. statt: „347" lies: „247".

S. 1490, Z. 18 v. u. hinter „Essigsäureanhydrid" schalte ein: „und darauf folgender Destillation".

*Salicylsaure Salze (*S. 1491—1492*) $*NH_4.C_7H_5O_3$. *B.* Aus Salicylsäure und wässerigem Ammoniak fällt in der Hitze das wasserfreie Salz aus (SABANEJEW, *Ж.* **31**, 380; *C.* **1899** II, 32). — Hydrazinsalz $N_2H_4.C_7H_6O_3$ (S.). — *Natriumsalz. 1 L. der gesättigten, wässerigen Lösung enthält bei 20,1° 4,15 Grammmoleküle (HOITSEMA, *Ph. Ch.* **27**, 315). — **Doppelsalz mit milchsaurem Natrium**: TÖLLNER, D.R.P. 84378; *Frdl.* **IV**, 1188. — **Aluminium-Ammonium-Salicylat**: v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 81819; *Frdl.* **IV**, 1190. — **Aluminium-Kalium-Salicylat**: ATHENSTÄDT, D.R.P. 78903; *Frdl.* **IV**, 1189.

Die im Hptw. Bd. II, S. 1491, Z. 4 v. u. aufgeführte Verbindung $*Hg.C_7H_4O_3$ von LAJOUX und GRANDVAL *ist nicht ein basisches Mercurisalicylat, sondern eine „Mercurisalicylsäure"; sie entsteht aus Mercurisalicylat durch Erhitzen und darauf folgendes Auskochen mit Wasser* (LINTNER, *Z. Ang.* **1900**, 707).

***Methylester** $C_8H_8O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (*S. 1492*). *V.* Hauptbestandtheil des Oeles von Viola tricolor (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** II, 879). Im Theeöl: SCH. & Co., Bericht vom April 1898, S. 53. Ueber das Vorkommen in Pflanzen vgl.: KREMERS, JAMER, *C.* **1898** I, 991. — Schmelzp.: 83° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp: 222,2° (i. D.). D^4_4: 1,1992. D^{15}_{15}: 1,189. D^{25}_{25}: 1,1817. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,26 bei 15,8° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238). $D^{20,5}$: 1,1843 (DELFFS, *J.* **1854**, 26). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 300. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in den siedenden Ester entsteht Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) und Salicylsäureamid (S. 891) (bezw. Polysalicylnitril, Hptw. Bd. II, S. 1501) (TINGLE, *Am.* **24**, 280; **25**, 144). Beim Kochen mit Anilin entsteht Methylanilin (S. 145) und Phenol (T., *Am.* **24**, 58). — $AlCl_2.O.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1184).

***Aethylester** $C_9H_{10}O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1492*). *B.* Beim Durchfliessenlassen einer alkoholischen Salicylsäurelösung durch auf 145—150° erhitzte β-Naphtalinsulfonsäure (S. 101) (KRAFFT, ROOS, D.R.P. 76574; *Frdl.* **IV**, 19). — Schmelzp.: 1,3° (corr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 158). Kp: 233° (i. D.). D^4_4: 1,147. D^{15}_{15}: 1,1372. D^{25}_{25}: 1,13. Magnetisches Drehungsvermögen: 15,36 bei 15° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; LÖWE, *W.* **66**, 398. Umsetzung der Natriumverbindung mit α-Bromfettsäureestern: BISCHOFF, *B.* **33**, 1398. Salicylsäureäthylester bleibt beim Kochen mit Anilin grösstentheils unverändert; in kleiner Menge entstehen Salicylsäureanilid (S. 892), Phenol und Aethylanilin (S. 153) (TINGLE, *Am.* **24**, 278). — $AlCl_2.O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (PERRIER).

S. 1492, Z. 32—33 v. o. streiche die Angabe: „Spec. Gew. . . . . (Delffs, J. 1854, 26)".

***Ester des Dichlorhydrins** $C_{10}H_{10}O_3Cl_2 = HO.C_6H_4.CO_2.C_3H_5Cl_2$ (*S. 1492*). *B.* {. . . . (FRITSCH, ...}; D.R.P. 58396; *Frdl.* **III**, 981).

***Isoamylester** $C_{12}H_{16}O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$ (*S. 1492*). *Darst.*: TINGLE, *Am.* **24**, 278. D^{15}: 1,065. Kp: 250° (LYONNET, *C.* **1901** I, 414).

Nitrophenyläthylenester $OH.C_6H_4.CO_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_4.NO_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1493.*

ω-Oxyphenacetinsalicylat $C_{17}H_{17}O_5N = HO.C_6H_4.CO_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus ω-Bromphenacetin (S. 401) und Natriumsalicylat bei 160—180° (HINSBERG, *A.* **305**,

285; D.R.P. 88950; *Frdl* **IV**, 1169). — Schmelzp.: 133°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser.

Acetolester $C_{10}H_{10}O_4 = HO.C_6H_4.CO_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Kochen von salicylsaurem Natrium mit Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) in Gegenwart von Alkohol (FRITSCH, D.R.P. 70054; *Frdl.* **III**, 839). — Wollige Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 71°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn, sehr wenig in heissem Wasser. Findet als Salacetol medicinische Verwendung.

Glycerindistearylsalicin $C_{46}H_{80}O_7 = HO.C_6H_4.CO_2.C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2$. *B.* Aus Salicylsäuredichlorhydrinester (S. 886) und Siberstearat (Hptw. Bd. I, S. 445) bei 125° (HUMNICKI, *C.* **1899** I, 369). — Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Petroleumäther.

***Glycerinbenzoyldisalicylin** $C_{24}H_{20}O_8 = C_6H_5.CO_2.CH(CH_2.O.CO.C_6H_4.OH)_2$ (*S. 1492*). *B.* {.... (FRITSCH, ...}; D.R.P. 58396; *Frdl.* **III**, 982).

***Glycerintrisalicylin** $C_{24}H_{20}O_9 = (HO.C_6H_4.CO_2)_3C_3H_5$ (*S. 1493*). *B.* {.... (FRITSCH, ...}; D.R.P. 58396; *Frdl.* **III**, 982).

***Salicylsäurephenylester (Salol)** $C_{13}H_{10}O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$ (*S. 1493*). {*B.* Durch Erhitzen von Phenol .... Salicylsäure .... $POCl_3$ .... (SEIFERT, ...)}; über Ersatz der Salicylsäure und des Phenols durch ihre Natriumsalze, des $POCl_3$ durch PCl_5, PCl_3 u. s. w. vgl.: NENCKI, v. HEYDEN, D.R.P. 38973, 43713; *Frdl.* **I**, 237; **II**, 134. {Durch Erhitzen von Salicylsäure .... (GRÄBE, EICHENGRÜN, ...}; ERNERT, D.R.P. 62276; *Frdl.* **III**, 834). Beim 10-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Polysalicylid (Hptw. Bd. II, S. 1499) mit 4 Thln. Phenol auf 210—220° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 73452; *Frdl.* **III**, 835). Durch Erhitzen von trockenem Phenolnatrium, bezw. einem Gemisch desselben mit salicylsaurem Natrium im Chlorkohlenoxyd-Strom (Spl. Bd. I, S. 219) (ECKENROTH, *B.* **20** Ref., 140; vgl. D.R.P. 39184; *Frdl.* **I**, 240). Aus der in Chloroform gelösten Salicylsäure mit Phenol (Ueberschuss ist zu vermeiden!) und P_2O_5 (BAKUNIN, *G.* **30** II, 358). Aus „Salicylmetaphosphorsäure" (S. 885) und Phenol bei 140—150° (SCHULTZE, D.R.P. 85565; *Frdl.* **IV**, 154). — Krystallisationsgeschwindigkeit: FRIEDLÄNDER, TAMMANN, *Ph. Ch.* **24**, 152; T., *Ph. Ch.* **29**, 51. Durch Chlorirung entstehen die Phenylester der Monochlor- und Dichlor-Salicylsäure (S. 894) (CURATOLO, *G.* **28** I, 154). Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht Salol-O-Tetrachlorphosphin (S. 891) oder, wenn die Reaction zu heftig verläuft, o-Chlorbenzoësäurephenylester (S. 763) (MICHAELIS, KERKHOF, *B.* **31**, 2172). Kalte, conc. Schwefelsäure giebt Salicylsäure und Phenolsulfonsäure; heisse Schwefelsäure bildet Sulfosalicylsäure (S. 901). Beim Erhitzen mit primären und secundären Aminen wird OC_6H_5 durch die basischen Radicale quantitativ ersetzt. Complicirtere Phenole verdrängen das Phenyl in der Hitze glatt; Salicylsäuremethylester reagirt aber nicht analog. Mit Salicylsäureamid (S. 891) entsteht Disalicylamid (S. 892) (COHN, *J. pr.* [2] **61**, 545). Verwendung für Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 59855; *Frdl.* **III**, 695.

Phenolsalicyleïn $C_{19}H_{16}O_4$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. Salicylmetaphosphorsäure (S. 885) (SCHULTZE, D.R.P. 86319; *Frdl.* **IV**, 200). — Rothbraun. Schmelzp.: 116—119°. Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Bleiessig einen rothen Niederschlag. Löst sich in H_2SO_4 tiefroth; in Alkalien löslich mit der Farbe des Phenolphtaleïns.

Salicylsäurechlorphenylester (vgl. S. 368—369) $C_{13}H_9O_3Cl = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4Cl$ (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 70519; *Frdl.* **III**, 833). — a) ***o-Chlorphenolester.*** Schmelzpunkt: 55°. — b) ***m-Chlorphenolester.*** Schmelzp.: 68°. — c) ***p-Chlorphenolester.*** Schmelzp.: 72°.

Dichlorphenylester (vgl. S. 370) $C_{13}H_8O_3Cl_2 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_3Cl_2$ (v. H. Nachf., D.R.P. 70519; *Frdl.* **III**, 833). — a) ***2,5-Dichlorphenolester.*** Schmelzp.: 104°. — b) ***2,6-Dichlorphenolester.*** Schmelzp.: 110°.

2,4,6-Trichlorphenylester (vgl. S. 370) $C_{13}H_7O_3Cl_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_2Cl_3$. Schmelzp.: 130° (v. H. Nachf., D.R.P. 70519; *Frdl.* **III**, 833).

Bromphenylester (vgl. S. 372) $C_{13}H_9O_3Br = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4Br$ (v. H. Nachf., D.R.P. 70519; *Frdl.* **III**, 833). — a) ***o-Bromphenolester.*** Schmelzp.: 88°. — b) ***p-Bromphenolester.*** Schmelzp.: 72°.

Dibromphenylester (vgl. Hptw. Bd. II, S. 673) $C_{13}H_8O_3Br_2 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_3Br_2$ (v. H. Nachf., D.R.P. 70519; *Frdl.* **III**, 833). — a) ***2,4-Dibromphenolester.*** Schmelzpunkt: 112°. — b) ***2,6-Dibromphenolester.*** Schmelzp.: 118°.

2,4,6-Tribromphenylester (vgl. S. 373) $C_{13}H_7O_3Br_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_2Br_3$. Schmelzp.: 133° (v. H. Nachf., D.R.P. 70519; *Frdl.* **III**, 833).

Jodphenylester (vgl. S. 374—375) $C_{13}H_9O_3J = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4J$ (v. H. Nachf., D.R.P. 70519; *Frdl.* **III**, 833). — a) ***o-Jodphenolester.*** Schmelzp.: 90°. — b) ***p-Jodphenolester.*** Schmelzp.: 97°.

Dijodphenylester $C_{13}H_8O_3J_2 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_3J_2$. Schmelzp.: 171° (v. H. Nachf., D.R.P. 70519; *Frdl.* **III**, 833).

2,4,6-Trijodphenylester (vgl. S. 375) $C_{13}H_7O_3J_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_2J_3$. Schmelzpunkt: 170° (v. H. Nachf., D.R.P. 70519; *Frdl.* **III**, 833).

p-Nitrophenylester (vgl. S. 378) $C_{13}H_9O_5N = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4.NO_2$. Schmelzpunkt: 148° (v. Nencki, v. H. Nachf., D.R.P. 43713; *Frdl.* **II**, 136).

p-Aminophenylester $C_{13}H_{11}O_3N = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von Salicylsäure-p-Nitrophenylester (s. u.) mit Zinn + Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol (Bayer & Co., D.R.P. 62533; *Frdl.* **III**, 836). — Tafeln aus Alkohol oder Benzol. Schmelzpunkt: 151—152°. — Chlorhydrat. Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser.

p-Acetaminophenylester („Salophen") $C_{15}H_{13}O_4N = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid oder -Chlorid auf in Eisessig gelösten Salicylsäure-p-Aminophenylester (s. o.) (B. & Co., D.R.P. 62533; *Frdl.* **III**, 836). Aus Salicylsäure und p-Acetylaminophenol (S. 401) bei Gegenwart von $POCl_3$, PCl_5 oder PCl_3 (B. & Co., D.R.P. 69289; *Frdl.* **III**, 836). Aus Salol (S. 887) und p-Acetylaminophenol bei 200—210° (Cohn, *J. pr.* [2] **61**, 550). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 187° (B. & Co.); 185° (C.). Schwer löslich in heissem Wasser. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft blau. $FeCl_3$ färbt violett.

p-ω-Chloracetaminophenylester $C_{15}H_{12}O_4NCl = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4.NH.CO.CH_2Cl$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 265 Thln. salzsaurem Salicylsäure-p-Aminophenylester (s. o.) mit 100 Thln. Chloracetamid (Spl. Bd. I, S. 701) auf 150—160° (B. & Co., D.R.P. 84654; *Frdl.* **IV**, 1158). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

p-Lactylaminophenylester $C_{16}H_{15}O_5N = HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen von Salicylsäure-p-Aminophenylester (s. o.) mit Milchsäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 554) auf 150° (B. & Co., D.R.P. 82635; *Frdl.* **IV**, 1160). Aus salzsaurem Salicylsäure-p-Aminophenylester und Lactamid (Hptw. Bd. I, S. 1342) bei 160° bis 170° (B. & Co.). — Blättchen aus Sprit. Schmelzp.: 268°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

* **Salicylsäurekresylester** $C_{14}H_{12}O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1493*). { . . . . . . (Nencki, ... }; vgl. D.R.P. 46756; *Frdl.* **II**, 137).

Xylenolester $C_{15}H_{14}O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_3(CH_3)_2$ (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 70487; *Frdl.* **III**, 832). a) ***o-Xylenolester.*** Schmelzp.: 36°. — b) ***m-Xylenolester.*** Schmelzpunkt: 41°. — c) ***p-Xylenolester.*** Schmelzp.: 37°.

Thymolester (vgl. S. 463) $C_{17}H_{18}O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$. Flüssig (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 43713; *Frdl.* **II**, 136).

Tertiärbutylphenolester (vgl. S. 458) $C_{17}H_{18}O_3 = HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.C_4H_9$. Schmelzp.: 66—68° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 68111; *Frdl.* **III**, 831).

Tertiäramylphenolester (vgl. S. 466) $C_{18}H_{20}O_3 = HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.C_5H_{11}$. Schmelzp.: 76—78° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 68111; *Frdl.* **III**, 831).

Salicylsäurethiophenolester (vgl. S. 467) $C_{13}H_{10}O_2S = HO.C_6H_4.CO.S.C_6H_5$. Schmelzp.: 52° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 46756; *Frdl.* **II**, 138).

o-Thiokresolester (vgl. S. 481) $C_{14}H_{12}O_2S = HO.C_6H_4.CO.S.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 36° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 68111; *Frdl.* **III**, 831).

Salicylsäure-α-Naphtolester $C_{17}H_{12}O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_{10}H_7$. *B.* Aus Salicylsäure, α-Naphtol (S. 502) und $POCl_3$ (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 38973, 43713; *Frdl.* **I**, 238; **II**, 136). — Schmelzp.: 83°.

β-Naphtolester (Betol) $C_{17}H_{12}O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_{10}H_7$. *B.* Analog der α-Verbindung (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 38973, 43713; *Frdl.* **I**, 238—239; **II**, 136). Aus Salol (S. 887) und β-Naphtol (S. 519) bei 180—200° (Cohn, *J. pr.* [2] **61**, 550). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 95° (C.); 93° (Tammann, *Ph. Ch.* **29**, 51). Krystallisationsgeschwindigkeit, Schmelzwärme, specifische Wärme: T.

p-Benzylphenolester (vgl. S. 539) $C_{20}H_{16}O_3 = HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 102° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 68111; *Frdl.* **III**, 831).

Salicylsäureguajacolester (vgl. S. 546) $C_{14}H_{12}O_4 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4(O.CH_3)$. Schmelzp.: 65° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 46756; *Frdl.* **II**, 138).

Salicylsäureguätholester (vgl. S. 547) $C_{15}H_{14}O_4 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. Farblose Krystalle. Schmelzp.: 40—41°. Löslich in Alkohol und Aether (Merck, *C.* **1899** I, 706).

Resorcinmonosalicylat (vgl. S. 564) $C_{13}H_{10}O_4 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4.OH$. Schmelzpunkt: 141° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 43713; *Frdl.* **II**, 136); 137° (C., *J. pr.* [2] **61**, 551). Färbt sich mit $FeCl_3$ in Alkohol violett, dann braun.

Resorcinmonomethyläthersalicylat (vgl. S. 565) $C_{14}H_{12}O_4 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4.O.CH_3$. Pyramiden. Schmelzp.: 68° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 46756; *Frdl.* **II**, 138).

* **Resorcindisalicylat** $C_{20}H_{14}O_6 = (HO.C_6H_4.CO_2)_2C_6H_4$ (*S. 1493, Z. 16 v. u.*). *B.* Bei Einwirkung von $POCl_3$ auf das auf 120° erhitzte Gemisch von 1 Mol.-Gew. Resorcin (S. 564) mit 2 Mol.-Gew. Salicylsäure (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 38973, 43713; *Frdl.* **I**, 238; **II**, 135). — Schmelzp.: 111°.

Resorcinsalicyleïn $C_{19}H_{14}O_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Resorcin (S. 564) und 1 Mol.-Gew. Salicylmetaphosphorsäure (S. 885) (Schultze, D.R.P. 86319; *Frdl.* **IV**, 200). — Schmelzpunkt: 209°. Rothgelbe Stäbchen aus verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Alkohol; mit Bleiessig rother Niederschlag. Lösung in H_2SO_4 tiefroth, in Alkalien rothgelb.

Hydrochinonmonosalicylat $C_{13}H_{10}O_4 = HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Salol (S. 887) durch überschüssiges Hydrochinon (S. 571) bei 210—250° (C., *J. pr.* [2] **61**, 552; D.R.P. 111656; *C.* **1900** II, 612). — Blättchen aus Essigsäure. Schmelzp.: 96—98°. Mit Aceton zerfliesslich, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich. $FeCl_3$ färbt rothbraun.

* **Hydrochinondisalicylat** $C_{20}H_{14}O_6 = (HO.C_6H_4.CO_2)_2C_6H_4$ (*S. 1493, Z. 13 v. u.*). *B.* Aus Hydrochinon (S. 571) durch überschüssiges Salol (S. 887) bei 210—250° (C., *J. pr.* [2] **61**, 552; D.R.P. 111656; *C.* **1900** II, 612). — Blätter aus Eisessig. Schmelzp.: 150—151°. $FeCl_3$ färbt rothbraun.

Salicylsäureeugenolester $C_{17}H_{16}O_4 = HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_3(O.CH_3).C_3H_5$. *B.* Aus Salol (S. 887) durch Eugenol (S. 587) bei 190—200° (C., *J. pr.* [2] **61**, 550; D.R.P. 111656; *C.* **1900** II, 612). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 73°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. H_2SO_4 färbt rosenroth, $FeCl_3$ weinroth.

α,β-**Naphtohydrochinondisalicylat** (vgl. S. 593) $C_{24}H_{16}O_6 = (HO.C_6H_4.CO_2)_2C_{10}H_6$. Schmelzp.: 137° (v. Nencki, v. Heyden Nachf., D.R.P. 43713; *Frdl.* **II**, 136).

Pyrogallolsalicylat (vgl. S. 611) $C_{13}H_{10}O_5 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_3(OH)_2$. Schmelzpunkt: 41° (v. N., v. H. Nachf, D.R.P. 43713; *Frdl.* **II**, 136).

Pyrogallolsalicyleïn $C_{38}H_{30}O_{15} + 3H_2O$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Pyrogallol (S. 611) und 1 Mol.-Gew. Salicylmetaphosphorsäure (S. 885) (Schultze, D.R.P. 86319; *Frdl.* **IV**, 200). — Rothviolette Blättchen. Schmelzp.: 102°; wasserfrei 145°. Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit $BaCl_2$ und Bleiacetat indigoblaue Niederschläge. Lösung in H_2SO_4 tiefroth, in Alkalien violett.

* **Methyläthersalicylsäure, o-Methoxybenzoësäure** $C_8H_8O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1493—1494*). *B.* Man destillirt das Natriumsalz des Salicylsäuremethylesters (S. 886) mit methylschwefelsaurem Natrium (Hptw. Bd. I, S. 331) und verseift den erhaltenen Ester (Gräbe, Ullmann, *B.* **29**, 825). Durch Oxydation von o-Kresolmethyläther (S. 422) mit $KMnO_4$ (Bromwell, *Am.* **19**, 577). Der Methylester entsteht beim Behandeln von Salicylsäure mit Methyljodid und Ag_2O in Benzollösung (Lander, *Soc.* **77**, 745); ferner durch Zersetzung von o-Diazobenzoësäuresalzen (Hptw. Bd. IV, S. 1552) mit Methylalkohol (Weida, *Am.* **19**, 552).

* **Methylester** $C_9H_{10}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (*S. 1494*). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 311.

* **Aethylester** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1494*). Kp: 261,5° (i. D.). $D^4{}_4$: 1,1256. $D^{15}{}_{15}$: 1,1162. $D^{25}{}_{25}$: 1,1092. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,14 bei 18,6° (Perkin, *Soc.* **69**, 1238).

Das im Hptw. Bd. II, S. 25 v. o. aufgeführte **Amid** $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH_2$ *ist auch S. 1499 Z. 25 v. o. behandelt und ist hier zu streichen; vgl. Spl. Bd. II, S. 891 (o-Methoxybenzamid).*

* **Aethyläthersalicylsäureäthylester** $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1494*). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude: *Ph. Ch.* **23**, 311.

* **Phenyläthersalicylsäure** $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5.O.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1495*). Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entstehen Phenol, Diphenyläther und Xanthon (Jeiteles, *M.* **17**, 66).

Pikrylsalicylsäuremethylester $C_{14}H_9O_9N_3 = (NO_2)_3C_6H_2.O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Salicylsäuremethylesters (S. 886) und Pikrylchlorid (Purgotti, *G.* **26** II, 556; *C.* **1897** I, 411). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: ca. 139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in kaltem Benzol und in kaltem Toluol, leicht in Aether.

* Verbindungen von Salicylsäure mit Säuren (*S. 1496—1498*).

Chlorameisensäuresalolester $C_{14}H_9O_4Cl = Cl.CO.O.C_6H_4.CO.O.C_6H_5$. *B.* Man lässt Phosgen in Gegenwart von Dimethylanilin oder Chinolin auf Salol (S. 887) einwirken (Bayer & Co., D.R.P. 118537; *C.* **1901** I, 651). — Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Benzol und Aether.

* **Essigsalicylsäure, Acetsalicylsäure, o-Acetoxybenzoësäure** („Aspirin") $C_9H_8O_4 = CH_3.CO.O.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1496*). Erstarrungspunkt: 118—118½°. Schmelzp.: 132° unter Zersetzung (Erdmann, *B.* **32**, 3572); 135° (Wohlgemuth, *C.* **1899** I, 1294). Löslich in ca. 100 Thln. Wasser von 37°.

Methylester $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3.CO.O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 49° (E., *B.* **32**, 3572).

***Phenylester** $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3.CO.O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$ (*S. 1496*). Schmelzp.: 98° (E.).

Carbonyl-Bis-Salicylsäuremethylester $C_{17}H_{14}O_7 = CO(O.C_6H_4.CO_2.CH_3)_2$. Schmelzpunkt: 109° (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 58129; *Frdl.* **III**, 851).

o-Carboxymethylbenzoësäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.CO.O.C_6H_4.CO_2H$. **Methylester** $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3.O.CO.O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Kp: 275—278° (v. H. Nachf., D.R.P. 60716; *Frdl.* **III**, 853).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3.O.CO.O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 282—283° (v. H. Nachf., D.R.P. 60716; *Frdl.* **III**, 853).

o-Carboxäthylbenzoësäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.CO_2H$. **Methylester** $C_{11}H_{12}O_5 = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.O.CO_2.CH_3$. Flüssig. Kp: 285—290° (v. H. Nachf.).

Aethylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_2H_5.O.CO.O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Kp: 298—303° (v. H. Nachf., D.R.P. 60716; *Frdl.* **III**, 853).

o-Oxybenzoylglykolsäureamid, Glykolsalicylsäure-Amid $C_9H_9O_4N = HO.C_6H_4.CO.O.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Kaliumsalicylat und Chloracetamid durch Erhitzen mit Alkohol am Rückflusskühler (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 108549; *C.* **1900 I**, 1178). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 142—144°. In Wasser in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich. Löst sich in Sodalösung ohne Entwickelung von Kohlensäure.

***„Salicyloxyessigsäure", o-Carboxyphenyläthergiykolsäure, Phenoxyessig-o-Carbonsäure** $C_9H_8O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1497, Z. 1 v. o.*). *B.* Aus ihrem Esoanilid (S. 892) durch Kochen mit Aetzalkalien (HOFMANN Nachf., D.R.P. 110370; *C.* **1900** II, 461). Durch Einwirkung von Chloressigsäure auf die Natriumsalze des Salicylsäureamids (S. 891) oder Salicylsäurenitrils (S. 893) und Verseifen des entstandenen Salicylessigsäureamids, bezw. der o-Cyanphenoxyessigsäure mit Natronlauge (LIMPACH, D.R.P. 93110; *Frdl.* **IV**, 1190). — Der Diäthylester geht bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf seine Benzollösung in Ketocumarancarbonsäureester über (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 1867).

Exo-Monophenetidid $C_{17}H_{17}O_5N = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der Säure mit p-Phenetidin auf ca. 120° (RIEDEL, D.R.P. 98707; *C.* **1898** II, 952). — Nadeln. Schmelzp.: 182°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leichter in heissem Alkohol. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich.

***Diamid** $C_9H_{10}O_3N_2 = NH_2.CO.CH_2.O.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1497*). *B.* Aus Salicylsäureamid-Kalium (S. 891) und Chloracetamid (Act.-Ges. f. A., D.R.P. 108342; *C.* **1900** I, 1177). — Nadeln. Schmelzp.: 208—210°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

α-Phenoxypropion-o-Carbonsäure $C_{10}H_{10}O_5 = HO.CO.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1402). — Prismen aus Alkohol und Wasser. Schmelzp.: 134—139°. Schwer löslich in Benzol, kaltem Wasser und Chloroform, löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_5 = C_{10}H_8O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Salicylsäureester (S. 886) und α-Brompropionsäureester bei 160° (B., *B.* **33**, 1401). — Oel. Kp_{65}: 214—215°.

α-Phenoxybutter-o-Carbonsäure $C_{11}H_{12}O_5 = HO.CO.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO_2H$. Blätter aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 130° (B., *B.* **33**, 1402).

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_5 = C_{11}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{17}: 199—201° (B., *B.* **33**, 1402).

α-Phenoxyisobutter-o-Carbonsäure $C_{11}H_{12}O_5 = HO.OC.C_6H_4.O.C(CH_3)_2.CO_2H$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 108—109° (B., *B.* **33**, 1403).

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_5 = C_{11}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_6: 170—175°. Kp_{21}: 193° (B.).

α-Phenoxyisovalerian-o-Carbonsäure $C_{12}H_{14}O_5 = CO_2H.C_6H_4.O.CH(C_3H_7).CO_2H$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 129—130° (B., *B.* **33**, 1404).

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_5 = C_{12}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. Hellgelbes Oel. Kp_4: 185—190° (B.).

Benzolsulfonylsalicylsäure $C_{13}H_{10}O_5S = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von $C_6H_5SO_2Cl$ auf Salicylsäure in alkalischer Lösung (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543). — Schmelzp.: 128—130°.

Methylester $C_{14}H_{12}O_5S = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 41—42° (G.).

Phenylester $C_{19}H_{14}O_5S = C_6H_5.SO_2.O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 80—82° (G.).

***Benzoësäuresalicylsäureäthylester, o-Benzoyloxybenzoësäureäthylester** $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1497*). *B.* Entstand einmal neben 5-Benzoylsalicylsäureäthylester beim Erwärmen von Aethyläthersalicylsäureäthylester (S. 889) mit Benzoylchlorid, $AlCl_3 + CS_2$ (LIMPRICHT, *A.* **290**, 169). — Tafeln.

Salol-O-Phosphinsäure $C_{13}H_{11}O_6P = C_6H_5.O.OC.C_6H_4.O.PO(OH)_2$. *B.* Beim 24-stdg. Erwärmen des Hydrats (S. 891) auf 60° (MICHAELIS, KERKHOF, *B.* **31**, 2174). — Krystalle. Schmelzp.: 88°. Wird von siedendem Wasser oder 3%iger Salzsäure in Salol (S. 887) und Phosphorsäure zerlegt. Bei der Einwirkung von Alkali tritt in der Kälte Verseifung zu

der leicht zersetzlichen Salicyl-O-Phosphinsäure $HO.OC.C_6H_4.O.PO(OH)_2$ und Phenol, beim Erwärmen Spaltung in Salicylsäure, Phosphorsäure und Phenol ein. — $Pb.C_{13}H_9O_6P$. Blättchen. — $Ag_2.C_{13}H_9O_6P$. Krystallinischer Niederschlag. — Anilinsalz $C_{13}H_{11}O_6P.C_6H_7N$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. — Phenylhydrazinsalz $C_{13}H_{11}O_6P.C_6H_8N_2$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 141°.

Salol-O-Phosphinsäurehydrat $C_{13}H_{11}O_6P + H_2O = C_6H_5O.OC.C_6H_4.O.P(OH)_4$. *B.* Durch vorsichtiges Zufügen von Wasser zur Benzollösung des Salol-O-Oxychlorphosphins (s. u.) (M., K., *B.* **31**, 2174). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich. Giebt beim Erhitzen auf 60° sowie bei längerem Stehen über conc. Schwefelsäure 1 Mol.-Gew. H_2O ab. — $Ag_4.C_{13}H_9O_7P$. Weisser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Salol-O-Phosphinsäurediäthylester $C_{17}H_{19}O_6P = C_6H_5O.OC.C_6H_4.O.PO(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Digeriren von Salol-O-Oxychlorphosphin (s. u.) mit Natriumäthylat in Benzol (M., K., *B.* **31**, 2177). — Oel. Kp_{13}: 105—115°.

Diphenylester $C_{25}H_{19}O_6P = C_6H_5O.OC.C_6H_4.O.PO(O.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Salol-O-Oxychlorphosphin (s. u.) in siedendem Benzol (M., K., *B.* **31**, 2177). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 76—77°. Unzersetzt flüchtig.

Salol-O-Oxychlorphosphin $C_{13}H_9O_4Cl_2P = C_6H_5O.OC.C_6H_4.O.POCl_2$. *B.* Durch 5-stdg. Einwirkung von SO_2 auf Salol-O-Tetrachlorphosphin (s. u.) bei 130—135° (M., K., *B.* **31**, 2173). — Krystalle. Schmelzp.: 70—71°. Kp_{13}: 125—135° unter theilweiser Zersetzung. Beim Zufügen von Wasser zur Benzollösung entsteht Salol-O-Phosphinsäure (S. 890) bezw. deren Hydrat (s. o.), während bei der Einwirkung von siedendem Wasser oder verdünnter Salzsäure Spaltung in Salol (S. 887) und Phosphorsäure eintritt.

Salol-O-Tetrachlorphosphin $C_{13}H_9O_3Cl_4P = C_6H_5O.OC.C_6H_4.O.PCl_4$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Salol (S. 887) (M., K., *B.* **31**, 2172). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 44°. Klar löslich in Wasser oder Alkali. Sehr beständig. Liefert beim Erhitzen auf 180—200° o-Chlorbenzoësäurephenylester (S. 763). Durch Einwirkung von SO_2 bei 130—135° entsteht Salol-O-Oxychlorphosphin (s. o.).

Oxyphosphazoverbindung der Salol-O-Phosphinsäure $C_{19}H_{14}O_4NP = C_6H_5O.OC.C_6H_4.O.PO:N.C_6H_5$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von Salol-O-Oxychlorphosphin (s. o.) mit salzsaurem Anilin und etwas Xylol auf 180° (M., K., *B.* **31**, 2178). — Krystallinische Masse aus Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 152°. Unzersetzt flüchtig.

Salol-O-Phosphinsäuredianilid $C_{25}H_{21}O_4N_2P = C_6H_5O.OC.C_6H_4.O.PO(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von 4 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. Salol-O-Oxychlorphosphin (s. o.) (M., K., *B.* **31**, 2177). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und $CHCl_3$.

Salol-O-Phosphinsäuredi-p-toluid $C_{27}H_{25}O_4N_2P = C_6H_5O.OC.C_6H_4.O.PO(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus Salol-O-Oxychlorphosphin (s. o.) und p-Toluidin (S. 262) in ätherischer Lösung (M., K., *B.* **31**, 2178). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 146°.

*Salicylsäureanhydride (*S. 1498—1499*).

e) ***Tetrasalicylid** $(C_7H_4O_2)_4$ (*S. 1498—1499*). *B.* {. . . . . (Anschütz, ...}; vgl. D.R.P. 68960, 69708; *Frdl.* **III**, 822, 824).

Gaultheriasalol (Methylester einer Salicylsalicylsäure) $C_{15}H_{12}O_5 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Bei Einwirkung von $POCl_3$ auf ein Gemisch von salicylsaurem Natrium und Salicylsäuremethylester (S. 886) in Gegenwart von Benzol (v. Nencki, v. Heyden Nachf., D.R.P. 43713; *Frdl.* **II**, 135). — Schmelzp.: 86°.

***Salicylsäureamid** $C_7H_7O_2N = HO.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1499*). *Darst.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Salicylsäuremethylester (S. 886) mit 2 Thln. 36%igem Ammoniak und 1½ Thl. Methylalkohol auf 100° im Rohre (Mac Coy, *Am.* **21**, 116). — Schmelzp.: 139,9° (corr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290). Durch Einwirkung von alkalischer Bromlösung entsteht 4,6-Dibrom-Carbonyl-2-aminophenol (S. 418) (van Dam, *R.* **18**, 410). Verseifungsgeschwindigkeit: Reid, *Am.* **24**, 409, 413.

***Methyläther, o-Methoxybenzamid** $C_8H_9O_2N = CH_3.O.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1499*). *B.* Aus dem Chlorid der Methyläthersalicylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1494) und Ammoniumcarbonat (Pinnow, Müller, *B.* **28**, 158). Bei 5—6-stdg. Kochen von 10 g o-Nitrobenzonitril (S. 771) mit 10 g Aetznatron, gelöst in 100 g Holzgeist (P., M.). — Schmelzp.: 129° (corr.) (R., R., *Am.* **21**, 290). Verseifungsgeschwindigkeit: Reid, *Am.* **24**, 410.

***Aethyläther** $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5.O.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1499*). Schmelzp.: 132,1° (corr.) (R., R., *Am.* **24**, 290). Verseifungsgeschwindigkeit: Reid, *Am.* **24**, 411.

Phenyläther, o-Phenoxybenzamid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5.O.C_6H_4.CO.NH_2$. Schmelzp.: 130° (corr.). Verseifungsgeschwindigkeit: Reid, *Am.* **24**, 399, 416.

***Disalicylamid** $C_{14}H_{11}O_4N$ = $(HO.C_6H_4.CO)_2NH$ (*S. 1499*). *B.* Aus Salol (S. 887) und Salicylsäureamid (S. 891) bei 215—220° (COHN, *J. pr.* [2] **61**, 552). — Schmelzp.: 200° bis 203°. Natronlauge färbt hochgelb und spaltet beim Kochen.
Vgl. auch Solicylsalicylamid S. 893.

***Salicylsäureanilid** $C_{13}H_{11}O_2N$ = $HO.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 1499—1500*). *Darst.* Durch 1/2-stdg. Kochen von 10 Thln. Salol (S. 887) mit 6 Thln. Anilin (C., *J. pr.* [2] **61**, 547). — Beim Erhitzen entstehen Acridon(?) (Hptw. Bd. IV, S. 406) und Diphenylamin (S. 155). Einwirkung von Dimethylanilin und $POCl_3$: NÖLTING, *B.* **30**, 2589.

Methyläther, o-Methoxybenzanilid $C_{14}H_{13}O_2N$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 540.

Salicylsäurediphenylamid $C_{19}H_{15}O_2N$ = $HO.C_6H_4.CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Salol (S. 887) durch Diphenylamin (S. 155) (COHN, *J. pr.* [2] **61**, 548). — Prismen. Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in Alkohol. Nitrithaltige Schwefelsäure färbt erst in der Hitze violett.

Salicylsäure-o-Toluid $C_{14}H_{13}O_2N$ = $HO.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144° (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1191). Beim Erhitzen entsteht 4-Methylacridon (Hptw. Bd. IV,. S 415).

***p-Toluid** $C_{14}H_{13}O_2N$ = $HO.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1500*). Beim Erhitzen entsteht 2-Methylacridon (Hptw. Bd. IV, S. 415)

N-Salicyl-p-Aminophenol $C_{13}H_{11}O_3N$ = $HO.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus 5 Thln. Salol (S. 887) und 2,5 Thln. p-Aminophenol (S. 397) (C., *J. pr.* [2] **61**, 551). — Nadeln aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 168—169°. Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft blau.

Salicyl-p-Anisidid $C_{14}H_{13}O_3N$ = $HO.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Salol (S. 887) durch Anisidin (S. 397) (C., *J. pr.* [2] **61**, 547). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 159—160°. Schwer löslich in Alkohol.

Salicyl-p-Phenetidid (vgl. S. 397) $C_{15}H_{15}O_3N$ = $OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 140° (C., *J. pr.* [2] **61**, 547); 142—143° (BOLEZZI, *G.* **28** II, 198). Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser.

N,O-Disalicyl-p-Aminophenol $C_{20}H_{15}O_5N$ = $HO.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.O.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Aus 1,3 Thln. p-Aminophenol (S. 397) und 5 Thln. Salol (S. 887) bei 200° (C., *J. pr.* [2] **61**, 551). — Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Alkohol.

Salicenylderivat des 3-Anilino-4-Aminoanisols $C_{20}H_{16}O_2N_2$ = $HO.C_6H_4.C{<}{N \atop N(C_6H_5)}{>}C_6H_3.O.CH_3$. *B.* Beim Kochen von o-Oxybenzyliden-3-Phenylamino-4-Aminophenolmethyläther (Spl. zu Bd. III, S. 73) mit frisch gefälltem, überschüssigem HgO + Alkohol (JACOBSON, JÄNICKE, F. MEYER, *B.* **29**, 2682). — Tafeln. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer in Aether.

o-Oxybenzenylaminothiophenol *s. Hptw. Bd. II, S. 1493.*

Aethylschwefelsäurederivat des Salicylsäureamids $C_9H_{11}O_5NS$ = $C_2H_5.O.SO_2.O.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Aethylschwefelsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 332) und Salicylamid (BAYER & Co., D.R.P. 75456; *Frdl.* **IV**, 1113). — Krystalle aus Sprit. Schmelzp.: 130°.

Acetsalicylsäure-p-Phenetidid $C_{17}H_{17}O_4N$ = $CH_3.CO.O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Salicylphenetidid (s. o.) und Essigsäureanhydrid (BOLEZZI, *G.* **28** II, 200). — Nädelchen. Schmelzp.: 132°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig.

Diamid der Phenoxyessig-o-Carbonsäure *s. S. 890.*

Glykolsäurederivat des Salicylanilids, Esoanilid der Phenoxyessig-o-Carbonsäure $C_{15}H_{13}O_4N$ = $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Salicylsäureanilid (s. o.) und chloressigsauren Salzen (Spl. Bd. I, S. 167) (COHN, *J. pr.* [2] **60**, 404; HOFMANN Nachf., D.R.P. 110370; *C.* **1900** II, 461). — Nädelchen. Schmelzp.: 159°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol.

Glykolsäurederivat des Salicyl-p-Anisidids $C_{16}H_{15}O_5N$ = $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Salicylanisidid (s. o.) und Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) (C., *J. pr.* [2] **60**, 406). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: gegen 174°.

Glykolsäurederivat des Salicyl-p-Phenetidids $C_{17}H_{17}O_5N$ = $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Salicylphenetidid (s. o.) und Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) durch Natronlauge von 20% auf dem Wasserbad (C., *J. pr.* [2] **60**, 405). — Rhombische Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 175—178°. Schwer löslich in Alkohol. Wird durch längeres Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt. — **Natriumsalz.** Nädelchen aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmeckt bitter.

Benzoësalicylsäure-p-Phenetidid $C_{22}H_{19}O_4N$ = $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Salicylphenetidid (s. o.) und Benzoësäureanhydrid (S. 725) (Bo., *G.* **28** II, 201). — Nädelchen. Schmelzp.: 136—137°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig.

Salicylsalicylamid $C_{14}H_{11}O_4N = HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Salicylsäureamid (S. 891) und Salol (S. 887) (C., D.R.P. 111656; *C.* **1900** II, 612). — Aus Alkohol hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 203°. Färbt sich beim Uebergiessen mit Natronlauge tiefgelb und zerfällt beim Erhitzen mit Alkali in Salicylsäure und Ammoniak. *Vielleicht identisch mit Disalicylamid* (*S. 892*).

* **Salicylsäurenitril, o-Cyanphenol** $C_7H_5ON = HO.C_6H_4.CN$ (*S. 1501*). *B.* Beim Stehen eines, mit HCl gesättigten Gemisches aus Benzoylsalicylaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 77 sub a) und Aether (MINNUNNI, VASELLO, *G.* **26** I, 462). — Ueber Constitution und kryoskopisches Verhalten vgl.: AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3037; A., *Ph. Ch.* **30**, 300). — NH_4-Salz. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 139—141° unter Entwickelung von NH_3. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. — $Ag.C_7H_4ON$. Weisser Niederschlag. Färbt sich am Licht etwas dunkel.

S. 1501, Z. 24 v. o. statt: „3389" lies: „3289".

***Methyläther, o-Methoxybenzonitril** $C_8H_7ON = CH_3.O.C_6H_4.CN$ (*S. 1501, Z. 21 v. o.*). *B.* Aus o-Nitrobenzonitril (S. 771) durch Erhitzen mit $NaOCH_3$ in Methylalkohol (RINGER, *R.* **18**, 330). — Schmelzp.: +24,5°. Die geschmolzene Substanz bleibt beim Abkühlen bis — 20° flüssig. Kp_{18}: 140°. Kp_{762}: 260°. Specifisches Gewicht der festen Substanz: 1,237 bei 15°. D^{15}_{15} der flüssigen Substanz: 1,095. Giebt beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure Salicylsäure.

***Aethyläther** $C_9H_9ON = C_2H_5.O.C_6H_4.CN$ (*S. 1501*). *B.* Aus o-Nitrobenzonitril (S. 771) durch Erhitzen mit $NaOC_2H_5$ in Alkohol (R., *R.* **18**, 332). — Schmelzp.: +5°. D^{15}: 1,065. Kp_{29}: 153,5°. Kp_{766}: 263,5°. Giebt erst beim Kochen mit 70%iger Schwefelsäure Salicylsäure.

Benzyläther $C_{14}H_{11}ON = C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.CN$. *B.* Durch Erwärmen von o-Cyanphenolsilber mit Benzyljodid (S. 37) in Benzol oder von o-Cyanphenolnatrium mit Benzylchlorid (S. 26) in Alkohol (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3040). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzyläthersalicylaldehyd-Oxim (Spl. zu Bd. III, S. 76) (A., W.). — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 71—72°. Leicht löslich. Kryoskopisches Verhalten: A., W., *B.* **31**, 3045.

* **Benzoësalicylsäurenitril** $C_{14}H_9O_2N = C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CN$ (*S. 1501*). *B.* Aus o-Cyanphenolsilber und Benzoylchlorid in Aether (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3041).

Der Artikel „Salicylsäurenitril (o-Cyanphenol)" S. 1501, Z. 16—14 v. u., ist zu streichen; vgl. Tiemann, B. ***20****, 3083.*

S. 1501, Z. 3 v. u. statt: „1237" lies: „1273".

S. 1502, Z. 30 v. o. statt: „Salicylamidoximdiäthyläther" lies: „Salicenylamidoximdiäthyläther".

Salicylsäurehydrazid, o-Oxybenzhydrazid $C_7H_8O_2N_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Salicylsäuremethylester (S. 886) mit 1,5 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 239). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. Mit salpetriger Säure oder Diazobenzolsulfat entsteht o-Oxybenzazid (s. u.).

o-Oxybenzazid $C_7H_5O_2N_3 = OH.C_6H_4.CO.N_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. o-Oxybenzhydrazid, gelöst in eiskalter, verdünnter Salpetersäure, und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ oder auch mit Diazobenzolsulfat (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 240). — Platten aus Aether. Schmelzp.: 27°. Riecht äusserst heftig. Zerfällt mit Wasser in CO_2, Stickstoff und Di-o-oxy-Carbanilid (S. 391).

*Substitutionsproducte der Salicylsäure (*S. 1503—1514*).

* **Chlorsalicylsäure** $C_7H_5O_3Cl = (HO)^2C_6H_3Cl(CO_2H)^1$ (*S. 1503—1504*). a) ****3-Chlorsalicylsäure*** (*S. 1503*). Chlorid $C_7H_4O_2Cl_2 = (HO)^2C_6H_3Cl^3(COCl)^1$. Schmelzp.: 62° bis 63° (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222).

c) * ***5-Chlorsalicylsäure*** (*S. 1503—1504*). *B.* Aus der Methyläthersäure (S. 894) und conc. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 212). Bildet sich neben Glykose durch Spaltung von Zuckerchlorsalicylsäure, welche durch Oxydation von Chlorsalicin (Hptw. Bd. III, S. 609) mit $KMnO_4$ entsteht (VAN WAWEREN, *Ar.* **235**, 567). Der Aethylester entsteht durch Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Salicylsäureäthylester (S. 886) (MAZZARA, *G.* **29** I, 343). — Schmelzp.: 172° (v. W.). *Giebt mit* PCl_5 *die Verbindung* $C_7H_3O_3Cl_4P$ (S. 894) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 89596; *Frdl.* **IV**, 156).

***Aethylester** $C_9H_9O_3Cl = HO.C_6H_3Cl.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1504*). Schmelzp.: 25° (M.).

Phenylester, Chlorsalol $C_{13}H_9O_3Cl = HO.C_6H_3Cl.CO_2.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Salol (S. 887) in alkoholischer Lösung (CURATOLO, *G.* **28** I, 154). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 81—83°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 und Eisessig. Wird durch Alkali zu 5-Chlorsalicylsäure und Phenol verseift.

Methyläthersäure, 5-Chlor-2-Methoxybenzoësäure $C_8H_7O_3Cl = (CH_3O)^2C_6H_3Cl^5(CO_2H)^1$. *B.* Aus 5-Chlorkresol(2)-Methyläther (S. 424) durch $KMnO_4$ (P., COND., *G.* **28** I, 211). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 81—82°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

Aethyläthersäure, 5-Chlor-2-Aethoxybenzoësäure $C_9H_9O_3Cl = (C_2H_5O)^2C_6H_3Cl^5(CO_2H)^1$. *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) (MAZZ., *G.* **29** I, 344). — Blättchen. Schmelzp.: 118°.

Aethylester $C_{11}H_{13}O_3Cl = C_2H_5O.C_6H_3Cl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 5-Chlorsalicylsäureäthylester (S. 893) durch Aethylirung (M., *G.* **29** I, 344). — Krystallinische, niedrig schmelzende Masse. Kp_{55}: 226°.

* **5-Chlorsalicylamid** $C_7H_6O_2NCl = HO.C_6H_3Cl.CO.NH_2$ (*S. 1504*). Schmelzp.: 223,5—224° (M., *G.* **29** I, 345).

Verbindung $C_7H_3O_3Cl_4P = (Cl_2PO.O)^2C_6H_3Cl^5(COCl)^1$. *B.* Aus 5-Chlorsalicylsäure und PCl_5 (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 89556; *Frdl.* **IV**, 156). — $Kp_{15,5}$: 189—190°.

5-Chlor-2-Acetoxybenzonitril $C_9H_6O_2NCl = C_2H_3O.O.C_6H_3Cl.CN$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chlorsalicylaldoxim (Spl. zu Bd. III, S. 77) (VISSER, *Ar.* **235**, 548). — Tafeln. Schmelzp.: 795°. Giebt beim Verseifen mit KOH 5-Chlorsalicylsäure.

* **3,5-Dichlorsalicylsäure** $C_7H_4O_3Cl_2 = (HO)^2C_6H_2Cl_2^{3,5}(CO_2H)^1$ (*S. 1504*). *Darst.* Durch Einwirkung von Chlor auf eine gekühlte Lösung von Salicylsäure in Kalilauge (3 Mol.-Gew.) (TARUGI, *G.* **30** II, 487). Durch CO_2 aus dem Kaliumsalz des 2,4-Dichlorphenols bei 140° (T.). — Schmelzp.: 219,5° (MARTINI, *G.* **29** II, 63).

* **Methylester** $C_8H_6O_3Cl_2 = HO.C_6H_2Cl_2.CO_2.CH_3$ (*S. 1504*). Schmelzp.: 143—144° (M., *G.* **29** II, 63).

* **Aethylester** $C_9H_8O_3Cl_2 = HO.C_6H_2Cl_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1504*). Schmelzp.: 54—59° (M., *G.* **29** II, 63).

Phenylester, Dichlorsalol $C_{13}H_8O_3Cl_2 = HO.C_6H_2Cl_2.CO_2.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Salol (S. 887) in Eisessiglösung (CURATOLO, *G.* **28** I, 155). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115—116°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Benzol und CS_2. Verseifbar zu 3,5-Dichlorsalicylsäure und Phenol.

Ester des 1-Chlornaphtols(2), Trichlorbetol $C_{17}H_9O_3Cl_3 = HO.C_6H_2Cl_2.CO_2.C_{10}H_6Cl$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Betol (S. 888) in alkoholischer Lösung (C., *G.* **28** I, 156). — Gelbe Nadeln aus siedendem Eisessig. Schmelzp.: 155—157°. Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Verseifbar zu 3,5-Dichlorsalicylsäure und 1-Chlornaphtol(2).

Methyläthersäure $C_8H_6O_3Cl_2 = CH_3.O.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *B.* Beim 40-stdg. Erhitzen von 3,5-Dichlorkresol(2)-Methyläther mit HNO_3 (MA., *G.* **29** II, 62). — Nädelchen. Schmelzp.: 166,5—167°. Schwer löslich in kaltem, verdünnten Alkohol.

3,5-Dichlorsalicylsäurechlorid $C_7H_3O_2Cl_3 = HO.C_6H_2Cl_2.COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 89596; *Frdl.* **IV**, 156). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 79° (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222).

Anhydrid $C_{14}H_6O_5Cl_4 = (HO.C_6H_2Cl_2.CO)_2O$. Schmelzp.: 186—187° (A., *B.* **30**, 223).

Bromsalicylsäure** $C_7H_5O_3Br = (HO)^2C_6H_3Br(CO_2H)^1$ (*S. 1504—1505*). b) ****5-Bromsalicylsäure (*S. 1504—1505*). *B.* Durch Spaltung der Zuckerbromsalicylsäure, welche durch Oxydation von Bromsalicin (Hptw. Bd. III, S. 609) mit $KMnO_4$ entsteht (VAN WAWEREN, *Ar.* **235**, 568).

*S. 1504, Z. 1 v. u. statt: „G. **26**“ lies: „G. **16**“.*

Nitril $C_7H_4ONBr = HO.C_6H_3Br.CN$. *B.* Durch Kochen des 5-Bromsalicylaldoxims (Spl. zu Bd. III, S. 77) mit Essigsäureanhydrid und Verseifen der erhaltenen Acetylverbindung (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3042). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 158—159°. Kryoskopisches Verhalten: A., W., *B.* **31**, 3045.

* **Aethyläthersäure** $C_9H_9O_3Br = C_2H_5O.C_6H_3Br.CO_2H$ (*S. 1505*). *B.* Bei längerem Erwärmen von Aethyläther-5-Bromsalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 70) mit $KMnO_4$-Lösung + verdünnter Natronlauge (KOSTANECKI, OPPELT, *B.* **29**, 245). — Blättchen aus verdünntem Alkohol.

5-Brom-2-Acetoxybenzonitril $C_9H_6O_2NBr = C_2H_3O.O.C_6H_3Br.CN$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bromsalicylaldoxim (Spl. zu Bd. III, S. 77) (VISSER, *Ar.* **235**, 554). — Schmelzp.: 60°. Giebt verseift 5-Bromsalicylsäure.

*Dibromsalicylsäure $C_7H_4O_3Br_2 = (HO)^2C_6H_2Br_2(CO_2H)^1$ (*S. 1505—1506*). a) ****3,5-Dibromsalicylsäure*** (*S. 1505—1506*).

S. 1505, Z. 8 v. u. statt: „1643" lies: „1463".

p-Bromphenylester, Tribromsalol $C_{13}H_7O_3Br_3 = HO.C_6H_2Br_2.CO_2.C_6H_4Br$. *B.* Durch Eintragen von Salol (S. 887) in die 8-fache Menge eiskalten Broms (ROSENBERG, D.R.P. 94284; *Frdl.* **IV**, 1187). Man schmilzt 1 Mol.-Gew. 3,5-Dibromsalicylsäure und 1 Mol.-Gew. p-Bromphenol (S. 372) bei ca. 210° zusammen und fügt tropfenweise 1/3 Mol.-Gew. $POCl_3$ hinzu (R., D.R.P. 96105; *C.* **1898** I, 1251). — Nadeln aus Eisessig oder Chloroform. Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in Chloroform, sehr leicht in Benzol. Natronlauge spaltet in 3,5-Dibromsalicylsäure und p-Bromphenol. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylproduct vom Schmelzp.: 108—109°.

Chlorid $C_7H_3O_2ClBr_2 = HO.C_6H_2Br_2.COCl$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf 3,5-Dibromsalicylsäure (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222). — Schmelzp.: 87°.

Nitril $C_7H_3ONBr_2 = HO.C_6H_2Br_2.CN$. *B.* Aus o-Cyanphenol (S. 893) und Brom (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3042). — Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Derbe Prismen aus Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 167—168°. Ein Gemisch beider Modificationen schmilzt bei 163°. Kryoskopisches Verhalten: A., W., *B.* **31**, 3045.

* **Jodsalicylsäure** $C_7H_5O_3J = (HO)^2C_6H_3J(CO_2H)^1$ (*S. 1506—1507*). b) * ***5-Jodsalicylsäure*** (*S. 1506—1507*). *B.* Durch Spaltung der Zuckerjodsalicylsäure, welche durch Oxydation von Jodsalicin (Spl. zu Bd. III, S. 609) entsteht (VAN WAWEREN, *Ar.* **235**, 569). — Molekulare Verbrennungswärme: 706,5 Cal. (const. Volumen) (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1099). — $Na.C_7H_4O_3J$. Gelbliche Blättchen. — K.Ä. Leicht löslich.

5-Jod-2-Acetoxybenzonitril $C_9H_6O_2NJ = C_2H_3O.O.C_6H_3J.CN$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 5-Jodsalicylaldoxim (Spl. zu Bd. III, S. 77) (VISSER, *Ar.* **235**, 559). — Schmelzp.: 79°. Giebt verseift 5-Jodsalicylsäure.

* **3,5-Dijodsalicylsäure** $C_7H_4O_3J_2 = HO.C_6H_2J_2.CO_2H$ (*S. 1507*). Molekulare Verbrennungswärme: 699,9 Cal. bei constantem Druck (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1099).

Methylester $C_8H_6O_3J_2 = HO.C_6H_2J_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Salicylsäure durch Veresterung und darauf folgende Jodirung oder durch Jodirung und darauf folgende Veresterung (GALLINEK, COURANT, D.R.P. 94097; *Frdl.* **IV**, 1104). — Schmelzp.: 110°. Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr wenig in Wasser.

Aethylester $C_9H_8O_3J_2 = HO.C_6H_2J_2.CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 132°. Quadratische Täfelchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser. Ungiftiger, geruchloser Ersatz für Jodoform (G., C.).

Phenylester $C_{13}H_8O_3J_2 = HO.C_6H_2J_2.CO_2.C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen von 22—25 g HgO in die alkoholische Lösung von 43 g Salol (S. 887) und 101 g Jod, bis die Flüssigkeit entfärbt ist (HERZFELD, D.R.P. 87670; *Frdl.* **IV**, 1103). — Nadeln aus Eisessig und Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 135°.

Chlorid $C_7H_3O_2ClJ_2 = HO.C_6H_2J_2.COCl$. Schmelzp.: 67—68° (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222; D.R.P. 92537; *Frdl.* **IV**, 157).

* **Nitrosalicylsäure** $C_7H_5O_5N = (HO)^2C_6H_3(NO_2)(CO_2H)^1$ (*S. 1507—1510*). a) ****3-Nitrosalicylsäure*** (*S. 1507—1508*). *Darst.* Vgl. unter 5-Nitrosalicylsäure (s. u.) (HIRSCH, *B.* **33**, 3240). — Schmelzp.: 144°. Wird von rauchender Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert, in der Wärme zerstört. — Verbindung mit Essigsäure. Nadeln. Schmelzp. (unscharf): 118—120° (H.).

* **Phenylester** $C_{13}H_9O_5N = HO.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_6H_5$ (*S. 1508*). {.... (KNEBEL, ...}; vgl. v. NENCKI, v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 43713; *Frdl.* **II**, 136).

Chlorid $C_7H_4O_4NCl = HO.C_6H_3(NO_2).COCl$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf 3-Nitrosalicylsäure (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222). — Schmelzp.: 60°.

b) ****5-Nitrosalicylsäure*** (*S. 1508—1509*). *B.* Aus Nitromalonsäurealdehyd (Spl. Bd. I, S. 486) durch Condensation mit Acetessigester in Gegenwart von NaOH (HILL, *Am.* **24**, 9). Beim Kochen von diazotirter 5-Nitro-2-Aminobenzoësäure (S. 793) mit Wasser (RUPE, *B.* **30**, 1098). Neben Nitrocumaronen bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Cumaron (Hptw. Bd. II, S. 1675) (STÖRMER, RICHTER, *B.* **30**, 2094). — *Darst.* In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 100 g Salicylsäure in 300 g conc. Schwefelsäure wird in Portionen von je 5 ccm ein Gemisch von 90 g Salpetersäure (44° Bé) und 270 g conc. Schwefelsäure eingetragen, bis nach Zusatz der Nitrirsäure keine erhebliche Temperatursteigerung mehr eintritt; der entstandene Krystallbrei wird von der anhaftenden Säure möglichst befreit, mit 2 L. Wasser ausgekocht, heiss filtrirt und der Rückstand nochmals mit Wasser ausgekocht. Es bleibt alsdann fast reine 5-Nitrosäure zurück, welche in dem 10-fachen Gewicht heissen Eisessigs gelöst wird. Noch vor dem vollständigen Erkalten wird von den abgeschiedenen Krystallen abgegossen; in der Mutterlauge werden die aus den wässerigen Auszügen ausgefallenen Krystalle aufgelöst. Impft man die so erhaltene Lösung noch warm mit einigen Krystallen der 5-Nitrosalicylsäure, so scheiden

sich zuerst noch derbe Krystalle dieser Säure, nach deren Entfernung alsdann feine Nadeln einer Doppelverbindung der 3-Nitrosalicylsäure mit Essigsäure (S. 895) ab (HIRSCH, *B.* **33**, 3239). — Derbe, flächenreiche Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 230°. Rauchende Schwefelsäure greift die Säure in der Kälte nicht an und zerstört sie beim Erwärmen völlig.

* **Phenylester** $C_{13}H_9O_5N = HO.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_6H_5$ (*S. 1509*). *B.* {Aus 5-Nitrosalicylsäure .... (KNEBEL;} vgl. v. NENCKI, v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 43713; *Frdl.* **II**, 136).

S. 1509, Z. 18 v. o. statt: „210°" lies: „201°".

* **Methyläthernitrosalicylsäure** $C_8H_7O_5N = (CH_3O)^2C_6H_3(NO_2)^5(CO_2H)^1$ (*S. 1509*). *B.* {.... (KRAUT, ...; SALKOWSKI, ...;} vgl. auch KÜCHLER & BUFF, D.R.P. 71258; *Frdl.* **III**, 838).

Phenyläthersäure $C_{13}H_9O_5N = (C_6H_5.O)^2C_6H_3(NO_2)^5(CO_2H)^1$. *B.* Aus 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure (S. 778) und Phenolkalium (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **30**, 740). — Schmelzp.: 171—172°. — $Ba(C_{13}H_8O_5N)_2$.

2-Benzoyloxy-5-Nitrobenzoësäuremethylester $C_{15}H_{11}O_6N = (C_6H_5.CO.O)^2C_6H_3(NO_2)^5(CO_2.CH_3)^1$. *B.* Aus 5-Nitrosalicylsäuremethylester und Benzoylchlorid bei Wasserbadtemperatur (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 66). — Prismen (aus absolutem Alkohol oder Ligroïn). Schmelzp.: 117—118°. Unlöslich in verdünnter Natronlauge.

* **5-Nitrosalicylnitril** $C_7H_4O_3N_2 = HO.C_6H_3(NO_2).CN$ (*S. 1509*). Schmelzp.: 194° bis 196° (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3043).

5-Nitrosalicenylamidoxim $C_7H_7O_4N_3 = HO.C_6H_3(NO_2).C(NH_2):NOH$. — $C_7H_7O_4N_3.HCl$. Tafeln (BONE, *B.* **26**, 1255 Anm.).

c) * ***6-Nitrosalicylsäure*** (*S. 1509—1510*). **Nitril** $C_7H_4O_3N_2 = OH.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen seines Aethyläthers (Hptw. Bd. II, S. 1510) mit $AlCl_3$ in CS_2 (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3043). — Gelbe Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 207—208°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Kryoskopisches Verhalten: A., W., *B.* **31**, 3045.

3,5-Dinitrosalicylsäurechlorid $C_7H_3O_6N_2Cl = (HO)^2C_6H_2(NO_2)_2^{3,5}(COCl)^1$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf 3,5-Dinitrosalicylsäure (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222). — Schmelzpunkt: 69—70°.

* **3,5-Dinitrosalicylnitril** $C_7H_3O_5N_3 = (HO)^2C_6H_2(NO_2)_2^{3,5}(CN)^1$ (*S. 1511*). Schmelzpunkt: 177°. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3043.

3,5-Dinitrosalicenylamidoxim $C_7H_6O_6N_4 = HO.C_6H_2(NO_2)_2.C(NH_2):N.OH$. Orangefarbene Tafeln. Schmelzp.: 204° (BONE, *B.* **26**, 1255 Anm.).

5-Chlor-3-Nitrosalicylsäurechlorid $C_7H_3O_4NCl_2 = (HO)^2C_6H_2Cl^5(NO_2)^3(COCl)^1$. Flüssig (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222).

S. 1511, Z. 15 v. u. statt: „$C_7H_5ClNO_4$" lies: „$C_7H_5ClN_2O_4$".

* **Bromnitrosalicylsäure** $C_7H_4O_5NBr = (HO)^2C_6H_2Br(NO_2)(CO_2H)^1$ (*S. 1511—1512*). a) * ***3-Brom-5-Nitrosalicylsäure*** (*S. 1511*). **Chlorid** $C_7H_3O_4NClBr = HO.C_6H_2Br(NO_2).COCl$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf 3-Brom-5-Nitrosalicylsäure (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222) — Schmelzp.: 51°.

b) * ***5-Brom-3-Nitrosalicylsäure*** (*S. 1512*). **Chlorid** $C_7H_3O_4NClBr = HO.C_6H_2Br(NO_2).COCl$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf 5-Brom-3-Nitrosalicylsäure (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222). — Schmelzp.: 56,5°.

Nitril $C_7H_3O_3N_2Br = HO.C_6H_2Br(NO_2).CN$. *B.* Durch Eintragen von 5-Bromsalicylnitril (S. 894) in rauchende Salpetersäure (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3043). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 119—120°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Kryoskopisches Verhalten: A., W., *B.* **31**, 3045.

* **Aminosalicylsäure** $C_7H_7O_3N = (HO)^2C_6H_3(NH_2)(CO_2H)^1$ (*S. 1512—1513*). a) * ***3-Aminosalicylsäure*** (*S. 1512*). *Darst.:* ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 532. — Schmelzp.: 235° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung reducirt heisse FEHLING'sche Lösung und $AgNO_3$. Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 58271, 60494, 60500, 62133, 62134; *Frdl.* **III**, 610, 612, 614 ff. Verwendung in der Photographie: SCHÖN, D.R.P. 111416; *C.* **1900** II, 605. — * Chlorhydrat. Schmelzp.: 250° (Z.).

S. 1512, Z. 29 v. u. statt: „17" lies „37".

Methylester $C_8H_9O_3N = HO.C_6H_3(NH_2).CO_2.CH_3$. Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 90° (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 42; E., HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

Aethylester $C_9H_{11}O_3N = HO.C_6H_3(NH_2).CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 47° (E., P., *A.* **311**, 42; E., H., *C.* **1897** II, 672). Giebt mit $FeCl_3$ braunrothe Färbung oder braunrothen Niederschlag.

3-Dinitranilinosalicylsäure, 2',4'-Dinitro-2-Oxydiphenylamincarbonsäure(3) $C_{13}H_9O_7N_3 = (NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Aus 1,3-Dinitro-4-Chlorbenzol und

3-Aminosalicylsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D.R.P. 112182; *C.* **1900** II, 653). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 265°. Beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer Farbstoff.

3-Formylaminosalicylsäure $C_8H_7O_4N = (HO)^2C_6H_3(NH.CHO)^3(CO_2H)^1$. Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 215° (ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 535). Schwer löslich in Alkohol. Mit $FeCl_3$ violette Färbung.

Aethenyl-3-Aminosalicylsäure $C_9H_7O_3N = HO_2C^{(1)}.C_6H_3<^{(3)N}_{(2)O}>C.CH_3$. *B.* Aus 3-Aminosalicylsäure durch siedendes Acetanhydrid (Z., *J. pr.* [2] **61**, 538). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in Alkohol. Reagirt nicht mit $FeCl_3$. — $NH_4.C_9H_6O_3N$.

3-Chloracetaminosalicylsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_4NCl = HO.C_6H_3(NH.CO.CH_2Cl).CO_2.CH_3$. *B.* Aus 3-Aminosalicylsäuremethylester und Chloracetylchlorid in Benzol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 160; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°.

3-Diäthylglycylaminosalicylsäuremethylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CO.NH.C_6H_3(OH).CO_2.CH_3$. *B.* Neben 2-Ketophenmorpholincarbonsäure(4)-Methylester (s. u.) bei Einwirkung von Diäthylamin auf 3-Chloracetaminosalicylsäuremethylester (s. o.) (E., O., *A.* **311**, 173; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nadeln. Schmelzp.: 41—42°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{20}O_4N_2.HCl + 2H_2O$. Nädelchen (aus Aceton). Schmelzp.: 75—76° (vorher erweichend). Färbt sich in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ violett.

N-Carboxäthyl-3-Aminosalicylsäure $C_{10}H_{11}O_5N = HO_2C^{(1)}.C_6H_3(OH)^{(2)}.NH^{(3)}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aminosalicylsäure und Chlorkohlensäureester beim Schütteln mit Sodalösung (ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 539). — Täfelchen aus Alkohol-Benzol. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Siedende Natronlauge liefert das Natriumsalz der Carbonylaminosalicylsäure (s. u.).

Carbonyl-3-Aminosalicylsäure $C_8H_5O_4N = HO_2C^{(1)}.C_6H_3<^{(2)O-}_{(3)NH}>CO$. *B.* Aus Carboxäthylaminosalicylsäure (s. o.) durch Kochen mit Natronlauge und Fällen mit Salzsäure (Z., *J. pr.* [2] **61**, 540). — Kryställchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: über 300°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

3-Ureïdosalicylsäure $C_8H_8O_4N_2 = HO_2C^{(1)}.C_6H_3(OH)^{(2)}.NH^{(3)}.CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurer o-Aminosalicylsäure und KCNO (Z., *J. pr.* [2] **61**, 541). — Krystalle aus Wasser. Zersetzt sich bei 215°. Schwer löslich in Alkohol.

Carbonyl-Bis-3-Aminosalicylsäure $C_{15}H_{12}O_7N_2 = CO[NH^{(3)}.C_6H_3(OH)^{(2)}(CO_2H)^{(1)}]_2$. *B.* Aus der alkalischen Lösung von Aminosalicylsäure durch $COCl_2$ (Z., *J. pr.* [2] **61**, 539). — Mikroskopische Kryställchen aus Wasser. Schmelzp.: über 300°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

3-Allylthioureïdosalicylsäure $C_{11}H_{12}O_3N_2S = HO_2C^{(1)}.C_6H_3(OH)^{(2)}.NH^{(3)}.CS.NH.C_3H_5$. *B.* Aus salzsaurer Aminosalicylsäure und Allylsenföl in kaltem Pyridin (Z., *J. pr.* [2] **61**, 541). — Krystallsäulen aus Alkohol-Benzol. Schmelzp.: 156°.

3-Phenylthioureïdosalicylsäure $C_{14}H_{12}O_3NS = HO_2C^{(1)}.C_6H_3(OH)^{(2)}.NH^{(3)}.CS.NH.C_6H_5$. Krystalle aus Benzol. Zersetzt sich bei 263° (Z., *J. pr.* [2] **61**, 542).

2-Ketophenmorpholincarbonsäure(4)-Methylester $C_{10}H_9O_4N =$

CH:C(CO₂.CH₃).C.O—CH₂
CH:CH———C.NH.CO

$$\begin{array}{l} CH:C(CO_2.CH_3).C.O-CH_2 \\ CH:CH\text{———}C.NH.CO \end{array}$$

. *B.* Durch Einwirkung von Diäthylamin, verdünnter Natronlauge oder Pottasche auf 3-Chloracetaminosalicylsäuremethylester (s. o.) (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 174). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 200—201°.

N-Aethylsäurederivat der 3-Aminosalicylsäure, o-Oxyphenylglycin-m-Carbonsäure $C_9H_9O_5N = (HO)^2C_6H_3(NH.CH_2.CO_2H)^3(CO_2H)^1$. *B.* Durch Eintragen von Aminosalicylsäure in geschmolzene Monochloressigsäure (ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 535). — Krystallblättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 220°. Ziemlich löslich in Wasser. Mit $FeCl_3$ violette Färbung. Durch Schmelzen entsteht das Anhydrid (s. u.), durch HCl und Alkohol dessen Ester. — $Ag_2.C_9H_7O_5N$.

Anhydrid, 3-Ketophenmorpholincarbonsäure(4) $C_9H_7O_4N =$

$$\begin{array}{l} CH:C(CO_2H).C.O-CO \\ CH:CH\text{——}C.NH.CH_2 \end{array}$$

. *B.* Aus Aminosalicylsäure und siedender Monochloressigsäure (Z., *J. pr.* [2] **61**, 535). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 174—175°. Schwer löslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt nicht.

Aethylester des Anhydrids $C_{11}H_{11}O_4N = C_2H_5O_2C.C_6H_3<^{O-CO}_{NH.CH_2}$. *B.* Aus

o-Oxyphenylglycin-m-Carbonsäure oder ihrem Anhydrid durch HCl und Alkohol (Z., *J. pr.* [2] **61**, 537). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 231°.

N-Benzolsulfonyl-3-Aminosalicylsäure $C_{13}H_{11}O_5NS$ = $HO_2C^{(1)}.C_6H_3(OH)^{(2)}.NH^{(3)}.SO_2.C_6H_5$. Säulchen aus Alkohol und Benzol. Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (Z., *J. pr.* [2] **61**, 540)..

b) ***5-Aminosalicylsäure** (*S. 1512—1513*). {*B.* .... von Nitrobenzoësäure in Vitriolöl .... (GATTERMANN ....}; D.R.P. 77806; *Frdl.* **IV**, 54). Durch Behandeln einer Lösung von m-Nitrobenzoësäure in conc. Schwefelsäure mit Zinkstaub bei 50—80° (Höchster Farbw., D.R.P. 96853; *C.* **1898** II, 160). — *Darst.* Durch reducirende Spaltung von Benzolazosalicylsäure mit $SnCl_2$ + conc. Salzsäure (A. FISCHER, SCHAAR-ROSENBERG, *B.* **32**, 81). — Verwendung für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 51504, 58271, 60494, 60500, 62133, 62134, 75293, 86314; *Frdl.* **II**, 325; **III**, 610, 612, 614ff., 632; **IV**, 795; KALLE & Co., D.R.P. 116640; *C.* **1901** I, 152. Verwendung für Oxazinfarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 78710; *Frdl.* **IV**, 484. Verwendung der Condensationsproducte mit p-Nitrochlorbenzol-o-Sulfonsäure und mit p-Nitrochlorbenzol-o-Carbonsäure für Schwefelfarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 118440, 118702; *C.* **1901** I, 655, 714. — Sulfat. Prismen. Schmelzp.: 334°.

***Methylester** $C_8H_9O_3N$ = $NH_2.C_6H_3(OH).CO_2CH_3$ (*S. 1512*). *B.* }.... von Nitrobenzoësäure*methylester* in Vitriolöl (GATTERMANN, ...}; D.R.P. 79865; *Frdl.* **IV**, 56).

Methyläthersäure $C_8H_9O_3N$ = $(CH_3O)^2C_6H_3(NH_2)^5(CO_2H)^1$. *B.* Durch Reduction von Methyläther-5-Nitrosalicylsäure (S. 896) mit Sn + HCl (KÜCHLER & BUFF, D.R.P. 71258; *Frdl.* **III**, 838). — Chlorhydrat. Nadeln oder vierseitige Tafeln. Sehr leicht löslich. — Platinsalz. Gelbe Nädelchen.

5-p-Nitranilinosalicylsäure, 4'-Nitro-4-Oxydiphenylamincarbonsäure(3) $C_{13}H_{10}O_5N_2$ = $(NO_2)C_6H_4.NH.C_6H_3(OH)(CO_2H)$. *B.* Aus dem Condensationsproduct von p-Nitrochlorbenzolsulfonsäure mit p-Aminosalicylsäure durch Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Druck (Höchster Farbw., D.R.P. 114269; *C.* **1900** II, 931). — Braune Nadeln. Löslich in heissem Wasser mit orangegelber Farbe.

***5-Dinitranilinosalicylsäure, 2',4'-Dinitro-4-Oxydiphenylamincarbonsäure(3)** $C_{13}H_9O_7N_3$ = $(NO_2)_2^{2,4}C_6H_3(NH)^1C_6H_3(OH)^4(CO_2H)^3$ (*S. 1513, Z. 24 v. o.*). Der durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali dargestellte Schwefelfarbstoff geht durch Kochen mit Alkohol in einen blauen Baumwollfarbstoff über (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 109456; *C.* **1900** II, 298).

Dibromoxyphenyl-5-Aminosalicylsäure, 3',5'-Dibrom-4,4'-Dioxydiphenylamincarbonsäure(3) $C_{13}H_9O_4NBr_2$ = $HO.C_6H_2Br_2.NH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen bis zur Entfärbung von Traubenzucker in die alkalische, heisse Lösung von o-Oxycarbonsäuredibromdiphenazon (Hptw. Bd. IV, S. 599) (MÖHLAU, UHLMANN, *A.* **289**, 104). Man leitet SO_2 ein und filtrirt. — Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 209° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Chloroform, löslich in Aether, Alkohol, Pyridin und Aceton.

4'-Nitro-4-Oxydiphenylaminsulfonsäure(2')-Carbonsäure(3) $C_{13}H_{10}O_8N_2S$ = $NO_2.C_6H_3(SO_3H).NH.C_6H_3(CO_2H).OH$. *B.* Aus 5-Aminosalicylsäure und Chlornitrobenzolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 109150; *C.* **1900** I, 1215). — Isabellfarbiges, krystallinisches Pulver. Zersetzt sich über 260° unter Gasentwickelung. Liefert mit Schwefel und Schwefelnatrium bei 120—180° einen olivgrünen Schwefelfarbstoff.

5-Acetaminosalicylsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_4N$ = $(HO)^2C_6H_3(NH.C_2H_3O)^5(CO_2.CH_3)^1$. *B.* Aus Aminosalicylsäuremethylester (s. o.) durch Acetylchlorid und Pyridin (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 111). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147°. Löslich in verdünnter Natronlauge.

5-Acetamino-Methyläthersalicylsäure $C_{10}H_{11}O_4N$ = $CH_3.O.C_6H_3(NH.CO.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Reduction von Methyläther-5-Nitrosalicylsäure (S. 896) mit Zinn + Eisessig (KÜCHLER, BUFF, D.R.P. 71258; *Frdl.* **III**, 838). — Nädelchen aus viel Wasser. Schmelzp.: 206—207°. Die Alkali- und Erdalkali-Salze sind in Wasser unlöslich.

5-Acetamino-Aethyläthersalicylsäure $C_{11}H_{13}O_4N$ = $C_2H_5.O.C_6H_3(NH.CO.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Reduction von Aethyläther-5-Nitrosalicylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1509) mit Zinn + Eisessig (K., B., D.R.P. 71258; *Frdl.* **III**, 838). — Nadeln aus viel Wasser. Schmelzp.: 189—190°.

5-Chloracetaminosalicylsäure $C_9H_8O_4NCl$ = $HO.C_6H_3(NH.CO.CH_2Cl).CO_2H$. *B.* Aus dem Methylester, welcher aus 5-Aminosalicylsäuremethylester (s. o.) und Chloracetylchlorid entsteht, durch Kochen mit Sodalösung (E., OPPENHEIMER, *A.* **311**, 160; D.R.P. 108871; *C.* **1900** II, 303). — Kryställchen mit 1 Mol. H_2O (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 233—234° (Zersetzung). Färbt sich mit $FeCl_3$ violett.

Methylester $C_{10}H_{10}O_4NCl$ = $HO.C_6H_3(NH.CO.CH_2Cl).CO_2.CH_3$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 157° (E., O., *A.* **311**, 160; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4NCl = HO.C_6H_3(NH.CO.CH_2Cl).CO_2.C_2H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131,5°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform (E., O.).

5-Methylglycylaminosalicylsäuremethylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = HO.C_6H_3(NH.CO.CH_2.NH.CH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus 5-Chloracetaminosalicylsäuremethylester (S. 898) und Methylamin (E., O., *A.* **311**, 175). — Nadeln. Schmelzp.: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton. — $C_{11}H_{14}O_4N_2.HCl$. Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 220° (Zersetzung). Giebt in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ violette Färbung.

5-Dimethylglycylaminosalicylsäuremethylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = HO.C_6H_3[NH.CO.CH_2.N(CH_3)_2].CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem 5-Chloracetaminosalicylsäureester (S. 898) und Dimethylamin (E., D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Schmelzp.: 59—60°. — Chlorhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 237°.

5-Aethylglycylaminosalicylsäuremethylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = HO.C_6H_3(NH.CO.CH_2.NH.C_2H_5).CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 58—59° (E., O., *A.* **311**, 175; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $C_{12}H_{16}O_4N_2.HCl$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 225,5°.

5-Diäthylglycylaminosalicylsäure $C_{13}H_{18}O_4N_2 = HO.C_6H_3[NH.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2].CO_2H$. *B.* Aus 5-Chloracetaminosalicylsäure (S. 898) und Diäthylamin (E., D.R.P. 108871; *C.* **1900** II, 303). — Lässt sich aus Wasser krystallisiren. Zersetzt sich gegen 250°.

Methylester („Nirvanin") $C_{14}H_{20}O_4N_2 = HO.C_6H_3[NH.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2].CO_2.CH_3$. *B.* Aus 5-Chloracetaminosalicylsäureester (S. 898) und Diäthylamin (E., O., *A.* **311**, 176; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). Aus 5-Aminosalicylsäuremethylester (S. 898) und Diäthylglykokollester (E., D.R.P. 108027; *C.* **1900** I, 1115). Das Chlorhydrat entsteht durch Verestern der freien Säure (s. o.) (E., D.R.P. 108871; *C.* **1900** II, 303). — Schwach gelb gefärbtes, nicht krystallisirendes Oel. — $C_{14}H_{20}O_4N_2.HCl$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 185° (Zersetzung). Färbt sich in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ violett. Erzeugt Anästhesie. — $C_{14}H_{20}O_4N_2.HCl.HgCl_2 + H_2O$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. — $(C_{14}H_{20}O_4N_2.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Lachsfarbener Niederschlag. Zersetzt sich bei etwa 210°. — $C_{14}H_{20}O_4N_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171° (Zersetzung).

Aethylester $C_{15}H_{22}O_4N_2 = HO.C_6H_3[NH.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2].CO_2.C_2H_5$. Oel (E., O.). — $C_{15}H_{22}O_4N_2.HCl$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 198,5°.

Amid $C_{13}H_{19}O_3N_3 = HO.C_6H_3[NH.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2].CO.NH_2$. *B.* Aus dem Methylester (s. o.) und alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder 130° (E., O., *A.* **311**, 177). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2-Benzoyloxy-5-Aminobenzoësäuremethylester $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5.CO.O.C_6H_3(NH_2).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Nitroester (S. 896) durch Reduction mittels Zinn und HCl in essigsaurer Lösung (E., PFYL, *A.* **311**, 66). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°.

***3,5-Diaminosalicylsäure** $C_7H_8O_3N_2 = (HO)^2C_6H_2(NH_2)_2^{3,5}(CO_2H)^1$ (*S. 1513—1514*). Verwendung der Tetrazoverbindung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: CASSELLA & Co., D.R.P. 68303, 69166; *Frdl.* **III**, 638, 639.

Carbonyl-3,5-Diaminosalicylsäure (Aminobenzoxazoloncarbonsäure) $C_8H_6O_4N_2 = (CO_2H)^1(NH_2)^5C_6H_2<^{O^2}_{NH^3}>CO$. *B.* Durch Reduction der Nitrobenzoxazoloncarbonsäure (s. u.) mit Sn + HCl (WEISS, D.R.P. 90206; *Frdl.* **IV**, 159). — Nädelchen (aus Wasser) mit $1 H_2O$; wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 252°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Carbonyl-Bis-3,5-diaminosalicylsäure $C_{15}H_{14}O_7N_4 = CO[NH^3.C_6H_2(OH)^2(CO_2H)^1(NH_2)^5]_2$. *B.* Aus 3-Amino-5-Nitrosalicylsäure (s. u.) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) und nachfolgende Reduction (W., D.R.P. 94634; *C.* **1898** I, 358). — Wird die diazotirte Säure mit α-Naphtylamin gekuppelt, weiter diazotirt und mit aromatischen Disulfosäuren gekuppelt, so entstehen schwarze Disazofarbstoffe.

***5-Nitro-3-Aminosalicylsäure** $C_7H_6O_5N_2 = (HO)^2C_6H_2(NO_2)^5(NH_2)^3(CO_2H)^1$ (*S. 1514*). Verwendung zu beizenfärbenden Azofarben, welche den Salicylsäurerest zweimal enthalten: CASSELLA & Co., D.R.P. 92655; *Frdl.* **IV**, 791.

Carbonylderivat, Nitrobenzoxazoloncarbonsäure $C_8H_4O_6N_2 = (CO_2H)(NO_2)C_6H_2<^{O}_{NH}>CO$. *B.* Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Spl. Bd. I, S. 219) auf 5-Nitro-3-Aminosalicylsäure in alkalischer Lösung (W., D.R.P. 90206; *Frdl.* **IV**, 159). — Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und bei 263° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Salzsäure.

3-Nitro-5-Aminosalicylsäure $C_7H_6O_5N_2$ = $(HO)^2C_6H_2(NO_2)^3(NH_2)^5(CO_2H)^1$. *B.* Durch Nitriren von 5-Aminosalicylsäure (S. 898) mittels Salpeterschwefelsäure (CASSELLA & Co., D.R.P. 85989; *Frdl.* **IV**, 158). — Blätter aus Wasser. Schmelzp.: 240° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Durch Reduction entsteht 3,5-Diaminosalicylsäure. — Dinatriumsalz. Braune Prismen. — Die basischen Salze sind carmoisinroth gefärbt und in Wasser leicht löslich.

Brenztraubensäurederivat der 3-Hydrazinosalicylsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2$ = $(HO)^2(CO_2H)^1C_6H_3[NH.N:C(CH_3)CO_2H]^3$. *B.* Durch Reduction der o-Diazosalicylsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1557) mit $SnCl_2$ und Umsetzung der unbeständigen Hydrazinverbindung mit Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) (ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 534). — Gelbliches Krystallmehl aus Alkohol. Schmelzp.: 205°.

5-Hydrazinosalicylsäure $C_7H_8O_3N_2$ = $(HO_2C)^1(HO)^2C_6H_3(NH.NH_2)^5$. Bräunliches Pulver. Schmelzp.: 148° (AUDEN, *P. Ch. S.* Nr. 215). — Chlorhydrat. Nadeln.

Propanonalderivat der 5-Hydrazinosalicylsäure $C_{17}H_{16}O_6N_4$ = $(HO_2C)(HO)C_6H_3.NH.N:C(CH_3).CH:N.NH.C_6H_3(OH)(CO_2H)$. *B.* Aus Methylglyoxal (Spl. Bd. I, S. 485 bis 486) und 5-Hydrazinosalicylsäure (v. PECHMANN, A., *B.* **33**, 645). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 192°.

Pentandion(2,3)-Derivat der 5-Hydrazinosalicylsäure $C_{19}H_{20}O_6N_4$ = $(HO_2C)(HO)C_6H_3.NH.N:C(CH_3).(CH_3.CH_2)C:N.NH.C_6H_3(OH)(CO_2H)$. *B.* Aus Acetylpropionyl (Spl. Bd. I, S. 530) und 5-Hydrazinosalicylsäure (v. P., A., *B.* **33**, 645). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 202°.

***Thiosalicylsäure** $C_7H_6O_2S$ (*S. 1514*). b) ***Phenthiolmethylsäure** $HS.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1514*).

Die im Hptw. Bd. II, S. 1514, Z. 28 v. o. als Phenthiolmethylsäure aufgeführte Säure ist als Dithiosalicylsäure $S_2(C_6H_4.CO_2H)_2$ *(s. u.) erkannt worden* (vgl. LIST, STEIN, *B.* **31**, 1666).

Thiosalicylsäure, Thiophenol-o-Carbonsäure $C_7H_6O_2S$ = $SH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Reduction des labilen Dichlorids der Sulfobenzoësäure (S. 798) mit Zinkstaub + HCl in ätherischer Lösung (L., ST., *B.* **31**, 1668). Durch Erhitzen von Dithiosalicylsäure (s. u.) mit rothem Phosphor + Jodwasserstoffsäure auf 115—120° (AULICH, Dissertat. Genf, 1893). Durch Reduction von o-Benzoësulfinsäure (S. 797) mit Zinkstaub und wässeriger bezw. alkoholischer Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1149). — Schwefelgelbe Täfelchen oder Nadeln aus Eisessig bezw. Alkohol. Erweicht bei 158°, schmilzt bei 163—164°. Sublimirbar. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Eisessig und Alkohol. Oxydirt sich leicht zu Dithiosalicylsäure. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung vorübergehend blau und erzeugt dann ebenfalls Dithiosalicylsäure. Die Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen carminroth. Wird von $KMnO_4$ in alkalischer Lösung leicht zu o-Sulfobenzoësäure (S. 797) oxydirt. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich, die Salze der Schwermetalle sind amorph (vgl. AULICH). — Natriumsalz $Na.O_2C.C_6H_4.SH$. Gelbliche, rosettenförmige Tafeln aus Wasser. — Quecksilbersalz $HO_2C.C_6H_4.S.HgCl$. Nädelchen aus Alkohol. — Silbersalz. Orangegelber, amorpher Niederschlag.

Methylester $C_8H_8O_2S$ = $HS.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die siedende methylalkoholische Lösung der Säure (G., *B.* **32**, 1150). — Oel von angenehmem, nur schwach thiophenolartigem Geruch. Kp: 252°.

Dithiosalicylsäure, Phenyldisulfid-o,o'-Dicarbonsäure $C_{14}H_{10}O_4S_2$ = $HO_2C.C_6H_4.S.S.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von alkalischen Lösungen der Thiosalicylsäure (s. o.) mit Luft (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1669; vgl. DELISLE, *B.* **22**, 2206; JONES, *Am.* **16**, 366). o-Diazobenzoësäuresulfat-Lösung (Hptw. Bd. IV, S. 1552) wird zu einer kalten, gesättigten Lösung von SO_2, in der Kupferpulver suspendirt ist, gegeben (HENDERSON, *Am.* **21**, 208). Durch Erwärmen der beim Einleiten von H_2S in diazotirte Anthranilsäure (S. 779) entstehenden rothen Diazoverbindung $HO_2C.C_6H_4.N:N.SH$ mit Alkalien (Höchster Farbw., D.R.P. 69073; *Frdl.* **III**, 903). Beim Verseifen des aus o-Diazobenzoësäure und äthylxanthogensaurem Kalium (Hptw. Bd. I, S. 884) entstehenden Esters $HO_2C.C_6H_4.S.CS.O.C_2H_5$ (H. F.). — *Darst.* Durch Zufügen einer Lösung von 15 g $SnCl_2$ in 20 g conc. Salzsäure zu einer heissen Lösung von 6 g o-Benzoësulfinsäure (S. 797) in 50 g Wasser (GATTERMANN, *B.* **32**, 1150). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 289° (G.); 288—290° (JONES). Unlöslich in Wasser. Geht beim Oxydiren mit HNO_3 oder $KMnO_4$ in o-Sulfobenzoësäure (S. 797) über (H. F.). — $(NH_4)_2C_{14}H_8O_4S_2 + 2H_2O$. Flächenreiche, unsymmetrische Krystalle. — $Ca.C_{14}H_8O_4S_2 + 3H_2O$. Krystallinisch (AULICH, Dissertat. Genf, 1893).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4S_2 = S_2(C_6H_4.CO_2.CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der Säure (A., Dissertat. Genf, 1893; G., *B.* **32**, 1151). Durch Kochen des Dichlorids (s. u.) mit Methylalkohol (L., St., *B.* **31**, 167). Durch Oxydation des Thiosalicylsäuremethylesters (S. 900) mit $FeCl_3$ in Alkohol (G., *B.* **32**, 1151). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134° (G.); 130,5° (L., St.).

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4S_2 = S_2(C_6H_4.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen des Dichlorids (s. u.) mit Alkohol (L., St., *B.* **31**, 1670). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 119° bis 120°. Unlöslich in Wasser.

Dichlorid $C_{14}H_8O_2Cl_2S_2 = ClOC.C_6H_4.S.S.C_6H_4.COCl$. *B.* Durch Verreiben von Dithiosalicylsäure mit PCl_5 (L., St., *B.* **31**, 1670). — Prismen aus Benzol. Schmelzpunkt: 153—154°. Gegen Wasser und Alkali sehr beständig.

Diamid $C_{14}H_{12}O_2N_2S_2 = NH_2.CO.C_6H_4.S.S.C_6H_4.CO.NH_2$. Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 239° (Bindschedler, D.R.P. 80713; *Frdl.* **IV**, 1266). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Saccharin (S. 799).

o-Phenylsulfonbenzoësäure, Diphenylsulfon-o-Carbonsäure, Sulfobenzid-o-Carbonsäure $C_{13}H_{10}O_4S = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. (*Verschieden von der im Hptw. Bd. II, S. 1514, Z. 21 v. u. aufgeführten Verbindung*). *B.* Aus Phenyl-o-Tolylsulfon (S. 482) beim Oxydiren mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat in viel siedendem Wasser (Canter, *Am.* **25**, 100). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 267—268°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Na.\bar{A}$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Weisse Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blaue Platten. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_{13}H_9O_3ClS = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.COCl$. Krystalle aus Eisessig. Schmelzpunkt: 262,5—263,5° (C.). Schwer löslich in Aether, ziemlich schwer in Benzol.

Amid $C_{13}H_{11}O_3NS = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO.NH_2$. Reguläre Platten aus Alkohol. Schmelzp.: unscharf 220—257° (C., *Am.* **25**, 106). Leicht löslich in Alkohol.

Anilid $C_{19}H_{15}O_3NS = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CONH.C_6H_5$. — Platten aus Alkohol. Schmelzpunkt: 234—235° (C., *Am.* **25**, 106).

4-Nitro-2-Phenylsulfonbenzoësäure $C_{13}H_9O_6NS = (C_6H_5.SO_2)^2C_6H_3(NO_2)^4(CO_2H)^1$. *B.* Aus Phenyl-4-Nitro-o-tolylsulfon (S. 482) durch $KMnO_4$ (Norris, *Am.* **24**, 483). — Weisse Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 196°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 6^1/_2 H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$.

Chlorid $C_{13}H_8O_5NClS = C_6H_5.SO_2.C_6H_3(NO_2).COCl$. Rhombische Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 109°. Wird nicht von kaltem, wohl aber von heissem Wasser zerlegt (N., *Am.* **24**, 486).

Amid $C_{13}H_{10}O_5N_2S = C_6H_5.SO_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. Prismen aus Alkohol oder Chloroform. Schmelzp.: 191—192° (N., *Am.* **24**, 487).

***5-Sulfosalicylsäure** $C_7H_6O_6S = (HO)^2C_6H_3(SO_3H)^5(CO_2H)^1$ (*S. 1515, Z. 4 v. o.*). *B.* Aus Salol (S. 887) durch heisse Schwefelsäure (Cohn, *J. pr.* [2] **61**, 545). Das Silbersalz entsteht durch Einwirkung von Silberoxyd auf Sulfosalicylaldehyd (Blau, *M.* **18**, 134). — *Darst.* Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen von 10 Thln. Salicylsäure mit 50 Thln. conc. Schwefelsäure, Abpressen des entstandenen Krystallbreis und Eintragen in gesättigte Kochsalzlösung (Hirsch, *B.* **33**, 3238). — Liefert durch Einwirkung von Salpetersäure ein Gemenge von Nitrophenolen und Nitrosalicylsäuren. Giebt mit Diazokörpern keine Farbstoffe. — $K.C_7H_5O_6S + HFl$. Trikline (Gossner, Groth) Krystalle (Weinland, Kappeller, *A.* **315**, 372). — $K.C_7H_5O_6S + 2HFl$. Nadeln (W., K.). — $Rb.C_7H_5O_6S + HFl$ (W., K.).

Diphenylester $C_{19}H_{14}O_6S = HO.C_6H_3(SO_3.C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus sulfosalicylsaurem Natrium durch Phenol und $POCl_3$ bei 125° (Cohn, *J. pr.* [2] **61**, 546). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 172—173°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol. $FeCl_3$ färbt braun.

Di-β-naphtylester $C_{27}H_{18}O_6S = HO.C_6H_3(SO_3.C_{10}H_7).CO_2.C_{10}H_7$. Weisses Pulver aus Pyridin durch Alkohol. Sehr wenig löslich in Eisessig (C., *J. pr.* [2] **61**, 546).

Diguajacolester, Sulfosalicylguajacol $C_{21}H_{18}O_8S = HO.C_6H_3(SO_3.C_6H_4.O.CH_3).CO_2.C_6H_4.O.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 112—113° (C., *J. pr.* [2] **61**, 547).

2-Oxy-x-Sulfamidbenzoësäure $C_7H_7O_5NS = HO.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von 2-Methoxysulfamidbenzoësäure (s. u.) mit Aetzkali (Walker, *Am.* **19**, 578). — Weise Nadeln. Schmelzp.: 231° unter Zersetzung. Giebt mit Ferrichlorid in wässeriger Lösung Rothfärbung. — $Na.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Weisse Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

2-Methoxy-x-Sulfamidbenzoësäure $C_8H_9O_5NS = CH_3.O.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von o-Kresolmethyläthersulfonamid (S. 493) mit $KMnO_4$ in wässeriger Lösung (BROMWELL, *Am.* **19**, 573). — Krystalle. Schmelzp.: 211°. Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali o-Oxysulfamidbenzoësäure, beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150—160° Salicylsäure (WALKER, *Am.* **19**, 578).

* ***Isosulfosalicylsäure*** von REMSEN (*S. 1515*). Die Existenz dieser Säure wird von HIRSCH (*B.* **33**, 3239) bestritten.

Nitrosalicylsulfonsäure $C_7H_5O_8NS = (NO_2)(HO)C_6H_2(CO_2H)(SO_3H)$. *B.* 100 g Salicylsäure werden durch ½-stdg. Erwärmen in 500 g conc. Schwefelsäure gelöst und die auf 30° erkaltete Flüssigkeit in Portionen von je 10 ccm mit einer Mischung von 90 g Salpetersäure + 270 g conc. Schwefelsäure versetzt, wobei die Temperatur nicht über 40° steigen darf (HIRSCH, *B.* **33**, 3240). — $Ba.C_7H_3O_8NS = {HO \atop NO_2}{>}C_6H_2{<}{CO_2 \atop SO_3}{>}Ba$. Gelbrothe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

* **Aminosulfosalicylsäuren** $C_7H_7O_6NS = HO.C_6H_2(NH_2)(SO_3H).CO_2H$ (*S. 1515—1516*). Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 60440, 60494, 60500, 62132, 63274; *Frdl.* **III**, 608, 610, 613, 617.

2) * ***m-Oxybenzoësäure*** (*S. 1516—1523*). Schmelzp.: 188° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221). Löslichkeit (S) in Wasser bei verschiedener Temperatur (t): $\log S = 0{,}01793\ t - 0{,}4118$. 100 g Wasser lösen bei 18,8° 0,843 g; 100 g Benzol bei 25,0° 0,0101 g. 100 ccm der Lösung in Aceton enthalten bei 23° 26,0 g; 100 ccm der Lösung in Aether bei 17° 9,73 g. Kann mit Congoroth titrirt werden (WALKER, WOOD, *Soc.* **73**, 621). Neutralisationswärme: MASSOL, *C. r.* **132**, 780; *Bl.* [3] **19**, 249. — Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 688. Beim Kochen mit Natrium + absolutem Alkohol entsteht Hexahydro-m-Oxybenzoësäure (S. 881). Giebt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure Hexaoxyanthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 438 u. Spl. dazu) (BAYER & Co., D.R.P. 81959; *Frdl.* **IV**, 273). Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221. Condensirt sich mit Chloral (Spl. Bd. I, S. 473) bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht zu Oxytrichlormethylphtalid (Spl. zu Bd. II, S. 1766) (FRITSCH, *A.* **296**, 344). — Lösungswärme des Natriumsalzes: MASSOL, *Bl.* [3] **19**, 250.

S. 1516, Z. 12 v. o. statt: „Gräbe, A. ***280****, 67“ lies: „Offermann, A.* ***280****, 6, 7“.*

Methylester $C_8H_8O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus der Säure und Methylalkohol beim Kochen mit etwas conc. Schwefelsäure (TINGLE, *Am.* **25**, 148). — Nadeln aus Benzol und Petroleumäther. Schmelzp.: 70° (T.); 69° (WEGSCHEIDER, BITTNER, *M.* **21**, 651). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 300. Beim Kochen mit Anilin entstehen keine Methylderivate des Anilins (im Gegensatz zum Verhalten des Salicylsäure- und p-Oxybenzoësäure-Esters).

* **Methylätheroxybenzoësäure, m-Methoxybenzoësäure** $C_8H_8O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1516—1517*). *B.* Als Methylester durch Zersetzung von m-Diazobenzoësäuresulfat (Hptw. Bd. IV, S. 1554) mit Methylalkohol (WEIDA, *Am.* **19**, 555).

S. 1517, Z. 5 v. o. statt: „7200“ lies: „720“.

* **m-Oxybenzoësäureäthylester** $C_9H_{10}O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1517*). Kp: 295° (MAZZARA, *G.* **29** I, 376). Umsetzung der Natriumverbindung mit α-Bromfettsäureestern: BISCHOFF, *B.* **33**, 1404.

m-Methoxybenzoësäureäthylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Kp_{50}: 163° (FRITSCH, *A.* **296**, 351). Kp: 260,5° (i. D.). D^4_4: 1,1147. D^{15}_{15}: 1,1055. D^{25}_{25}: 1,0987. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,67 bei 18,4° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238).

* **m-Aethoxybenzoësäureäthylester** $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.CO.C_2H_5$ (*S. 1517, Z. 20 v. o.*). Kp_{50}: 172—173° (F., *A.* **296**, 351).

* **m-Acetoxybenzoësäure** $C_9H_8O_4 = C_2H_3O.O.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1517*). *B.* Beim Schütteln einer conc. Lösung von m-oxybenzoësaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 483).

m-Benzoyloxybenzoësäureäthylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus m-Oxybenzoësäureäthylester (s. o.), Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (LIMPRICHT, *A.* **290**, 170). Aus dem Kaliumsalz des m-Oxybenzoësäureäthylesters und Benzoylchlorid (L.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

* **m-Oxybenzursäure** $C_9H_9O_4N = HO.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1517*). *Die Verbindung ist hier zu streichen; vgl. m-Oxyhippursäure Hptw. Bd. II, S. 1518 u. Spl. Bd. II, S. 903.*

* **m-Oxybenzamid** $C_7H_7O_2N = HO.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1518, Z. 14 v. o.*). Schmelzpunkt: 170,5° (corr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290). Verseifungsgeschwindigkeit: Reid, *Am.* **24**, 401, 411. Durch Einwirkung von stark alkalischem, unterbromigsaurem Alkali entsteht 2,4,6-Tribrom-3-Aminophenol (S. 419) (van Dam, *R.* **18**, 416).

m-Methoxybenzanilid $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 120°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Benzol (Höchster Farbw., D.R.P. 65952; *Frdl.* **III**, 165).

m-Aethoxybenzanilid $C_{15}N_{15}O_2N = C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol (H. F., D.R.P. 65952).

m-Benzyloxybenzanilid $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol (H. F.).

* **m-Oxyhippursäure** $C_9H_9O_4N = HO.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1518*). *B.* Tritt im Harn auf, wenn m-Oxybenzoësäure einem Hunde eingegeben wird (Baumann, Herter, *H.* **1**, 260).

* **Oxybenzonitril, m-Cyanphenol** $C_7H_5ON = HO.C_6H_4.CN$ (*S. 1518*). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.*, **30**, 300.

m-Oxybenzhydrazid $C_7H_8O_2N_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von m-Oxybenzoësäureäthylester (S. 902) mit 1,5 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (Struve, Radenhausen, *J. pr.* [2] **52**, 234). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Mit $NaNO_2$ oder Diazobenzolsulfat entsteht m-Oxybenzazid (s. u.).

m-Oxybenzazid $C_7H_5O_2N_3 = OH.C_6H_4.CO.N_3$. *B.* Aus m-Oxybenzhydrazid (s. o.), gelöst in Wasser + wenig Salpetersäure, und $NaNO_2$ (Struve, Radenhausen). Aus m-Oxybenzhydrazid und Diazobenzolsulfat (St., R.). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Stickstoff und Di-m-Oxycarbanilid (S. 396).

Chlor-m-Oxybenzoësäuren $C_7H_5O_3Cl = (HO)^3C_6H_3Cl(CO_2H)^1$. a) ***2-Chlor-3-Oxybenzoësäure.*** *B.* Aus ihrem Aethylester (s. u.) mittels 35%iger Kalilauge (Mazzara, *G.* **29** I, 380; **30** II, 84). — Aus Benzol prismatische Blättchen. Schmelzp.: 156—157°. Die wässerige Lösung giebt mit Ferrisalzen eine rothviolette Färbung. — $Ag.C_7H_4O_3Cl$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_8H_7O_3Cl = HO.C_6H_3Cl.CO_2.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Chloroxybenzoësäure mit $CH_3.OH$ und conc. Schwefelsäure (M., *G.* **29** I, 382; **30** II, 84). — Prismen mit $1H_2O$ (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp.: 70—71°. Schmilzt wasserfrei bei 62—65°.

Aethylester $C_9H_9O_3Cl = HO.C_6H_3Cl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf m-Oxybenzoësäureäthylester (S. 902) (neben dem Aethylester der 6-Chlor-3-Oxybenzoësäure, s. u.) (M., *G.* **29** I, 379; **30** II, 84). — Aus verdünntem Alkohol kleine, weisse Nadeln mit $1H_2O$ vom Schmelzp.: 58°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Ist sehr hygroskopisch. Verliert sein Wasser beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Bildet wasserfrei ein dickes Oel. Liefert bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid den Ester der 2,6-Dichlor-3-Oxybenzoësäure (S. 904) (M., Bertozzi, *G.* **30** II, 87).

2-Chlor-3-Methoxybenzoësäuremethylester $C_9H_9O_3Cl = CH_3.O.C_6H_3Cl.CO_2.CH_3$. Aus verdünntem Alkohol glänzende Nadeln. Schmelzp.: 41—42° (M., *G.* **29** I, 383).

2-Chlor-3-Acetoxybenzoësäureäthylester $C_{11}H_{11}O_4Cl = CH_3.CO.O.C_6H_3Cl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Acetylchlorid auf entwässerten 2-Chlor-3-Oxybenzoësäureäthylester (s. o.) (M., B., *G.* **30** II, 84). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 48—49°.

b) ***4-Chlor-3-Oxybenzoësäure.*** *B.* Durch Einleiten von Chlor in die Suspension von m-Oxybenzoësäure in CS_2 oder CCl_4 bei Gegenwart von wasserfreiem $FeCl_2$; an Stelle von freiem Chlor kann auch SCl_2 genommen werden (Merck, D.R.P. 74493; *Frdl.* **III**, 848). — Nadeln aus Wasser.

c) ***6-Chlor-3-Oxybenzoësäure.*** *B.* Aus 6-Chlor-3-Methoxybenzoësäure (S. 904) durch conc. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (Peratoner, Condorelli, *G.* **28** I, 214). Durch Verseifung ihres Aethylesters, welcher bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf m-Oxybenzoësäureester (S. 902) (neben Isomeren) entsteht (Mazz., *G.* **29** I, 378). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 169—170° (P., C.); 178° (Mazz.). Wird durch Destillation mit Aetzbaryt in p-Chlorphenol (S. 369) übergeführt.

Methylester $C_8H_7O_3Cl = HO.C_6H_3Cl.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 10 g 6-Chlor-3-Oxybenzoësäure mit 16 g $CH_3.OH$ und 1,5 g conc. Schwefelsäure (Mazz., *G.* **29** I, 378). — Aus verdünntem Alkohol tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 100°.

6-Chlor-3-Methoxybenzoësäure $C_8H_7O_3Cl = CH_3O.C_6H_3Cl.CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlorkresol(3)-Methyläther (S. 429) durch $KMnO_4$ (P., C., *G.* **28** I, 213). Aus dem Methylester der 6-Chlor-3-Oxybenzoësäure durch folgeweise Methylirung und Verseifung (M., *G.* **29** I, 379). — Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 170—171° (M.).

2,6-Dichlor-3-Oxybenzoësäure $C_7H_4O_3Cl_2 = (HO)^3C_6H_2Cl_2{}^{2,6}(CO_2H)^1$. *B.* Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Aethylester der 2-Chlor-3-Oxybenzoësäure (S. 903), sowie auf den Aethyl- bezw. Methyl-Ester der 6-Chlor-3-Oxybenzoësäure (S. 903) und darauf folgende Verseifung des Reactionsproductes mittels 35%iger Kalilauge (Mazzara, Bertozzi, *G.* **30** II, 87). — Aus Wasser Prismen mit $1H_2O$. Schmelzp.: 122—124°. Verliert ½ Mol. Wasser bei 100°, die andere Hälfte beim Schmelzpunkte. Die wässerigen Lösungen färben sich mit Ferrisalzen violett. Wird von HCl in kaltem Alkohol nicht esterificirt.

2,6-Dichlor-3-Methoxybenzoësäuremethylester $C_9H_8O_3Cl_2 = CH_3.O.C_6H_2Cl_2.CO_2.CH_3$. *B.* Beim 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. entwässerter Dichlor-m-Oxybenzoësäure mit 2 Mol.-Gew. KOH und 2 Mol.-Gew. CH_3J in Gegenwart von $CH_3.OH$ auf 150° (M., B., *G.* **30** II, 91). — Krystalle. Schmelzp.: 57°.

2,4,6-Trichlor-3-Oxybenzonitril $C_7H_2ONCl_3 = HO.C_6HCl_3.CN$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich (Krause, *B.* **32**, 123).

Acetylderivat $C_9H_4O_2NCl_3 = CH_3.CO.O.C_6HCl_3.CN$. Blättchen aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 82—83°. Leicht löslich (K., *B.* **32**, 123).

4-Brom-3-Oxybenzoësäure $C_7H_5O_3Br = (HO)^3C_6H_3Br^4(CO_2H)^1$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in CS_2, Eisessig, $CHCl_3$ oder CCl_4 suspendirte m-Oxybenzoësäure bei Gegenwart von wasserfreiem $FeBr_2$ (Merck, D.R.P. 71260; *Frdl.* **III**, 848).

***2,4,6-Tribrom-3-Oxybenzoësäure** $C_7H_3O_3Br_3 + \frac{1}{2}H_2O = HO.C_6HBr_3.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$ (*S. 1520*). Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 145—147° (Herzig, *M.* **19**, 92). — Die wasserfreie Säure ist fast unlöslich in Benzol, leichter löslich in $CHCl_3$ und Xylol, leicht in Eisessig (Krause, *B.* **32**, 123). Liefert bei 18-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure m-Oxybenzoësäure (H.).

Methylester $C_8H_5O_3Br_3 = HO.C_6HBr_3.CO_2.CH_3$. Blättchen und Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 119—121°. Leicht löslich (K., *B.* **32**, 123).

Amid $C_7H_4O_2NBr_3 = HO.C_6HBr_3.CO.NH_2$. Bei der Einwirkung von 3 Mol.-Gew. KOBr auf 1 Mol.-Gew. m-Oxybenzamid (S. 903) (van Dam, *R.* **18**, 416). — Schmelzp.: 221°.

Nitril $C_7H_2ONBr_3 = HO.C_6HBr_3.CN$. Gelbe Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich (K., *B.* **32**, 122).

2,4,6-Tribrom-3-Acetoxybenzonitril $C_9H_4O_2NBr_3 = CH_3.CO.O.C_6HBr_3.CN$. Gelblich-weisse Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 156—158°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn (K., *B.* **32**, 122).

***Nitro-3-Oxybenzoësäure** $C_7H_5O_5N = (HO)^3C_6H_3(NO_2)(CO_2H)^1$ (*S. 1520—1521*).
S. 1520, Z. 30 v. o. statt: „84°“ lies: „124°“.

b) ****4-Nitro-3-Oxybenzoësäure*** (*S. 1520*). **Methylester** $C_8H_7O_5N = HO.C_6H_3(NO_2).CO_2.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92° (Einhorn, Pfyl, *A.* **311**, 44; D.R.P. 97335; *C.* **1898** II, 526).

***Amino-3-Oxybenzoësäuren** $C_7H_7O_3N = (HO)^3C_6H_3(NH_2)(CO_2H)^1$ (*S. 1521*).
S. 1521, Z. 16 v. u. statt: „6-Aminooxybenzoësäure(3)“ lies: „6-Amino-3-Oxybenzoësäure(1)“.

b) ***2-Amino-3-Oxybenzoësäure.*** **m-Methoxyanthranil** $C_8H_7O_2N = CH_3O.C_6H_3{<}^{NH}_{CO}$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-3-Oxybenzaldehydmethyläther (Hptw. Bd. III, S. 80) mit Zinn + Eisessig (Friedländer, Schreiber, *B.* **28**, 1385). — Oel. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — $C_8H_7O_2N + HgCl_2$. Schwer lösliche Büschel. Schmelzp.: 185°.

c) ***4-Amino-3-Oxybenzoësäure.*** *B.* Durch Reduction der 4-Nitro-3-Oxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1520) mittels Zinn und Salzsäure (Einhorn, Pfyl, *A.* **311**, 43; D.R.P. 97335; C. **1898** II, 526). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 216° (vorher Dunkelfärbung). Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Giebt mit $FeCl_3$ dunkelblaue Färbung bezw. braunen Niederschlag.

Methylester $C_8H_9O_3N = HO.C_6H_3(NH_2).CO_2.CH_3$ (Orthoform). *B.* Durch Esterificirung der 4-Amino-3-Oxybenzoësäure oder durch Reduction des 4-Nitro-3-Oxybenzoësäuremethylesters (s. o.) (E., P., *A.* **311**, 43; E., Heinz, *C.* **1897** II, 672; D.R.P. 97335; *C.* **1898** II, 526). — Blättchen (aus Benzol oder Wasser). Schmelzp.: 120—121°. Schwer

löslich in Wasser, unlöslich in Ligroïn. Giebt mit $FeCl_3$ Braunfärbung. Wirkt stark anästhesirend. — Chlorhydrat. Leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_{11}O_3N = HO.C_6H_3(NH_2).CO_2.C_2H_5$. Blättchen (aus Ligroïn oder Chloroform). Schmelzp.: 98°. Schwer löslich in Wasser, Ligroïn oder Chloroform (E., P., *A.* **311**, 45; E., H., *C.* **1897** II, 672; D.R.P. 97335; *C.* **1898** II, 526).

4-Isoamylamino-3-Oxybenzoësäure $C_{12}H_{17}O_3N = HO.C_6H_3(NH.C_5H_{11}).CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung des 4-Amino-3-Oxybenzoësäuremethylesters (S. 904) mit Natrium und Amylalkohol (E., Hütz, *A.* **311**, 74). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). Schmelzp.: 171—172°.

Aethylester $C_{14}H_{21}O_3N = HO.C_6H_3(NH.C_5H_{11}).CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 108—109°. Löslich in verdünnter Natronlauge und Mineralsäure (E., H., *A.* **311**, 75).

N-Nitrosoderivat der 4-Isoamylamino-3-Oxybenzoësäure $C_{12}H_{16}O_4N_2 = HO.C_6H_3[N(NO).C_5H_{11}].CO_2H$. Mikrokrystallinische Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152—153° (E., H., *A.* **311**, 75).

4-Chloracetamino-3-Oxybenzoësäuremethylester $C_{10}H_{10}O_4NCl = HO.C_6H_3(NH.CO.CH_2Cl).CO_2.CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-3-Oxybenzoësäuremethylester (S. 904) und Chloracetylchlorid (Spl. Bd. I, S. 168) in Benzol (E., Oppenheimer, *A.* **311**, 161; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—188°. Unlöslich in Benzol.

4-Diäthylglycylamino-3-Oxybenzoësäuremethylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = HO.C_6H_3[NH.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2].CO_2.CH_3$ (Diäthylglykocollorthoform). *B.* Neben 2-Ketophenmorpholincarbonsäure(5)-Methylester (s. u.) bei der Einwirkung von Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) auf 4-Chloracetylamino-3-Oxybenzoësäuremethylester (s. o.) (E., O., *A.* **311**, 169; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 157—158°. Leicht löslich in Aether und Aceton. — Chlorhydrat. Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 95—96°. Giebt mit $FeCl_3$ violette Färbung.

2-Ketophenmorpholincarbonsäure(5) $C_9H_7O_4N = \begin{matrix} CO_2H.C{=}CH.C.O{-}CH_2 \\ CH{:}CH.C.NH.CO \end{matrix}$. *B.* Durch Verseifen des Methylesters (s. u.) mittels verdünnter Sodalösung (E., O., *A.* **311**, 170). — Nädelchen (aus Alkohol oder Holzgeist). Schmelzp.: 290°. — Natriumsalz. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{10}H_9O_4N = CH_3.O_2C.C_6H_3<\begin{matrix} O-CH_2 \\ NH.CO \end{matrix}$. *B.* Neben Diäthylglycylamino-oxybenzoësäureester (s. o.) bei der Einwirkung von Diäthylamin auf 4-Chloracetamino-3-Oxybenzoësäuremethylester; beim Lösen des letzteren in verdünnter Natronlauge oder Erwärmen der verdünnten, alkoholischen Lösung mit Pottasche (E., O., *A.* **311**, 169). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 253°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Aether, löslich in verdünnter Natronlauge.

Amid $C_9H_8O_3N_2 = NH_2.CO.C_6H_3<\begin{matrix} O-CH_2 \\ NH.CO \end{matrix}$. Mikroskopische, weisse Blättchen (aus verdünntem Ammoniak). Schmelzp.: 270° (E., O., *A.* **311**, 170). Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton und Natronlauge.

Chloralderivat des 4-Amino-3-Oxybenzoësäuremethylesters $C_{10}H_8O_3NCl_3 = CCl_3.CH{:}N.C_6H_3(OH).CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 135° (Kalle & Co., D.R.P. 112216; *C.* **1900** II, 791).

S. 1521, Z. 6 v. u. statt: „2-Phenthiolmethylsäure" lies: „3-Phenthiolmethylsäure".

***Dithiooxybenzoësäure, Phenyldisulfid-m,m'-Dicarbonsäure** $C_{14}H_{10}O_4S_2 = [(HO.OC)^3.C_6H_4.S^1-]_2$ (*S. 1522*). *B.* Durch Reduction von m-Benzoësulfinsäure (S. 797) mit Zinkstaub und Salzsäure (Gattermann, *B.* **32**, 1151).

Carbonylderivat des 4-Amino-3-Sulfhydrylbenzoënitrils(1) *s. 5-Cyan-2-Carbaminothiophenol* $CN^5.C_6H_3<\begin{matrix} N^2 \\ S^1 \end{matrix}>C.OH$ *Hptw. Bd. II, S. 802.*

Sulfonsäure des 4-Amino-3-Oxybenzoësäuremethylesters $C_8H_9O_6NS = HO.C_6H_2(NH_2)(CO_2.CH_3).SO_3H$. *B.* Aus 4-Amino-3-Oxybenzoësäuremethylester (S. 904) und rauchender Schwefelsäure (Jacob, *C.* **1900** II, 878). — Nädelchen aus 90%igem Alkohol. Schmelzp.: 208—209° unter Zersetzung. — $Na.SO_3.C_6H_2(OH)(NH_2).CO_2.CH_3 + 1H_2O$. Prismen. Löslich in 30 Thln. kaltem Wasser. Leicht löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser und 90%igem Alkohol, leicht in heissem Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in

Wasser, schwer in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Nädelchen. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

3) **p-Oxybenzoësäure* (*S. 1523—1543*). *Darst.* Man erhitzt unter Druck salicylsaures Kalium (Hptw. Bd. II, S. 1491) (bezw. Phenolkalium und Kohlensäure) auf 180° oder höher (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 48356; *Frdl.* II, 132). — Monokline (NEGRI, *G.* **26** I, 65) Prismen. Schmelzp.: 213—214°. D^{22}: 1,404 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 391). Löslichkeit (S) in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (t): log S = 0,0227 t — 0,7972. 100 g Wasser lösen bei 20,9° 0,492 g, 100 g Benzol bei 11,0° 0,00197 g; 100 ccm der Lösung in Aceton enthalten bei 23° 22,7 g, 100 ccm der Lösung in Aether bei 17° 9,43 g. Kann mit Kongoroth titrirt werden (WALKER, WOOD, *Soc.* **73**, 622). Beim Titriren unter Anwendung von Poirrier-Blau als Indicator werden 2 Mol.-Gew. Alkali verbraucht (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 36). Neutralisationswärme: MASSOL, *C. r.* **132**, 780; *Bl.* [3] **19**, 249. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 688. Geschwindigkeit der Esterbildung: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221. Der Ester und das Amid der p-Oxybenzoësäure werden durch Alkali weit leichter verseift, als die entsprechenden Derivate der Anissäure (s. u.) (E. FISCHER, *B.* **31**, 3275). p-Oxybenzoësäure wird in Eisessiglösung durch die berechnete Menge Brom in 3-Brom-4-Oxybenzoësäure (S. 910) übergeführt (HÄHLE, D.R.P. 60637; *Frdl.* **III**, 846). — Lösungswärme des *Natriumsalzes: MASSOL, *Bl.* [3] **19**, 250.

S. 1523, Z. 10 v. u. statt: „Cl_4“ lies: „CCl_4“.

***Methylester** $C_8H_8O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (*S. 1524*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 300; **32**, 46. Beim Kochen mit Anilin entstehen Phenol und Dimethylanilin (S. 148) (TINGLE, *Am.* **25**, 148).

***Aethylester** $C_9H_{10}O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1524*). Verhalten gegen α-Bromfettsäureester: BISCHOFF, *B.* **33**, 1404.

***Phenylester** $C_{13}H_{10}O_3 = HO.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$ (*S. 1525*). *B.* Aus p-Oxybenzoësäure und Phenol bezw. deren Natriumsalzen in Gegenwart von $POCl_3$ (v. NENCKI, v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 46756; *Frdl.* **II**, 138).

Guajakolester (vgl. S. 546) $C_{14}H_{12}O_4 = HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.O.CH_3$. Schmelzp.: 143° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 831).

Kreosolester (vgl. S. 579) $C_{15}H_{14}O_4 = HO.C_6H_4.CO.O.C_7H_6.O.CH_3$. Schmelzp.: 170° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 831).

***Methyläther-p-Oxybenzoësäure, p-Methoxybenzoësäure, Anissäure** $C_8H_8O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1525*). *B.* Aus p-Diazobenzoësäure (Hptw. Bd. IV, S. 1554) und Holzgeist (WEIDA, *Am.* **19**, 556). — Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 497.

***Aethylester** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1526*). D^4_4: 1,1185. D^{15}_{15}: 1,1094: D^{25}_{25}: 1,1028. Magnetisches Drehungsvermögen: 17,28 bei 16,9° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238).

***Anisdichlorhydrin** $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = CH_3.O.C_6H_4.CO_2.CH_2.CHCl.CH_2Cl$ (?) (*S. 1526*). *B.* {.... (FRITSCH, ...}; D.R.P. 58396; *Frdl.* **III**, 981).

***Glycerintrianisin** $C_{27}H_{26}O_9 = (CH_3.O.C_6H_4.CO_2)_3C_3H_5$ (*S. 1526*). *B.* {....... (F., ...}; D.R.P. 58396; *Frdl.* **III**, 982).

Anissäurephenylester $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 75—76° (v. NENCKI, v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 46756; *Frdl.* **II**, 138).

Guajakolester (vgl. S. 546) $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.O.CH_3$. Schmelzp.: 85—86° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 831).

Kreosolester (vgl. S. 579) $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.CO.O.C_7H_6.O.CH_3$. Schmelzp.: 91—92° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 831).

***Nitril der Anissäure** *$CH_3.O.C_6H_4.CN$ S. 1526, Z. 28 v. o. ist hier zu streichen; vgl. Hptw. Bd. II, S. 1530, Z. 14 v. u. und Spl. Bd. II, S. 908—909.*

***p-Aethoxybenzoësäure** $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1526*). **Phenylester** $C_{15}H_{14}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 110° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 46756).

Guajakolester (vgl. S. 546) $C_{16}H_{16}O_4 = C_2H_5.O.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.O.CH_3$. Schmelzp.: 97° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 831).

Kreosolester (vgl. S. 579) $C_{17}H_{18}O_4 = C_2H_5.O.C_6H_4.CO.O.C_7H_6.O.CH_3$. Schmelzp.: 119—120° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 831).

***p-Propyloxybenzoësäure** $C_{10}H_{12}O_3 = C_3H_7.O.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1526, Z. 20 v. u.*). *Darst.* Durch Verseifung des Amids (S. 908) mittels $NaNO_2$ in verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1120).

o-Nitrophenyläther-p-Oxybenzoësäure $C_{13}H_9O_5N = NO_2.C_6H_4.O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-4'-Methyl-Diphenyläther (S. 433) durch CrO_3 in Eisessiglösung (COOK, HILLYER,

Am. **24**, 528). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 182—183°. — Ba.Ā$_2$ + $1^1/_2H_2O$. — Ag.Ā. Schmelzp.: 220°.

p-Nitrophenyläther-p-Oxybenzoësäure $C_{13}H_9O_5N = NO_2.C_6H_4.O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen unter Umrühren von bei 100° getrocknetem p-oxybenzoësaurem Kalium (dargestellt durch Eintragen einer heissen, absoluten, alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Oxybenzoësäure in die Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumäthylat) in auf 160° erhitztes, überschüssiges p-Chlornitrobenzol (S. 50) (Häussermann, Bauer, *B.* **29**, 2084). Man erhitzt sehr allmählich höher und schliesslich 6 Stunden auf 235°. — Prismen aus kochendem Alkohol. Schmelzp.: 236—237°. Schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Chloroform. — Ba.Ā$_2$. Krystalle.

Methylester $C_{14}H_{11}O_5N = C_{13}H_8NO_5.CH_3$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 108° bis 109° (H., B.). Sehr leicht löslich in Benzol.

p-Aminophenyläther-p-Oxybenzoësäure $C_{13}H_{11}O_3N = NH_2.C_6H_4.O.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Nitrophenyläther-p-Oxybenzoësäure (s. o.) mit Zinn + Salzsäure (H., B., *B.* **29**, 2084). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 193—194°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{13}H_{11}O_3N + HCl$. Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{11}O_3N)_2.H_2SO_4$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{13}H_{10}O_3N)_2$. Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser.

α-Phenoxypropionsäure-p-Carbonsäure, p-Carboxyphenoxypropionsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CO_2H.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch wässerig-alkoholisches Kali (Bischoff, *B.* **33**, 1406). — Nadelaggregate aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 211—212°. Unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Aether.

Monoäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = CO_2H.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ oder $C_2H_5.O_2C.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus theilweise verseifter Natriumverbindung des p-Oxybenzoësäureesters durch α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) beim Kochen neben dem Diäthylester (B., *B.* **33**, 1405). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. In Soda unter Aufbrausen löslich.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_5 = C_2H_5.O_2C.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-p-Oxybenzoësäureester und α-Brompropionsäureester (Spl. Bd. I, S. 173) beim Kochen (B., *B.* **33**, 1406). — Dickes Oel. Kp_{20}: 210—215°.

p-Benzoyloxybenzoësäureäthylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Aus Aether farblose, monokline Krystalle. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (Limpricht, Saar, *A.* **303**, 276).

***p-Methoxybenzoylchlorid, Anisoylchlorid** $C_8H_7O_2Cl = CH_3.O.C_6H_4.COCl$ (*S. 1527, Z. 6 v. u.*). *Darst.* Aus äquivalenten Mengen Anissäure (S. 907), fein gepulvert im Vacuum getrocknet, und PCl_5 (Ausbeute aus 60 g Säure: 66 g Chlorid) (Schoonjans, *C.* **1897** II, 616). — Nadeln. Schmelzp.: 22°. Kp_{14}: 145°. Kp_{35}: 160—164°.

***p-Oxybenzamid** $C_7H_7O_2N = HO.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1529*). Einwirkung von unterbromigsaurem Alkali: van Dam, *R.* **18**, 417.

p-Oxybenzenyl-4-Aminothiokresol(3) $CH_3.C_6H_3{<}^{S}_{N}{>}C.C_6H_4.OH$ *siehe Phenol* $C_{14}H_{11}NSO$, *Hptw. Bd. II, S. 822, Z. 29 v. u.*

***p-Methoxybenzamid, Anisamid** $C_8H_9O_2N = CH_3.O.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1529*). Verseifungsgeschwindigkeit: Reid, *Am.* **24**, 400, 410. Einwirkung von unterbromigsaurem Alkali: van Dam, *R.* **18**, 419.

Anisoylleukomethylenblau $C_{24}H_{25}O_2N_3S = CH_3.O.C_6H_4.CO.N{<}^{C_6H_3.N(CH_3)_2}_{C_6H_3.N(CH_3)_2}{>}S$. *B.* Aus Chlorzinkleukomethylenblau (Hptw. Bd. II, S. 808, Z. 1 v. o.) durch Anisoylchlorid (s. o.) (G. Cohn, *B.* **33**, 1568; D.R.P. 113721; *C.* **1900** II, 883). — Krystalle. Schmelzpunkt: 106—107°. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erhitzen oliv, dann grün, beim Verdünnen blau.

Anissäurebenzylamid (vgl. S. 286) $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 126° (Böseken, *R.* **16**, 328).

a-Aethyl-b-Anisoylharnstoff $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CO.NH.C_2H_5$. *B.* Durch Entschwefeln von a-Aethyl-b-Anisoylthioharnstoff (S. 908) mit $AgNO_3$ (Dixon, *Soc.* **75**, 387). — Rautenförmige Krystalle. Schmelzp.: 146—147° (corr.).

O-Aethyl-Anisoylpseudoharnstoff $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_4.CO.N{:}C(NH_2).O.C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Anisoylthiocarbimidsäureäthylesters (S. 908) durch folgeweise Behandlung mit C_2H_5J und NH_3 (D., *Soc.* **75**, 385). — Prismen. Schmelzp.: 69—70°. Schwer löslich in Petroleumäther, leicht in Alkohol.

a-p-Methoxyphenyl-b-Anisoylharnstoff $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Beim allmählichen Hinzufügen von 10 g Brom zu einer abgekühlten Lösung von 10 g Anisamid (S. 907) in einer Lösung von 2,5 g Natrium in 200 ccm CH_3OH (van Dam, *R.* **18**, 421). — Krystalle. Schmelzp.: 222°. Unlöslich in den gewöhnlichen Solventien, ziemlich löslich in Phenol. Giebt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 225° p-Oxybenzoësäure und p-Aminophenol (S. 397).

Anisoylthiocarbimidsäure-O-Aethylester $C_{11}H_{13}O_3NS$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.N:C(SH).O.C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Anisoylthiocarbimid — bereitet aus Anisoylchlorid (S. 907) und Bleirhodanid — in Benzol mit überschüssigem absolutem Alkohol (D., *Soc.* **75**, 385). — Mikroskopische Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 70—71°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, CS_2 und wässerigem Kali. — Kaliumsalz. Schmelzp.: 222° (uncorr.) unter Aufbrausen.

Anisoylthioharnstoff $C_9H_{10}O_2N_2S$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CS.NH_2$. *B.* Beim Vermischen von Anisoylthiocarbimid — bereitet aus Anisoylchlorid (S. 907) und Bleirhodanid — in Benzol mit alkoholischem Ammoniak (D., *Soc.* **75**, 386). — Krystalle. Schmelzpunkt: 216—217° (corr.). Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol.

a-Methyl-b-Anisoylthioharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2S$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CS.NH.CH_3$. Prismen. Schmelzp.: 143—144° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 387).

a-Aethyl-b-Anisoylthioharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2S$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CS.NH.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 126,5—127,5° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 387).

a-Phenyl-b-Anisoylthioharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2S$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$. Prismen. Schmelzp.: 125,5—126° (corr.). Leicht löslich in kochendem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol (D., *Soc.* **75**, 387).

a-o-Tolyl-b-Anisoylthioharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2S$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126,5° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 387).

a-p-Tolyl-b-Anisoylthioharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2S$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128° (D.).

a-Benzyl-b-Anisoylthioharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2S$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CS.NH.CH_2.C_6H_5$. Prismen. Schmelzp.: 127—128° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 388).

a-Phenyl-a-Benzyl-b-Anisoylthioharnstoff $C_{22}H_{20}O_2N_2S$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CS.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 142—143° (corr.) (D., *Soc.* **75**, 388). Die alkoholische Lösung wird durch Kochen mit alkalischer Bleilösung nicht entschwefelt.

Anisoylthiohydantoïn $C_{11}H_{10}O_3N_2S$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.N:C\begin{matrix}S—CH_2\\NH.CO\end{matrix}$. *B.* Aus Anisoylthioharnstoff (s. o.) und Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) (D., *Soc.* **75**, 386). — Hellgelbes Pulver. Sintert bei 222° und erleidet Zersetzung bei 230° (uncorr.). Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in verdünnter Kalilauge zu einer klaren, hellrothen Lösung.

***Anisursäure** $C_{10}H_{11}O_4N$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (*S. 1530, Z. 16 v. o.*). Wärmewerth für constanten Druck: 1135,7 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **53**, 358).

Anisoylanthranilsäure $C_{15}H_{13}O_4N$ = $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf α,p-Methoxyphenyl-o-Nitrozimmtsäurenitril (Pschorr, Wolfes, *B.* **32**, 3404). — *Darst.* Durch Einwirkung von Anisoylchlorid (S. 907) auf Anthranilsäure (S. 779) in verdünnter Natronlauge (P., W.). — Spiesse aus Alkohol. Schmelzp.: 232° (corr.). Löslich in ca. 10 Thln. siedendem Alkohol, Eisessig oder Aceton, etwas schwerer in Nitrobenzol, Toluol und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn.

***p-Aethoxybenzamid** $C_9H_{11}O_2N$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.CO.NH_2$ (*S. 1530, Z. 22 v. o.*). Verseifungsgeschwindigkeit: Reid, *Am.* **24**, 401.

p-Aethoxybenzoësäure-p-Phenetidid $C_{17}H_{19}O_3N$ = $(C_2H_5.O)^4C_6H_4.CO^1.NH^1.C_6H_4(O.C_2H_5)^4$. *B.* Aus dem entsprechenden Thiophenetidid (S. 915) durch Jod in Alkohol (Gattermann, *J. pr.* [2] **59**, 588). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 171°.

p-Propyloxybenzoësäureamid $C_{10}H_{13}O_2N$ = $C_3H_7.O.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus Propylphenyläther (S. 355) und Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *B.* **32**, 1120). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 154°.

***p-Oxybenzonitril, p-Cyanphenol** C_7H_5ON = $OH.C_6H_4.CN$ (*S. 1530*). $K = 30 \times 10^{-7}$ bei 0°, 81×10^{-7} bei 35° (Hantzsch, *B.* **32**, 3066). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 300).

***p-Methoxybenzonitril, Anissäurenitril** C_8H_7ON = $CH_3.O.C_6H_4.CN$ (*S. 1530*). *B.* Beim Kochen von p-Methoxyphenylglyoxylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1771, Z. 17 v. u.) mit NH_3O (Garelli, *G.* **20**, 699). Beim Stehen eines mit HCl gesättigten Gemisches aus

α-Anisaldoximbenzoat (Hptw. Bd. III, S. 88) und Aether (MINNUNNI, VASALLO, *G.* **26** I, 46; LOSSEN, *A.* **298**, 107). Neben p-Bromanisol (S. 372) durch Erwärmen von Anisol mit Bromcyan (Spl. Bd. I, S. 800) und $AlCl_3$ (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1057). Aus p-Nitrobenzonitril (10 g) (S. 775) durch 8-stdg. Erhitzen mit 90 ccm einer Lösung von $NaOCH_3$, enthaltend 19,4 g Natrium im Liter (REINDERS, RINGER, *R.* **18**, 327; HENRY, *R.* **18**, 466). — Aus Alkohol weisse Blättchen. Schmelzp.: 59° (R., R.); Schmelzp.: 60° (H.). Kp_{765}: 256—257° (HENRY, *C.* **1900** I, 130). $Kp_{18,5}$: 137,6°. Kp_{760}: 240,1°. Leicht löslich in organischen Solventien (R., R.).

S. 1530, Z. 12 v. u. statt: „45 g" lies: „25 g".

* **p-Aethoxybenzonitril** $C_9H_9ON = C_2H_5.O.C_6H_4.CN$ (*S. 1530, Z. 8 v. u.*). *B.* Aus p-Nitrobenzonitril (10 g) (S. 775) durch 10-stdg. Erhitzen mit sehr verdünnter, alkoholischer Natriumäthylatlösung. (Ausbeute gering) (R., R., *R.* **18**, 328). — Schmelzp.: 57°.

p-Benzyloxybenzonitril $C_{14}H_{11}ON = C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.CN$. *B.* Aus p-Cyanphenolsilber und Benzyljodid (S. 37) in Aether oder p-Cyanphenolnatrium und Benzylchlorid (S. 26) in Alkohol (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3041). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethyläther-p-Oxybenzaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 88) (A., W.). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 94—94,5°. Leicht löslich.

p-Oxybenzoylhydrazin $C_7H_8O_2N_2 = HO.C_6H_4.CO.NH.NH_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von p-Oxybenzoësäureäthylester (S. 906) mit 1½ Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 236). — Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 260°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Mit salpetriger Säure oder Diazobenzolsulfat entsteht p-Oxybenzazid (s. u.).

p-Oxybenzazid $C_7H_5O_2N_3 = OH.C_6H_4.CO.N_3$. *B.* Aus p-Oxybenzhydrazid (s. o.), gelöst in verdünnter Natronlauge oder verdünnter Salpetersäure und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 237). Aus p-Oxybenzhydrazid, gelöst in Wasser, und Diazobenzolsulfat unter Kühlung (ST., R.). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 132°. Liefert beim Kochen mit Wasser Di-p-oxycarbanilid (S. 405).

* **Anishydroxamsäure** $C_8H_9O_3N = CH_3.O.C_6H_4.C(:NOH).OH$ (*S. 1532*). *B.* Analog Benzhydroxamsäure (S. 750) (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **10** I, 165).

Methylbenzhydroximsäureanisylester $C_{16}H_{15}O_4N$. a) ***Antiderivat***

$$\begin{matrix} C_6H_5.C.O.CH_3 \\ \ddot{} \\ N.O.CO.C_6H_4.O.CH_3 \end{matrix}$$

. *B.* Beim Eintragen unter Umschütteln von 1 Mol.-Gew. Anisoylchlorid (S. 907) in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylantibenzhydroximsäure (S. 751) in 1 Mol.-Gew. verdünnter Kalilauge (WERNER, SUBAK, *B.* **29**, 1156). — Krystalle. Schmelzpunkt: 55°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

b) ***Synderivat***

$$\begin{matrix} C_6H_5.C.O.CH_3 \\ \ddot{} \\ CH_3.O.C_6H_4.CO.O.N \end{matrix}$$

. Blättchen aus Aether. Schmelzp.: 96° bis 98° (W., S.). Färbt sich beim Stehen blau.

Tolanishydroxamsäure $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3.C_6H_4.C(:N.O.CO.C_6H_4.O.CH_3).OH$. Monoklin (REUTER, *C.* **1899** II, 178). Schmelzp.: 155° (ROGNER).

Anistolhydroxamsäure $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3.O.C_6H_4.C(:N.O.CO.C_6H_4.CH_3).OH$. Monoklin (RE., *C.* **1899** II, 178). Schmelzp.: 146° (RO.).

Benzanistolhydroxylamin $C_{23}H_{19}O_5N = C_6H_5.C(:N.O.CO.C_6H_4.O.CH_3).O.CO.C_6H_4.CH_3$. a) ***α-Derivat.*** Monoklin. Schmelzp.: 120—121° (TIETZE, *C.* **1898** II, 1080).

b) ***β-Derivat.*** Monokline Nadeln. Schmelzp.: 127° (T., *C.* **1898** II, 1080).

Tolanisbenzhydroxylamin $C_{23}H_{19}O_5N = CH_3.C_6H_4.C(:NO.CO.C_6H_4.O.CH_3).O.CO.C_6H_5$. Monoklin (REUTER, *C.* **1899** II, 178). Schmelzp.: 146° (ROGNER).

Tolbenzanishydroxylamin $C_{23}H_{19}O_5N = CH_3.C_6H_4.C(:NO.CO.C_6H_5).O.CO.C_6H_4.O.CH_3$. Monokline Säulen und Tafeln (TIETZE, *C.* **1898** II, 1080).

Anisbenztolhydroxylamin $C_{23}H_{19}O_5N = CH_3.O.C_6H_4.C(:NO.CO.C_6H_5).O.CO.C_6H_4.CH_3$. Monoklin (REUTER, *C.* **1899** II, 178). Schmelzp.: 133—134° (ROGNER).

Anistolbenzhydroxylamin $C_{23}H_{19}O_5N = CH_3.O.C_6H_4.C(:NO.CO.C_6H_4.CH_3).O.CO.C_6H_5$. a) ***α-Derivat.*** Monokline Tafeln. Schmelzp.: 162° (TIETZE, *C.* **1898** II, 1080).

b) ***β-Derivat.*** Monokline Nadeln. Schmelzp.: 132° (T., *C.* **1898** II, 1080).

*Substitutionsproducte der p-Oxybenzoësäure (*S. 1535—1540*).

* **Chlor-p-Oxybenzoësäure** $C_7H_5O_3Cl = (HO)^4C_6H_3Cl(CO_2H)^1$ (*S. 1535—1536*). b) * ***3-Chlor-4-Oxybenzoësäure*** (*S. 1535*). *B.* Aus 3-Amino-4-Oxybenzoësäure (S. 912) nach der SANDMEYER'schen Reaction (AUWERS, *B.* **30**, 1474). Die Ester entstehen durch Einwirkung von SO_2Cl_2 auf p-Oxybenzoësäureester (S. 906) (MAZZARA, *G.* **29** I, 386). — *Darst.* Durch Eintragen der berechneten Menge $KClO_3$ in eine Lösung von p-Oxybenzoë-

säure in Essigsäure + conc. Salzsäure (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 69116; *Frdl.* **III**, 847). — Schmelzp.: 169—170° (M.); 165—166° (A.). Die wässerige Lösung giebt mit Ferrisalzen Rothbraunfärbung.

Methylester $C_8H_7O_3Cl = HO.C_6H_3Cl(CO_2.CH_3)$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 106—107°. Schwer löslich in Ligroïn und Wasser, sonst leicht löslich (A., *B.* **30** 1474); 107° (M., *G.* **29** I, 385). Kryoskisches Verhalten: A., *Ph. Ch.* **32**, 46.

Aethylester $C_9H_9O_3Cl = HO.C_6H_3Cl.CO_2.C_2H_5$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 77—78° (M., *G.* **29** I, 387).

***3-Chloranissäure** $C_8H_7O_3Cl = (CH_3O)^4.C_6H_3(Cl)^3.(CO_2H)^1$ (*S. 1535*). *B.* Neben ihrem Methylester, aus diazotirter 3-Aminoanissäure (S. 913) nach der SANDMEYER'schen Reaction (A., *B.* **30**, 1478). — *Darst.* Durch Verseifung des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ in verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1121). — Schmelzp.: 213°.

Methylester $C_9H_9O_3Cl = (CH_3.O)^4.C_6H_3(Cl)^3.(CO_2.CH_3)^1$. *B.* Aus 3-Aminoanissäuremethylester (S. 913) nach der SANDMEYER'schen Reaction (A., *B.* **30**, 1478). — Blättchen oder Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 94,5—95,5° (A.); 93—94° (M., *G.* **29** I, 386). Ziemlich löslich in Alkohol und Ligroïn, sonst leicht löslich. Flüchtig mit Wasserdampf.

Amid $C_8H_8O_2NCl = (CH_3O)^4C_6H_3(Cl)^3(CO.NH_2)^1$. *B.* Aus o-Chloranisol (S. 369), Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) und $AlCl_3$ in CS_2 (GATTERMANN, *B.* **32**, 1121). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 193°.

***Dichlor-p-Oxybenzoësäure** $C_7H_4O_3Cl_2 = (HO)^4C_6H_2Cl_2(CO_2H)^1$ (*S. 1536*). a) ***3,5-Dichlor-4-Oxybenzoësäure** (*S. 1536*). *B.* Bei ca. 15-stdg. Erhitzen von 3,5-Dichloranissäure (s. u.) mit 45%iger Jodwasserstoffsäure auf 130—140° (BERTOZZI, *G.* **29** II, 39). Bei der Chlorirung von p-Oxybenzoësäure in Gegenwart von Kalilauge (3 Mol.-Gew. KOH) (TARUGI, *G.* **30** II, 490). Aus 2,6-Dichlorphenolkalium (S. 370) durch CO_2 bei 140° (T.). Die Ester entstehen durch Einwirkung von SO_2Cl_2 auf p-Oxybenzoësäureester (S. 906) (MAZZARA, *G.* **29** I, 388). — Schmelzp.: 257—258,5° (M.); 265° (B.). Sublimirt bei 250—260° (T.).

S. 1536, Z. 8 v. o. statt: „m-Oxybenzoësäure" lies: „p-Oxybenzoësäure".

***Methylester** $C_8H_6O_3Cl_2 = HO.C_6H_2Cl_2.CO_2.CH_3$ (*S. 1536*). Schmelzp.: 124° (B.).

***Acetylderivat des Methylesters** $C_{10}H_8O_4Cl_2 = CH_3.CO.O.C_6H_2Cl_2.CO_2.CH_3$ (*S. 1536, Z. 14 v. o.*). Schmelzp.: 70—71° (M., *G.* **29** I, 388).

Aethylester $C_9H_8O_3Cl_2 = HO.C_6H_2Cl_2.CO_2.C_2H_5$. Nadelförmige Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 116°. Löslich in Petroleumäther (M., *G.* **29** I, 387).

3,5-Dichlor-p-Oxybenzoësäurenitril $C_7H_3ONCl_2 = OH.C_6H_2Cl_2.CN$. *B.* Analog dem 3-Brom-4-Oxybenzoësäurenitril (s. u.) (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2359). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Acetylderivat $C_9H_5O_2NCl_2 = C_2H_3O.O.C_6H_2Cl_2.CN$. Kurze Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93° (A., R.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

***3,5-Dichloranissäure** $C_8H_6O_3Cl_2 = CH_3O.C_6H_2Cl_2.CO_2H$ (*S. 1536, Z. 19 v. o.*). *B.* Beim 50-stdg. Erhitzen des 3,5-Dichlorkresol(4)-Methyläthers (S. 435) mit Salpetersäure (D: 1,15) am Rückflusskühler (B., *G.* **29** II, 38). — Wird durch HJ zur 3,5-Dichlor-p-Oxybenzoësäure verseift.

b) ***β-Dichlor-p-Oxybenzoësäure** *von Claus, Riemann (S. 1536, Z. 16 v. o.) ist wohl zu streichen; vgl. Bertozzi, G. 29 II, 37.*

3-Brom-4-Oxybenzoësäure $C_7H_5O_3Br = HO.C_6H_3Br.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf p-Oxybenzoësäure in Eisessig (HÄHLE, D.R.P. 60637; *Frdl.* **III**, 846). Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$-Lösung von 1% in die Lösung von (1 Thl.) 3-Brom-4-Oxybenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 82—83) in verdünnter Kalilauge (1 Thl. KOH + 25 Thle. Wasser) (PAAL, *B.* **28**, 2411). — Nadeln aus kaltem Essigester + 3—4 Vol. heissem Ligroïn. Schmelzp.: 148°.

Methylester $C_8H_7O_3Br = HO.C_6H_3Br.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 107°. Kp_{16}: 163—166° (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2360). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Kryoskopisches Verhalten: A., *Ph. Ch.* **32**, 46.

Nitril $C_7H_4ONBr = OH.C_6H_3Br.CN$. *B.* Das Acetylderivat entsteht bei 2-stdg. Kochen von 1 g 3-Brom-4-Oxybenzaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 86) mit 1,5 ccm Essigsäureanhydrid (A., R.). Man verseift das Acetylderivat durch kurzes Kochen mit alkoholischer Natronlauge von 4%. — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Acetylderivat des Nitrils $C_9H_6O_2NBr = C_2H_3O.O.C_6H_3Br.CN$. Kleine Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 100—101° (A., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

***3-Bromanissäure** $C_8H_7O_3Br = (CH_3O)^4C_6H_3(Br)^3(CO_2H)^1$ (*S. 1536*). *Darst.* Durch Verseifung des Amids (S. 911) mittels $NaNO_2$ in verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1121).

S. 1536, Z. 33 v. o. statt: „B. 56" lies: „A. 56".

*Amid $C_8H_8O_2NBr$ = $(CH_3O)^4C_6H_3(Br)^3(CO.NH_2)^1$ (*S. 1537*). *Darst.* Aus o-Bromanisol (S. 372), Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) und $AlCl_3$ in CS_2 (G., *B.* **32**, 1121). — Schuppen aus Wasser. Schmelzp.: 185°.

*3,5-Dibrom-4-Oxybenzoësäure $C_7H_4O_3Br_2$ = $HO.C_6H_2Br_2.CO_2H$ (*S. 1537*). *B.* Beim Eintragen unter Umschütteln während 2 Stunden von 1 Mol.-Gew. 1%iger $KMnO_4$-Lösung in die Lösung von 1 Thl. 3,5-Dibrom-4-Oxybenzaldehyd in Kalilauge (1 Thl. KOH + 50 Thle. Wasser) (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* **28**, 3236). — Schmelzp.: 268°.

Methylester $C_8H_6O_3Br_2$ = $C_7H_3Br_2O_3.CH_3$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 125° (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2360). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Nitril $C_7H_3ONBr_2$ = $OH.C_6H_2Br_2.CN$. *B.* Analog dem 3-Brom-4-Oxybenzoësäurenitril (S. 910) (A., R., *B.* **29**, 2359). — Nadeln aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn.

Acetylderivat des Nitrils $C_9H_5ONBr_2$ = $C_2H_3O.O.C_6H_2Br_2.CN$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 150° (A., R.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol u. s. w.

*3-Jod-4-Oxybenzoësäure $C_7H_5O_3J$ = $HO.C_6H_3J.CO_2H$ (*S. 1537*). *B.* Aus diazotirter 3-Amino-4-Oxybenzoësäure (S. 911) beim Erwärmen mit KJ-Lösung (AUWERS, *B.* **30**, 1475). — Nadeln aus Wasser (+ SO_2). *Schmelzp.: 173,5—174,5°.* Ziemlich löslich in Eisessig, schwer in heissem Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroïn.

Methylester $C_8H_7O_3J$ = $HO.C_6H_3J.CO_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 155—156° (A., *B.* **30**, 1475). Kryoskopisches Verhalten: A., *Ph. Ch.* **32**, 46.

*3-Jodanissäure $C_8H_7O_3J$ = $CH_3.O.C_6H_3J.CO_2H$ (*S. 1537*). *B.* Aus Jodanisaldehyd durch Kochen mit alkoholischem Kali (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 495). — Der Methylester schmilzt bei 94—95°, der Aethylester bei 64,75—65,75°. Beide krystallisiren aus Petroleumäther (S., *J. pr.* [2] **59**, 147).

*3,5-Dijod-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4O_3J_2$ = $HO.C_6H_2J_2.CO_2H$ (*S. 1538*). *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von 0,84 Thln. $KMnO_4$ in 1%iger Lösung in die Lösung von 3 Thln. 3,5-Dijod-4-Oxybenzaldehyd in 75 Thln. Wasser + 2 Thln. KOH (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2303). — Schmelzp.: 237°.

Methylester $C_8H_6O_3J_2$ = $C_7H_3J_2O_3.CH_3$. Hellbräunliche, lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 167° (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2360).

Nitril $C_7H_3ONJ_2$ = $OH.C_6H_2J_2.CN$. *B.* Analog dem 3-Brom-4-Oxybenzoësäurenitril (S. 910) (A., R., *B.* **29**, 2359). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 205—206°.

Acetylderivat des Nitrils $C_9H_5O_2NJ_2$ = $C_2H_3O.O.C_6H_2J_2.CN$. Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 198° (A., R.). Löslich in Essigester, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

*3-Nitro-4-Oxybenzoësäure $C_7H_5O_5N$ = $HO.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ (*S. 1538*). Zur Reinigung wird das Baryumsalz dargestellt. — $Ba(C_7H_4O_5N)_2$ + $4H_2O$. Gelbe Blätter (DIEPOLDER, *B.* **29**, 1757).

Methylester $C_8H_7O_5N$ = $HO.C_6H_3(NO_2).CO_2.CH_3$. *B.* Man digerirt p-Oxybenzoësäuremethylester (S. 906) mit verdünnter Salpetersäure (1:6) 1 Stunde bei 100° (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 991). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn (A., R.). Schmelzp.: 70—71° (EINHORN, D.R.P. 97334; *C.* **1898** II, 526).

*Aethylester $C_9H_9O_5N$ = $HO.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1538*). Schmelzp.: 75—76° (E., D.R.P. 97334; *C.* **1898** II, 526).

*3-Nitro-4-Methoxybenzoësäure, 3-Nitroanissäure $C_8H_7O_5N$ = $CH_3.O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ (*S. 1538*). Schmelzp.: 188—189° (AUWERS, *B.* **30**, 1477).

*Methylester $C_9H_9O_5N$ = $CH_3.O.C_6H_3(NO_2).CO_2.CH_3$ (*S. 1538*). Schmelzp.: 109—110° (A., *B.* **30**, 1477).

3-Nitro-4-Phenoxybenzoësäure, 2-Nitrophenyläthercarbonsäure(4) $C_{13}H_9O_5N$ = $C_6H_5.O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1 Thl. 4-chlor-3-nitrobenzoësaures Kalium mit 2 Thln. Phenolkalium — gelöst in 4 Thln. Phenol — unter Umrühren 3—4 Stunden auf 140° (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **30**, 739). — Schmelzp.: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich in Benzol und Toluol, schwer in heissem Wasser. — $Ba(C_{13}H_8O_5N)_2$. Schüppchen aus Alkohol. Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

3-Nitro-4-Acetoxybenzoësäureäthylester $C_{11}H_{11}O_6N$ = $CH_3.CO.O.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-Oxybenzoësäureäthylester (s. o.) und Acetanhydrid in Pyridinlösung bei Wasserbadtemperatur (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 67). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 39°.

3-Nitro-4-Isobutyryloxybenzoësäureäthylester $C_{13}H_{15}O_6N = (CH_3)_2CH.CO.O.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Farbloses Oel (E., P., *A.* **311**, 70).

3-Nitro-4-Benzoyloxybenzoësäuremethylester $C_{15}H_{11}O_6N = C_6H_5.CO.O.C_6H_3(NO_2).CO_2.CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-Oxybenzoësäuremethylester (S. 911) und Benzoylchlorid beim Erwärmen (E., P., *A.* **311**, 71; E., HEINZ, *C.* **1897** II, 672). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°.

3-Nitro-4-Oxybenzonitril $C_7H_4O_3N_2 = HO.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Beim Verseifen seiner Acetylverbindung (s. u.) mit Natriumalkoholat (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 997). — Gelbliche Blättchen aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 143—145°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

Acetylderivat des Nitrils $C_9H_6O_4N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_3(NO_2).CN$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Thl. m-Nitro-p-Oxybenzaldoxim mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (A., R., *B.* **30**, 997). Schmelzp.: 113—114°. Schwer löslich in heissem Ligroïn.

***3,5-Dinitro-p-Oxybenzoësäure** $C_7H_4O_7N_2 = HO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$ (*S. 1538—1539*). *B.* Beim Kochen von Vitexin (Spl. zu Bd. III, S. 673) mit verdünnter Salpetersäure (PERKIN, *Soc.* **73**, 1025). — Farblos. Der Schmelzpunkt, der auf verschiedenen Wegen, auch auf dem {von SALKOWSKI eingeschlagenen Wege}, dargestellten Säure ist 245—246° (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 33). — Ca.Ā + $2H_2O$. Gelbe Oktaëder. Schwer löslich in Wasser.

***3,5-Dinitranissäure** $C_8H_6O_7N_2 = CH_3.O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$ (*S. 1539*). Beim Versetzen von 6 g Dinitranissäure, gelöst in 30 ccm. absolutem Alkohol, mit Natriumäthylat (0,5 g Natrium, 25 ccm Alkohol) und Zusatz (nach einer halben Stunde) von 125 ccm Ligroïn entsteht ein purpurfarbener Niederschlag $Na_2.C_8H_4O_7N_2 + C_2H_5.OH$, der bei 110° 1 Mol. Alkohol verliert (J., ITTNER, *Am.* **19**, 210).

***3,5-Dinitroäthoxybenzoësäure** $C_9H_8O_7N_2 = C_2H_5.O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$ (*S. 1539*). *B.* Entsteht in kleiner Menge, wenn eine mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigte alkoholische Lösung von Chrysanissäureester (Hptw. Bd. II, S. 1287) auf 100° erhitzt wird (J., I., *Am.* **19**, 215). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn und Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in Aether.

***Aethylester** $C_{11}H_{12}O_7N_2 = C_2H_5.O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1539*). Giebt mit Natriumäthylat eine ziemlich beständige rosafarbene Verbindung (J., I., *Am.* **19**, 199, 208). *S. 1539, Z. 28—27 v. u. statt:* „$Ag.O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$" *lies:* „$Ag.O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$".

***3-Brom-5-Nitroanissäure von BALBIANO** $C_8H_6O_5NBr = CH_3.O.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$ *S. 1539, Z. 24 v. u.* Zur Constitution vgl.: AUWERS, *B.* **30**, 1476.

***3-Amino-4-Oxybenzoësäure** $C_7H_7O_3N = HO.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ (*S. 1539*). *B.* {Durch Behandeln .... (BARTH, *Z.* **1866**, 648}; DIEPOLDER, *B.* **29**, 1757). Bei halbstündigem Kochen des Esters (s. u.) mit Salzsäure (1 Vol. conc. Salzsäure + 1 Vol. Wasser) (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 992). Die Ester entstehen durch Reduction der Kuppelungsproducte aus p-Oxybenzoësäureestern (S. 906) und Diazoverbindungen (BAYER & Co., D.R.P. 111932; *C.* **1900** II, 650). — Krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: wasserfrei 201°. Fast unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heissem Alkohol, löslich in heissem Eisessig und Wasser. Salpetrige Säure erzeugt das Diazoderivat $C_7H_4O_3N_2$ (Hptw. Bd. IV, S. 1557, Z. 7 v. o.). Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ entsteht Aminophenoxazoncarbonsäure (s. u.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D.R.P. 55649, 58271, 60494, 62003, 86314; *Frdl.* **II**, 329; **III**, 614, 617, 629; **IV**, 795; ERDMANN, BORGMANN, D.R.P. 78409; *Frdl.* **IV**, 785. — Die Salze geben mit conc. Salpetersäure eine dunkelkirschrothe Färbung. — $C_7H_7O_3N.HCl$. Blättchen.

Aminophenoxazoncarbonsäure $C_{13}H_8O_4N_2$ = [Strukturformel: CO_2H—C_6H_3<(—N=)(—O—)>C_6H_2(—NH_2)(=O)]. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von 50 ccm 5%iger $K_2Cr_2O_7$-Lösung, enthaltend 4 Mol.-Gew. H_2SO_4, in die Lösung von 5 g salzsaurer 3-Amino-4-Oxybenzoësäure in 500 ccm Wasser (D., *B.* **29**, 1758). — Nadeln aus siedendem Benzoësäureester. Schmilzt nicht bei 300°. Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w. Reducirt $AgNO_3$-Lösung. — $NH_4.C_{13}H_7O_4N_2$. Hellrothe Flocken. Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ca.$Ā_2$ + $5H_2O$. Dunkelrothe Nädelchen. Unlöslich in Wasser.

Methylester der 3-Amino-4-Oxybenzoësäure $C_8H_9O_3N = HO.C_6H_3(NH_2).CO_2.CH_3$. *B.* Durch Esterificirung der 3-Amino-4-Oxybenzoësäure oder durch Reduction des 3-Nitro-4-Oxybenzoësäuremethylesters (S. 911) (EINHORN, D.R.P. 97333, 97334; *C.* **1898** II, 525—526; A., R., *B.* **30**, 991). — Dimorph. Weisse Krystalle (aus Chloroform). Schmelz-

punkt: 110—111°. Meist aber Nadeln (aus Chloroform, Benzol oder Eisessig). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in heissem Wasser, Aether und Alkohol. Giebt mit $FeCl_3$ Grünfärbung bezw. schmutziggrünen Niederschlag (E., PFYL, *A.* **311**, 46; E., HEINZ, *C.* **1897** II, 672). — Chlorhydrat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Wirkt anästhesirend.

Aethylester $C_9H_{11}O_3N = HO.C_6H_3(NH_2).CO_2.C_2H_5$. Dimorph. Nädelchen (aus Benzol und wenig Ligroïn) vom Schmelzp.: 84° bezw. silberglänzende Blättchen (aus Eisessig) vom Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schwer in kaltem Chloroform, Benzol und heissem Ligroïn. Giebt mit $FeCl_3$ Grünfärbung (E., P., *A.* **311**, 47; E., H., *C.* **1897** II, 672). — Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich. *Das von Barth dargestellte *Chlorhydrat (S. 1539, Z. 3 v. u.) war dasjenige der freien Säure* (E., D.R.P. 97333, 97334; *C.* **1898** II, 525—526).

***3-Aminoanissäure** $C_8H_9O_3N = CH_3.O.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ (*S. 1540*). *B.* Beim Verseifen des Methylesters (s. u.) mit Natronlauge (A., *B.* **30**, 1477). — Schmelzp.: 204°. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D.R.P. 63069; *Frdl.* **III**, 630.

***Methylester** $C_9H_{11}O_3N = CH_3.O.C_6H_3(NH_2).CO_2.CH_3$ (*S. 1540*). *B.* Bei der Reduction von 3-Nitroanissäuremethylester (S. 911) in wässerig-alkoholischer Lösung mit Aluminiumamalgam (A., *B.* **30**, 1477). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich. — Chlorhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 213° (E., HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

Die im Hptw. Bd. II, S. 1540, Z. 17 v. o. aufgeführte ***isomere Aminoanissäure*** *von Balbiano (G.* ***14****, 247) ist identisch mit der 3-Aminoanissäure* (A., *B.* **30**, 1478).

3-Amino-4-Oxybenzonitril $C_7H_6ON_2 = HO.C_6H_3(NH_2).CN$. *B.* Bei der Reduction von 3-Nitro-4-Oxybenzonitril (S. 912) mit Aluminiumamalgam in verdünntem Alkohol (A., R., *B.* **30**, 997). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, ziemlich löslich in Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

3-Isoamylamino-4-Oxybenzoësäure $C_{12}H_{17}O_3N = HO.C_6H_3(NH.C_5H_{11}).CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung des 3-Amino-4-Oxybenzoësäuremethylesters (S. 912—913) mit Natrium und Amylalkohol (E., HÜTZ, *A.* **311**, 76). — $C_{12}H_{17}O_3N.HCl$. Weisse Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Zersetzt sich bei 238°.

N-Nitrosoderivat $C_{12}H_{16}O_4N_2 = HO.C_6H_3[N(NO).C_5H_{11}].CO_2H$. Blättchen (aus sehr verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 157—158° (E., H., *A.* **311**, 77).

3-Isoamylamino-4-Oxybenzoësäureäthylester $C_{14}H_{21}O_3N = HO.C_6H_3(NH.C_5H_{11}).CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 69—71° (E., H., *A.* **311**, 77).

3-Amino-4-Benzoyloxybenzoësäuremethylester $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5.CO.O.C_6H_3(NH_2).CO_2CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 157—158° (EINHORN, HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

3-Acetamino-4-Oxybenzoësäureäthylester $C_{11}H_{13}O_4N = HO.C_6H_3(NH.CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Neben dem Aethenyl-Aminooxybenzoësäureester (s. u.) bei der Reduction des 3-Nitro-4-Acetoxybenzoësäureäthylesters (S. 911) mittels Zinnchlorür und HCl in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (E., PFYL, *A.* **311**, 69). Aus dem Aethenyl-Aminooxybenzoësäureester durch Kochen mit verdünntem Alkohol oder Essigsäure (E., P.). — Mikroskopische Rhomben oder Prismen (aus Eisessig, Alkohol und Aethylacetat). Schmelzpunkt: 199°. Schwer löslich in Aether, Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Spaltet beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ im Oelbade Wasser ab unter Bildung des Aethenyl-Aminooxybenzoësäureesters.

Aethenyl-3-Amino-4-Oxybenzoësäureäthylester $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3.C\lessdot{}^{O}_{N}\gtrdot C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. *B.* Neben 3-Acetamino-4-Oxybenzoësäureäthylester (s. o.) bei der Reduction des 3-Nitro-4-Acetoxybenzoësäureäthylesters mittels Zinnchlorür und HCl in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (E., P., *A.* **311**, 68). Aus dem 3-Acetamino-4-Oxybenzoëester durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ (E., P.). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 50°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser. Geht beim Erwärmen mit Wasser, vollständig beim Kochen mit verdünntem Alkohol oder Eisessig in den 3-Acetamino-4-Oxybenzoësäureäthylester über.

3-Chloracetamino-4-Oxybenzoësäuremethylester $C_{10}H_{10}O_4NCl = HO.C_6H_3(NH.CO.CH_2Cl).CO_2.CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-4-Oxybenzoësäuremethylester (S. 912—913) und Chloracetylchlorid in Benzol (E., OPPENHEIMER, *A.* **311**, 161; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192°.

3-Diäthylglycylamino-4-Oxybenzoësäuremethylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = HO.C_6H_3[NH.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2].CO_2.CH_3$. *B.* Neben 2-Ketophenmorpholincarbonsäure(6)-Methylester (S. 914) bei der Einwirkung von Diäthylamin auf 3-Chloracetamino-4-Oxybenzoësäuremethylester (s. o.) (E., O., *A.* **311**, 171; D.R.P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 174,5°. Leicht löslich in Aether und Alkohol. — Chlorhydrat. Nadeln (aus Alkohol + Aether). Sehr hygroskopisch. Erweicht bei 60—80° und schmilzt dann nach vorübergehendem Erstarren bei 162°. Färbt sich mit $FeCl_3$ violett.

3-Isobutyrylamino-4-Oxybenzoësäureäthylester $C_{13}H_{17}O_4N$ = $HO.C_6H_3(NH.CO.C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 135—136°. Löslich in Natronlauge (E., PFYL, *A.* **311**, 70).

Isobutenyl-3-Amino-4-Oxybenzoësäureäthylester $C_{13}H_{15}O_3N$ = $(CH_3)_2CH.C{<}^{O}_{N}{>}C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. Oel. Unzersetzt im Vacuum destillirbar. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien (E., P., *A.* **311**, 71).

2-Ketophenmorpholincarbonsäure(6) $C_9H_7O_4N$ = $\begin{matrix} CH:CH.C.O.CH_2 \\ CO_2H.C\;\;CH.C.NH.CO \end{matrix}$. *B.* Durch Verseifen des Methylesters (s. u.) mittels verdünnter Sodalösung (E., O., *A.* **311**, 172). — Nädelchen (aus Alkohol oder Holzgeist). Schmelzp.: 285°. — Natriumsalz. Prismen. Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{10}H_9O_4N$ = $C_9H_6NO_4(CH_3)$. *B.* Neben 3-Diäthylglycylamino-4-Oxybenzoësäureester (S. 913) bei der Einwirkung von Diäthylamin auf 3-Chloracetamino-4-Oxybenzoësäuremethylester (E., O., *A.* **311**, 172). Aus 3-Chloracetamino-4-Oxybenzoësäuremethylester und verdünnter Natronlauge oder Pottasche (E., O.). — Nadeln (aus Alkohol oder Holzgeist). Schmelzp.: 193—194°. Löslich in verdünnter Natronlauge.

Amid $C_9H_8O_3N_2$ = $NH_2.CO.C_6H_3{<}\begin{matrix} O-CH_2 \\ NH.CO \end{matrix}$. Blättchen (aus sehr verdünntem Ammoniak). Löslich in warmem Alkohol und Wasser, leicht löslich in Natronlauge (E., O.).

3-Benzamino-4-Oxybenzoësäuremethylester $C_{15}H_{13}O_4N$ = $HO.C_6H_3(NH.CO.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Durch Reduction des 3-Nitro-4-Benzoyloxybenzoësäuremethylesters (S. 912) mittels Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure (E., PFYL, *A.* **311**, 72; E., HEINZ, *C.* **1897** II, 672). — Blättchen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 241°.

Benzenyl-3-Amino-4-Oxybenzoësäuremethylester $C_{15}H_{11}O_3N$ = $C_6H_5.C{<}^{O}_{N}{>}C_6H_3.CO_2.CH_3$. *B.* Neben 3-Benzamino-4-Oxybenzoësäuremethylester (s. o.) bei der Reduction des 3-Nitro-4-Benzoyloxybenzoësäuremethylesters mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure (E., P., *A.* **311**, 72). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157—158°.

Chloralverbindung des 3-Amino-4-Oxybenzoësäuremethylesters $C_{10}H_8O_3NCl_3$ = $CCl_3.CH:N.C_6H_3(OH).CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 152° (KALLE & Co, D.R.P. 112216; *C.* **1900** II, 791).

***p-Methoxythiobenzoësäure-Anilid, Thioanilid der Anissäure** $C_{14}H_{13}ONS$ = $CH_3.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5$ (*S. 1541, Z. 10 v. o.*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 533.

p-Chloranilid $C_{14}H_{12}ONClS$ = $CH_3.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus Anisol (S. 354), p-Chlorphenylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 390) und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 588). — Schmelzp.: 182°.

m-Bromanilid $C_{14}H_{12}ONBrS$ = $CH_3.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4Br$. *B.* Aus Anisol (S. 354), m-Bromphenylsenföl (S. 194) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 590). — Schmelzp.: 150—151°.

p-Anisidid $C_{15}H_{15}O_2NS$ = $CH_3O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Anisol (S. 354), Anisidinsenföl (Hptw. Bd. II, S. 720) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 587). — Nadeln. Schmelzp.: 148°.

p-Phenetidid $C_{16}H_{17}O_2NS$ = $CH_3O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 135,5° (G.).

***Toluide** $C_{15}H_{15}ONS$ = $CH_3O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1541*). c) m-Toluid. Schmelzp.: 125° (G., *J. pr.* [2] **59**, 586).

α-Naphtalid $C_{18}H_{15}ONS$ = $CH_3O.C_6H_4.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus Anisol (S. 354), α-Naphtylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 609) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 591). — Tiefgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 147—148°.

β-Naphtalid $C_{18}H_{15}ONS$ = $CH_3.O.C_6H_4.CS.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 158—159° (G.).

Bis-p-Methoxythiobenzoylderivat des Dianisidins, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-Bis-Thioanisoylamino-Biphenyl $C_{30}H_{28}O_4N_2S_2$ = $[CH_3.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_3(O.CH_3)-]_2$. *B.* Aus Anisol (S. 354), o-Dianisidinsenföl (S. 601) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 594). — Gelbe Nädelchen aus Nitrobenzol + Alkohol. Schmelzp.: 222—224°.

p-Aethoxythiobenzoësäure-p-Chloranilid $C_{15}H_{14}ONClS$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus Phenetol (S. 354), p-Chlorphenylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 390) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 589). — Schmelzp.: 194—195°.

m-Bromanilid $C_{15}H_{14}ONBrS$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4Br$. Schmelzp.: 139° (G.).

p-Anisidid $C_{16}H_{17}O_2NS$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Phenetol (S. 354), Anisidinsenföl (Hptw. Bd. II, S. 720) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 587). — Nadeln. Schmelzp.: 154,5°.

p-Phenetidid $C_{17}H_{19}O_2NS = C_2H_5.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 151—152° (G., *J. pr.* [2] **59**, 588).

p-Aethoxybenzenyl-2-Amino-5-äthoxythiophenol $C_{17}H_{17}O_2NS = C_2H_5.O.C_6H_4.C{<}^{S}_{N}{>}C_6H_3.O.C_2H_5$. *B.* Aus p-Aethoxythiobenzoësäure-p-Phenetidid (s. o.) durch rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung (G., *J. pr.* [2] **59**, 588). — Farblose Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 163°.

* **p-Aethoxythiobenzoësäuretoluide** $C_{16}H_{17}ONS = C_2H_5.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1541*). c) m-Toluid. Schmelzp.: 130° (G., *J. pr.* [2] **59**, 586).

S. 1541, Z. 21 v. u. statt: „Anisol" lies: „Phenetol".

α-Naphtalid $C_{19}H_{17}ONS = C_2H_5.O.C_6H_4.CS.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 156—157° (G., *J. pr.* [2] **59**, 591).

β-Naphtalid $C_{19}H_{17}ONS = C_2H_5.O.C_6H_4.CS.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 148—149° (G.).

3,3'-Dimethoxy-4,4'-Bis-Aethoxythiobenzamino-Biphenyl $C_{32}H_{32}O_4N_2S_2 = [C_2H_5.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_3(O.CH_3)-]_2$. *B.* Aus Phenetol (S. 354), o-Dianisidinsenföl (S. 601) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 594). — Gelbe Blättchen aus Nitrobenzol + Alkohol. Schmelzpunkt: 233—235°.

O-Aethylenäther des p-Oxythiobenzanilids $C_{28}H_{24}O_2N_2S_2 = (-CH_2.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Aethylendiphenyläther (S. 356), Phenylsenföl (S. 193) und $AlCl_3$ in CS_2-Lösung bei längerem Erwärmen (G., *J. pr.* [2] **59**, 584). — Gelbe Blättchen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 255°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

p-Phenoxythiobenzanilid $C_{19}H_{15}ONS = C_6H_5.O.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenyläther (S 357), Phenylsenföl (S. 193) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 581). — Gelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 133°.

3-Chlor-4-Methoxythiobenzanilid $C_{14}H_{12}ONClS = (CH_3.O)^4C_6H_3Cl^3(CS.NH.C_6H_5)^1$. *B.* Aus o-Chloranisol (S. 369), Phenylsenföl (S. 193) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 583). — Gelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 205°.

3-Chlor-4-Aethoxythiobenzanilid $C_{15}H_{14}ONClS = C_2H_5.O.C_6H_3Cl.CS.NH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 195,5° (G., *J. pr.* [2] **59**, 584).

3-Brom-4-Methoxythiobenzanilid $C_{14}H_{12}ONBrS = CH_3.O.C_6H_3Br.CS.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 204° (G., *J. pr.* [2] **59**, 583).

3-Jod-4-Methoxythiobenzanilid $C_{14}H_{12}ONJS = CH_3.O.C_6H_3J.CS.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 206,5° (G., *J. pr.* [2] **59**, 584).

S. 1541, Z. 17, 12, 7 und 3 v. u. und S. 1542, Z. 3 v. o. statt: „Beyer" lies: „Beger".

p-Sulfobenzidcarbonsäure $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO_2H$ *u. ähnliche Verbindungen s. Hptw. Bd. II, S. 1307—1308 u. Spl. Bd. II, S. 807.*

* **Sulfo-p-Oxybenzoësäure** $C_7H_6O_6S = HO.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$ (*S. 1542—1543*). a) * ***2-Sulfooxybenzoësäure*** (*S. 1542*). * **Methyläthersäure** $C_8H_8O_6S = (CH_3.O)^4 C_6H_3(SO_3H)^2(CO_2H)^1$ (*S. 1542*). *Darst.* Man kocht das Sulfinid $CH_3.O.C_6H_3{<}^{CO}_{SO_2}{>}NH$ (Hptw. Bd. II, S. 1542) mit 8 Thln. Wasser und 1 Thl. conc. Salzsäure (Moale, *Am.* **20**, 291). — Krystalle mit $2^1/_2 H_2O$. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 104°. Giebt beim Erhitzen auf 145° abermals Wasser ab, doch konnte das Anhydrid nicht rein erhalten werden. — Saures Kaliumsalz $CH_3.O.C_6H_3(CO_2H).SO_3K + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — Saures Magnesiumsalz $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Weisse Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Neutrales Magnesiumsalz $Mg.C_8H_6O_6S$. Ausserordentlich leicht löslich in Wasser. — Saures Calciumsalz $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Neutrales Calciumsalz $Ca.C_8H_6O_6S + 1^1/_2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — Saures Bleisalz $Pb.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Neutrales Bleisalz $Pb.C_8H_6O_6S + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

S. 1542, Z. 7 v. u. hinter: „Zervas" schalte ein: „A."

Derivate von Oxybenzoësäuren mit unbekannter Hydroxylstellung.

Dinitrooxybenzonitril $C_7H_3O_5N_3 = (NO_2)_2(HO)C_6H_2.CN$. *B.* Durch Eintragen von metapurpursaurem Kalium (S. 380) in Salpetersäure der D: 1,25 (Borsche, *B.* **33**, 2722). — Gelbliche Nadelbüschel aus verdünnter Salpetersäure. Schmelzp.: 125—126°. Löslich in heissem Wasser mit intensiv gelber, in Aetzalkalien mit dunkelrother Farbe. — $K.C_7H_2O_5N_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln aus Wasser. Verpufft beim Erhitzen.

Aminooxybenzoësäure $C_7H_7O_3N = C_6H_3(NH_2)(OH).CO_2H$. *B.* Beim 12-stdg. Erhitzen von m-Aminophenol (S. 393) mit wässeriger Ammoniumcarbonatlösung auf 110°

(Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 50835; *Frdl.* **II**, 139). — Nadeln aus Aether. Schmilzt bei 148° unter Zersetzung in m-Aminophenol und CO_2. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol, Toluol und $CHCl_3$. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser. — Chlorhydrat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Dimethylaminooxybenzoësäure $C_9H_{11}O_3N = C_6H_3[N(CH_3)_2](OH).CO_2H$. *B.* Bei Einwirkung von CO_2 auf trockenes m-Dimethylaminophenol-Natrium oder -Kalium (S. 394) bei 120—140° unter Druck (G. ch. Ind., D.R.P. 50835; *Frdl.* **II**, 139). — Nadeln aus Toluol. Schmilzt bei 145—146° unter Entwickelung von CO_2. Schwer löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol und Benzol. Das Chlorhydrat und die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser.

2. *Säuren $C_8H_8O_3$ (*S. 1543—1562*).

A. *Phenolsäuren (*S. 1543—1550*). Verwendung von Kresotinsäuren, welche OH und CO_2H in o-Stellung enthalten, zur Darstellung von Azofarbstoffen: NIETZKI, D.R.P. 44170, 46023; *Frdl.* **II**, 323, 324; Höchster Farbw., D.R.P. 48357; *Frdl.* **II**, 325.

1) ***o-Oxyphenylessigsäure, 2-Oxyphenylessigsäure(1)*** $(HO)^2C_6H_4(CH_2.CO_2H)^1$ (*S. 1543*). *B.* Beim Erhitzen von Monochlorcumaron (Spl. zu Bd. II, S. 1676) mit alkoholischer Kalilauge oder Natriumäthylat auf 180° (STÖRMER, *A.* **313**, 83). Durch Kochen von 1-Urethylcumaron (Spl. zu Bd. IV, S. 219) mit conc. Salzsäure oder alkoholischem Kali (ST., CALOV, *B.* **34**, 774). — Schmelzp.: 144—145°. Siedet bei 240—243°, dabei ins Lacton übergehend. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Chloroform. — $Na.C_8H_7O_3 + H_2O$. Warzenförmige Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser.

o-Methoxyphenylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 1 Thl. o-Methoxybenzylcyanid (s. u.) mit 6 Thln. ca. 15%iger alkoholischer Kalilauge und 1 Thl. Wasser in Druckflaschen auf 100° (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 166). Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf 2-Methoxydichlorstyrol (S. 496) (LEBEDEW, *Ж.* **32**, 206; *C.* **1900** II, 326). — Spiesse aus Wasser. Schmelzp.: 124° (P., W., B.); 123° (L.). Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

o-Aethoxyphenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Aethyliren der o-Oxyphenylessigsäure (ST., *A.* **313**, 82). Als Nebenproduct beim Erhitzen von Monochlorcumaron (Spl. zu Bd. II, S. 1676) mit absolut-alkoholischer Lösung von Natriumäthylat (ST.). — Krystalle. Schmelzp.: 103—104°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Reagirt nicht mit $FeCl_3$.

***Anhydrid, o-Oxyphenylessigsäurelacton** $C_8H_6O_2 = \overline{O.C_6H_4.CH_2.CO}$ (*S. 1543*). *B.* Aus o-Oxyphenylessigsäure durch trockne Destillation (ST., *A.* **313**, 84). — Existirt in zwei Modificationen, die wechselseitig in einander überführbar sind. Das frisch destillirte Lacton erstarrt meist bald und liefert dann die niedrig schmelzende Form. — Labile Form. Rhomben, monoklin(?). Schmelzp.: 28—28,5°. — Stabile Form. Nadeln (aus Terpentinöl). Triklin. Schmelzp.: 49°. Kp: 249°.

o-Oxyphenylacetamid $C_8H_9O_2N = HO.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus o-Oxyphenylessigsäurelacton (s. o.) und NH_3 (STÖRMER, *A.* **313**, 86). — Blättchen (aus Alkohol und Chloroform). Schmelzp.: 116—117°.

Anilid $C_{14}H_{13}O_2N = HO.C_6H_4.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 151—152° (ST., *A.* **313**, 86).

Hydrazid $C_8H_{10}O_2N_2 = HO.C_6H_4.CH_2.CO.NH.NH_2$. *B.* Aus o-Oxyphenylessigsäurelacton (s. o.) und verdünnter, wässeriger Hydrazinhydratlösung beim Kochen (ST., *A.* **313**, 86). — Blättchen (aus Chloroform oder Benzol). Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 153—154°.

o-Methoxyphenylacetonitril, o-Methoxybenzylcyanid $C_9H_9ON = CH_3.O.C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Neben Aethyl-o-Methoxybenzyläther (S. 680) durch 2-stdg. Kochen von o-Methoxybenzylchlorid (S. 424) mit wässerig-alkoholischem Cyankalium (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 166). — Prismen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 68°. Kp_{15}: 141—143° (corr.). Der Dampf riecht widerwärtig, Blausäure und Benzylcyanid ähnlich.

5(?)-Chlor-2-Oxyphenylessigsäure $C_8H_7O_3Cl = (HO)^2C_6H_3Cl^5(CH_2.CO_2H)^1$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Dichlorcumaron vom Schmelzp.: 72° (Spl. zu Bd. II, S. 1676), mit alkoholischer Kalilauge unter Druck (STÖRMER, *A.* **313**, 88). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 129,5°. Liefert bei der Destillation ein bei 23° schmelzendes Lacton, das auch in einer höherschmelzenden Modification zu existiren scheint.

5-Nitro-2-Oxyphenylessigsäure $C_8H_7O_5N = (HO)^2C_6H_3(NO_2)^5(CH_2.CO_2H)^1$. *B.* Aus Nitromalonaldehyd (Spl. Bd. I, S. 486) und Lävulinsäure (Spl. Bd. I, S. 241) mittels NaOH (HILL, *Am.* **24**, 10). — Nadeln. Schmelzp.: 160—162° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Wasser, schwer in Chloroform.

Aethylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO.C_6H_3(NO_2).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Prismen oder Platten. Schmelzp.: 154—155° (H., *Am.* **24**, 12).

Anhydrid $C_8H_5O_4N = \overline{O.C_6H_3(NO_2).CH_2.CO}$. *B.* Aus der Säure durch Erhitzen (H., *Am.* **24**, 11). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 187—188°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in heissem Benzol.

Imino-Bis-o-methoxyphenylacetonitril $[CH_3.O.C_6H_4.CH(CN)]_2NH$ *s. o-Methoxyphenyliminoacetonitril, Hptw. Bd. II, S. 1750.*

3) ***p-Oxyphenylessigsäure*** $HO.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ (*S. 1543—1544*). *B.* Beim Kochen von Genisteïn (s. Spl. zu Bd. III, S. 664) mit Kalilauge (neben Phloroglucin, S. 614) (PERKIN, NEWBURY, *Soc.* **75**, 834).

* **Nitril, p-Oxybenzylcyanid** $C_8H_7ON = HO.C_6H_4.CH_2.CN$ (*S. 1544*). *Darst.*: PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 171.

* **p-Methoxyphenylessigsäure** $C_9H_{10}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ (*S. 1544*). *Darst.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 14,7 g Methoxybenzylcyanid (s. u.) mit 15 ccm Wasser, 45 ccm Alkohol und 7,5 g Kali auf 100° (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 172). Durch Oxydation von Esdragol (S. 496) mit einer kalten Lösung von 20 g Permanganat in 2 L. Wasser und 20 g Eisessig (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **235**, 179, 182).

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH_2.CO_2.CH_3$. Flüssig. Kp_{23}: 155—157°. Kp_{760}: 263—265° (corr.). Riecht angenehm (P., W., B., *B.* **33**, 172).

* **Nitril, p-Methoxybenzylcyanid** $C_9H_9ON = CH_3.O.C_6H_4.CH_2.CN$ (*S. 1544*). *Darst.* Durch 3-tägiges Stehenlassen einer Lösung von 13,2 g p-Oxybenzylcyanid (s. o.) in der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge mit 15 g Methyljodid (P., W., B., *B.* **33**, 171).

[1-Chlor-β-Naphtyl]-α-Amino-p-Methoxybenzylcyanid $C_{19}H_{15}ON_2Cl = CH_3.O.C_6H_4.CH(NH.C_{10}H_6Cl).CN$. *B.* Durch Einwirkung von HCN auf das Condensationsproduct aus Anisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81) und 1-Chlor-2-Naphtylamin (S. 330) (MORGAN, *Soc.* **77**, 1218). — Nadeln. Schmelzp.: 132°.

[1-Brom-β-Naphtyl]-α-Amino-p-Methoxybenzylcyanid $C_{19}H_{15}ON_2Br = CH_3.O.C_6H_4.CH(NH.C_{10}H_6Br).CN$. *B.* Durch Einwirkung von HCN auf das Condensationsproduct aus Anisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81) und 1-Brom-2-Naphtylamin (S. 331) (M., *Soc.* **77**, 1216). — Nadeln aus Benzol und Petroleumäther. Schmelzp.: 150—151°.

4) * ***1-Methylphenol(3)-Carbonsäure(2), 1-Methyl-3-Oxybenzoësäure(2), β-m-Homosalicylsäure, 3-Oxy-o-Toluylsäure*** $(HO)^3C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^2$ (*S. 1544*). Ueber die Einwirkung von Jod auf alkalische 3-Oxy-o-Toluylsäurelösungen vgl.: BAYER & Co., D.R.P. 52833; *Frdl.* **II**, 508.

5) * ***1-Methylphenol(4)-Carbonsäure(2), 4-Oxy-o-Toluylsäure, p-Homo-m-Oxybenzoësäure*** $(HO)^4C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^2$ (*S. 1544*). *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von Naphtalin-1,3,7-Trisulfonsäure (S. 103), 1-Naphtylamin-3,7-Disulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 630) oder Aminonaphtolsulfonsäure (S. 533 sub n) mit Natronlauge auf 260° (KALLE & Co., D.R.P. 91201; *Frdl.* **IV**, 148). Durch Erhitzen von 2-Naphtylamindisulfonsäure(6,8) (S. 347) mit Natronlauge auf 260—320° (Höchster Farbw., D.R.P. 81281, 81333; *Frdl.* **IV**, 149, 150). — Nadeln. Schmelzp.: 179° (K. & Co.); 183—184° (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 57). Giebt mit $FeCl_3$ hellbraunen Niederschlag. Ueberführung in Anthrachinonderivate: K. & Co., D.R.P. 87620; *Frdl.* **IV**, 336).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 67° (E., P., *A.* **311**, 57).

Nitro-4-Oxy-o-Toluylsäure $C_8H_7O_5N = (HO)^4C_6H_2(NO_2)^x(CH_3)^1(CO_2H)^2$. *B.* Durch Nitriren von 4-Oxy-o-Toluylsäure in Eisessiglösung bei ca. 10° (E., P., *A.* **311**, 57).

α-Säure. Scheidet sich bei Zusatz von Wasser zuerst ab. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163—164°.

β-Säure [3(?)-Nitroderivat]. Aus dem Filtrat von der α-Säure durch Ausschütteln mit Aether zu erhalten. — Bernsteingelbe Prismen (aus Aethylacetat). Schmelzp.: 196° bis 197°. Lässt sich nicht direct verestern.

Nitro-4-Oxy-o-Toluylsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Nitriren von 4-Oxy-o-Toluylsäureäthylester (S. 917) in Eisessiglösung bei 10° (E., P.).

α-Ester [auch durch Veresterung der *α*-Nitro-4-Oxytoluylsäure (S. 917) direct zu erhalten]. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—79°.

β-Ester. Oel.

Amino-4-Oxy-o-Toluylsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_3N = HO.C_6H_2(NH_2)(CH_3).CO_2.C_2H_5$. a) *α*-Ester. *B.* Durch Reduction des *α*-Nitro-4-Oxytoluylsäureesters (s. o.) mittels Zinn und alkoholischer Salzsäure (Einhorn, Pfyl, *A.* **311**, 58). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 92—94°. Färbt sich in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ violettroth.

b) *β*-Ester. *B.* Aus *β*-Nitro-4-Oxytoluylsäureester (s. o.) durch Reduction mittels Zinn und alkoholischer Salzsäure (E., P., *A.* **311**, 59). — Prismen (aus Wasser oder Ligroïn). Schmelzp.: 52°. — $C_{10}H_{13}O_3N.HCl$. Kryställchen (aus verdünnter Salzsäure oder Alkohol). Schmelzp.: 110—111° (Zersetzung).

6) ****1-Methylphenol(5)-Carbonsäure(2), 5-Oxy-o-Toluylsäure, m-Homo-p-Oxybenzoësäure*** $(HO)^5C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^2$ (*S. 1544—1545*). **Aethylester** $C_{10}H_{12}O_3 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus m-Oxyuvitinsäuremonoäthylester durch Erhitzen (Claisen, *A.* **297**, 46). — Nadeln. Schmelzp.: 92—93°. Kp: 306—308°.

Aethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des 5-Aethoxy-o-Toluylsäurethioanilides (s. u.) (Gattermann, *J. pr.* [2] **59**, 580). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 146°.

4,6-Dibrom-5-Oxy-o-Toluylsäure $C_8H_6O_3Br_2 = (HO)^5C_6HBr_2^{4,6}(CH_3)^1(CO_2H)^2$. *B.* Durch Oxydation des 2-Methyl-4-Oxy-3,5-Dibrombenzaldehyds mit $KMnO_4$ in 5%iger Natronlauge (Auwers, Burrows, *B.* **32**, 3041). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 232°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Benzol.

5-Methoxy-o-Toluylsäurethioanilid $C_{15}H_{15}ONS = (CH_3.O)^5C_6H_3(CH_3)^1(CS.NH.C_6H_5)^2$. *B.* Aus m-Kresolmethyläther und Phenylsenföl durch $AlCl_3$ (Gattermann, *J. pr.* [2] **59**, 579). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 96°.

5-Aethoxy-o-Toluylsäurethioanilid $C_{16}H_{17}ONS = C_2H_5.O.C_6H_3(CH_3).CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus m-Kresoläthyläther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 580). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117°.

7) ****1-Methylphenol(6)-Carbonsäure(2), 6-Oxy-o-Toluylsäure, β-o-Homo-m-Oxybenzoësäure*** $(HO)^6C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^2$ (*S. 1545*). *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen von Naphtalin-1,3,5-Trisulfonsäure oder *β*-Naphtylamin-4,8-Disulfonsäure, *α*-Naphtylamin-3,5-Disulfonsäure bezw. 5-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(3) mit Natronlauge auf 250° (Kalle & Co., D.R.P. 91201; *Frdl.* **IV**, 148). — Schmelzp.: 141,5—142° (K. & Co.); 145—146° (Einhorn, Pfyl, *A.* **311**, 52). Giebt durch Erhitzen mit Chlorzink ein einheitliches Dimethyldioxyanthrachinon (K. & Co., D.R.P. 87620; *Frdl.* **IV**, 336).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Oxytoluylsäure, Aethylalkohol und HCl (E., P., *A.* **311**, 55). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 69°.

6-Acetoxy-o-Toluylsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3.CO.O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 144,5° (Kalle & Co., D.R.P. 91201; *Frdl.* **IV**, 149).

Nitro-6-Oxy-o-Toluylsäure $C_8H_7O_5N = (HO)^6C_6H_2(NO_2)^x(CH_3)^1(CO_2H)^2$. *B.* Durch Nitriren von Oxytoluylsäure bei 10—15° in Eisessiglösung (Einhorn, Pfyl, *A.* **311**, 53).

α-Säure. Scheidet sich auf Zusatz von Eis zum Nitrirungsgemisch aus. — Gelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182°.

β-Säure. Ist aus dem Filtrat von der *α*-Säure durch Extrahiren mit Aether zu erhalten. Weisse, wasserhaltige Prismen (aus Wasser), die bei 100° erweichen, dann erstarren und bei 208° (Dunkelfärbung, Gasentwickelung) schmelzen.

Nitro-6-Oxy-o-Toluylsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Nitriren von Oxytoluylsäureäthylester (s. o.) in Eisessiglösung unter guter Kühlung; auf Zusatz von Wasser scheidet sich der *β*-Ester ab, im Filtrat ist der *α*-Ester enthalten (E., P., *A.* **311**, 55).

α-Ester. [Auch aus *α*-Nitro-6-Oxytoluylsäure (s. o.) durch Esterificiren mittels Alkohols und H_2SO_4 zu erhalten]. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°.

β-Ester. Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 143—145°.

Amino-6-Oxy-o-Toluylsäure $C_8H_9O_3N = HO.C_6H_2(NH_2)(CH_3).CO_2H$. a) *α*-Säure. *B.* Aus *α*-Nitro-6-Oxytoluylsäure (s. o.) durch Reduction mit Zinn und HCl (Einhorn, Pfyl, *A.* **311**, 53). — Nädelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 202—204° (Zersetzung).

b) β-Säure. *B.* Aus β-Nitro-6-Oxytoluylsäure (S. 918) durch Reduction mit Zinn und alkoholisch-wässeriger Salzsäure bei Wasserbadtemperatur (E., P., *A.* **311**, 55). — Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 221—222° (Dunkelfärbung, Gasentwickelung). Lässt sich durch Alkohole und Mineralsäure nicht verestern.

α-**Aminooxytoluylsäuremethylester** $C_9H_{11}O_3N = HO.C_6H_2(NH_2)(CH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus α-Amino-6-Oxytoluylsäure (S. 918), Methylalkohol und HCl (E., P., *A.* **311**, 54). — Nädelchen (aus Chloroform). Schmelzp.: 129°.

Aminooxytoluylsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_3N = HO.C_6H_2(NH_2)(CH_3).CO_2.C_2H_5$. a) α-Ester. *B.* Aus α-Nitro-6-Oxytoluylsäureäthylester (S. 918) durch Reduction mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (E., P., *A.* **311**, 54). — Prismatische Nadeln (aus Chloroform). Schmelzp.: 109—110°. Giebt in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ violette Farbenreaction bezw. schwarzblauen Niederschlag.

b) β-Ester. *B.* Aus β-Nitro-6-Oxytoluylsäureäthylester (S. 918) durch Reduction mit Zinn und HCl (E., P., *A.* **311**, 56). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 113°.

8) ****1-Methylphenol(2)-Carbonsäure(3), 2-Oxy-m-Toluylsäure, o-Kresotinsäure, o-Homosalicylsäure*** $(HO)^2C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^3$ (*S. 1545—1546*). Wird von Natrium + Fuselöl zu α-Methylpimelinsäure reducirt. Giebt bei der Einwirkung von PCl_3 o-Methylsalicylochlorphosphin (s. u.) (Anschütz, *B.* **30**, 223). Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung vgl.: Bayer & Co., D.R.P. 52833; *Frdl.* **II**, 508.

S. 1545, Z. 19 v. u. statt: „$C_9H_8O_3 = C_8H_5O_3.CH_3$" *lies:* „$C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$".

S. 1545, Z. 17 v. u. statt: „$C_{10}H_{10}O_3 = C_8H_5O_3.C_2H_5$" *lies:* „$C_{10}H_{12}O_3 = C_8H_7O_3.C_2H_5$".

***Phenylester** $C_{14}H_{12}O_3 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_5$ (*S. 1545*). Nadeln. Schmelzp.: 48° (v. Nencki, v. Heyden Nachf., D.R.P. 46756: *Frdl.* **II**, 137).

p-Acetaminophenylester $C_{16}H_{15}O_4N = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus o-Kresotinsäure und p-Acetaminophenol durch Erhitzen mit $POCl_3$ auf ca. 160° (Bayer & Co., D.R.P. 70714; *Frdl.* **III**, 837). — Blättchen aus Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 181°.

Kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_4.CH_3$. a) ***o-Kresylester.*** Nadeln. Schmelzp.: 38° (v. N., v. H. Nachf.).

b) ***m-Kresylester.*** Nadeln. Schmelzp.: 57° (v. N., v. H. Nachf.).

c) ***p-Kresylester.*** Schmelzp.: 29° (v. N., v. H. Nachf.).

Guajakolester $C_{15}H_{14}O_4 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_4.O.CH_3$. Schmelzp.: 60—61° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 830).

Kreosolester $C_{16}H_{16}O_4 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_3(CH_3).O.CH_3$. Schmelzp.: 80—81° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 830).

***Tetra-o-Homosalicylid** $C_{32}H_{24}O_8 = \left(CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}\right)_4$ (*S. 1545*). *B.* {..... (Anschütz, ...}; D.R.P. 70158; *Frdl.* **III**, 825).

2-Oxy-m-Toluylsäurechlorid $C_8H_7O_2Cl = HO.C_6H_3(CH_3).COCl$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Säure (Anschütz, *B.* **30**, 222). — Schmelzp.: 27—28°.

o-Methylsalicylochlorphosphin $C_8H_6O_3ClP = CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.O}{O-PCl}$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_3 auf o-Homosalicylsäure (A., *B.* **30**, 223). — Schmelzp.: 36—37°.

1-Chloromethylphenol(2)-Carbonsäure(3), 1¹-Chlor-o-Kresotinsäure, Chloromethylsalicylsäure $C_8H_7O_3Cl = (HO)^2C_6H_3(CH_2Cl)^1(CO_2H)^3$. *B.* Aus Salicylsäure (S. 885), conc. Salzsäure und Chlormethylalkohol (Spl. Bd. I, S. 78) (Bayer & Co., D.R.P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — Schuppen. Schmelzp.: 163°. Mit kochendem Wasser entsteht Saligenincarbonsäure, mit Alkoholen Alkoxymethylsalicylsäuren (B. & Co., D.R.P. 113512; *C.* **1900** II, 796). Reagirt auch mit aromatischen Oxykörpern unter Austritt von Chlorwasserstoff; mit β-Naphtol entsteht z. B. ein Condensationsproduct vom Schmelzp.: 198°, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Carbonaten und NH_3 ist (B. & Co., D.R.P. 117890; *C.* **1901** I, 548).

Methylester $C_9H_9O_3Cl = HO.C_6H_3(CH_2Cl).CO_2.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Salzsäure und Methylalkohol (B. & Co., D.R.P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — Schmelzp.: 68°.

1¹-Brom-o-Kresotinsäure $C_8H_7O_3Br = HO.C_6H_3(CH_2Br).CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure (S. 885), Formaldehyd und Bromwasserstoffsäure (B. & Co., D.R.P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — Blättchen. Schmelzp.: 187°.

5-Brom-o-Kresotinsäure $C_8H_7O_3Br = (HO)^2C_6H_2Br^5(CH_3)^1(CO_2H)^3$. *B.* Man setzt einer Lösung von o-Kresotinsäure in Eisessig Eisenpulver zu und tropft die berechnete Menge Brom ein (Thiele, Eichwede, *A.* **311**, 377). — Nadeln (aus Essigester oder Benzol + Essigester). Schmelzp.: 231—232° (Zersetzung). Unlöslich in Wasser und Petroleum-

äther, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Liefert bei länger dauernder Einwirkung von Aethylnitrit auf die alkoholische Lösung 5-Brom-3-Nitrokresol(2) (S. 426).

Methylester $C_9H_9O_3Br = HO.C_6H_2Br(CH_3).CO_2.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 109° (Th., E., *A.* **311**, 377).

Aethylester $C_{10}H_{11}O_3Br = HO.C_6H_2Br(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 75° (Th., E., *A.* **311**, 378).

Dibrom-o-Kresotinsäure $C_8H_6O_3Br_2$. *B.* 5 Thle. o-Kresotinsäure in 30 Thln. Eisessig werden mit 10,5 Thln. Brom in Eisessig vereinigt und dann auf dem Wasserbade erwärmt (Einhorn, Ehret, *A.* **295**, 175). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 232°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in CS_2 und Ligroïn, leicht in Alkohol. Wird durch Natrium und Amylalkohol zu α-Methylpimelinsäure (Spl. Bd. I, S. 305) reducirt.

1¹-Jod-o-Kresotinsäure $C_8H_7O_3J = (HO)^2C_6H_3(CH_2J)^1(CO_2H)^3$. Schwach gelb gefärbte Täfelchen. Schmelzp.: 184° (Bayer & Co., D.R.P. 113723; *C.* **1900** II, 795).

Methylester $C_9H_9O_3J = HO.C_6H_3(CH_2J).CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 75° (B. & Co., D.R.P. 113723; *C.* **1900** II, 795).

4- oder 5-Nitro-o-Kresotinsäure $C_8H_7O_5N = (HO)^2C_6H_2(NO_2)^{4\ oder\ 5}(CH_3)^1(CO_2H)^3$. *B.* Durch Nitriren von o-Kresotinsäure in Eisessiglösung (Einhorn, Pfyl, *A.* **311**, 47). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 199°. Färbt sich in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ dunkel kirschroth. Lässt sich nicht mit Alkohol und HCl verestern.

Aethylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Nitriren von o-Kresotinsäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1545) in Eisessiglösung bei etwa 50° (E., P., *A.* **311**, 48). — Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 63—64°.

4- oder 5-Amino-o-Kresotinsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_3N = (HO)^2C_6H_2(NH_2)^{4\ oder\ 5}(CH_3)^1(CO_2.C_2H_5)^3$. *B.* Aus Nitro-o-Kresotinsäureester (s. o.) durch Reduction mit Zinn und HCl (Einhorn, Pfyl, *A.* **311**, 49). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 102°. Die wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ braunrothe Färbung bezw. rothen Niederschlag.

9) ****1-Methylphenol(4)-Carbonsäure(3), 4-Oxy-m-Toluylsäure, p-Kresotinsäure, p-Homosalicylsäure*** $(HO)^4C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^3$ (*S. 1546—1548*). ***p-Kresotindichlorhydrin** $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.CH(CH_2Cl)_2$ (*S. 1546*). *B.* {..... (Fritsch, ...}; D.R.P. 58396; *Frdl.* **III**, 981).

***Glycerin-p-Kresotin** $C_{27}H_{26}O_9 = [HO.C_6H_3(CH_3).CO_2]_3C_3H_5$ (*S. 1546*). *B.* {..... (F., ...}; D.R.P. 58396; *Frdl.* **III**, 982).

Phenylester $C_{14}H_{12}O_3 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 92—93° (v. Nencki, v. Heyden Nachf., D.R.P. 46756; *Frdl.* **II**, 137).

p-Acetaminophenylester $C_{16}H_{15}O_4N = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresotinsäure mit p-Acetylaminophenol (S. 401) und $POCl_3$ auf 160° (Bayer & Co., D.R.P. 70714; *Frdl.* **III**, 837). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 167°.

Kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_4.CH_3$. a) ***o-Kresylester.*** Schmelzpunkt: 34° (v. N., v. H. Nachf.).

b) ***m-Kresylester.*** Nadeln. Schmelzp.: 63° (v. N., v. H. Nachf.).

c) ***p-Kresylester.*** Säulen. Schmelzp.: 74—75° (v. N., v. H. Nachf.).

β-Naphtylester $C_{18}H_{14}O_3 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_{10}H_7$. *B.* Aus p-Kresotinsäurephenylester (s. o.) und β-Naphtol (S. 519) in der Hitze (Cohn, *J. pr.* [2] **61**, 552; D.R.P. 111656; *C.* **1900** II, 612. — Blättchen. Schmelzp.: 103—104°.

Guajakolester $C_{15}H_{14}O_4 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_4.O.CH_3$. Schmelzp.: 97—98° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 830).

Resorcin-Bis-p-Kresotinat $C_{22}H_{18}O_6 = [HO.C_6H_3(CH_3).CO_2]_2C_6H_4$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 106—107° (Cohn, *J. pr.* [2] **61**, 553; D.R.P. 111656; *C.* **1900** II, 612).

Hydrochinon-Bis-p-Kresotinat $C_{22}H_{18}O_6 = [HO.C_6H_3(CH_3).CO_2]_2C_6H_4$. Nadeln. Schmelzp.: 197—198° (C., *J. pr.* [2] **61**, 553; D.R.P. 111656; *C.* **1900** II, 612).

Kreosolester der p-Kresotinsäure $C_{16}H_{16}O_4 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_3(CH_3).O.CH_3$. Schmelzp.: 79—81° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 831).

***p-Kresotinsäureanilid** $C_{14}H_{13}O_2N = HO.C_6H_3(CH_3).CO.NH.C_6H_5$ (*S. 1547, Z. 11 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf 2-Oxy-5-Methylbenzophenonoxim (Spl. zu Bd. III, S. 212), neben Benzenyl-3-Aminokresol(4) (S. 741) und anderen Producten (Auwers, Czerny, *B.* **31**, 2696). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 158—159°.

Phosphorsäureester des Anilids $C_{14}H_{14}O_5NP = (HO)_2PO.O.C_6H_3(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen von PCl_5 zu ätherischer 2-Oxy-5-Methylbenzophenonoximlösung, neben Benzenyl-3-Aminokresol(4) und p-Kresotinsäureanilid (s. o.) (A., C., *B.* **31**, 2697). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 187—189°.

Dibrom-p-Kresotinsäure $C_8H_8O_3Br_2$. *B.* Analog der Dibrom-o-Kresotinsäure (S. 920) (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 185). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 204—205°. Liefert bei der Reduction mit Natrium + Fuselöl γ-Methylpimelinsäure (Spl. Bd. I, S. 306).

***Nitro-p-Kresotinsäure** $C_8H_7O_5N = HO.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$ (*S. 1547, Z. 3 v. u.*). *B.* Durch Nitriren von p-Kresotinsäure in Eisessiglösung unter Kühlung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 51). — Schmelzp.: 175°. Giebt mit $FeCl_3$ dunkelkirschrothe Farbreaction.

Aethylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Hellgelbe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 104—105° (E., P., *A.* **311**, 51).

Amino-p-Kresotinsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_3N = HO.C_6H_2(NH_2)(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Nitro-p-Kresotinsäureester (s. o.) durch Reduction mit Zinn und conc. Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 51). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101°.

4-Aethoxy-m-Toluylsäurethioanilid $C_{16}H_{17}ONS = (C_2H_5.O)^4C_6H_3(CH_3)^1(CS.NH.C_6H_5)^3$. *B.* Aus p-Kresoläthyläther (S. 432), Phenylsenföl (S. 193) und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 580). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 111°.

10) ****1-Methylphenol(5)-Carbonsäure(3), symm. Oxytoluylsäure*** $(HO)^5C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^3$ (*S. 1548*). *B.* Aus der Säure $C_{12}H_{16}O_8$, welche aus Natrium-Acetbrenztraubensäureester (Spl. Bd. I, S. 316) durch Zersetzung mit Wasser entsteht, durch Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser unter Abspaltung von Oxalsäure (CLAISEN, MILLER, *B.* **22**, 3271). Entsteht langsam bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Tribromkresotinsäure (s. u.) oder beim 2—3-stdg. Erhitzen von Cochenillesäure (Spl. zu Bd. II, S. 2047) mit Wasser auf 200—210° (LIEBERMANN, VOSWINCKEL, *B.* **30**, 1742). — Schmelzp.: 210°.

2,4,6-Tribromderivat, Tribrom-symm.-Oxytoluylsäure $C_8H_5O_3Br_3 = HO.C_6Br_3(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Cochenillesäure (Spl. zu Bd. II, S. 2047) durch Einwirkung von Bromwasser (LIEBERMANN, VOSWINCKEL, *B.* **30**, 688, 1742). — Schmelzp.: 220°. Wird von Natriumamalgam und Wasser langsam zu symm. Oxytoluylsäure reducirt. — $Ca(C_8H_4O_3Br_3)_2 + 5H_2O$ (bei 110° getrocknet).

11) ****1-Methylphenol(6)-Carbonsäure(3), 6-Oxy-m-Toluylsäure, o-Homo-p-Oxybenzoësäure*** $(HO)^6C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^3$ (*S. 1548—1549*). Lässt sich nach RÜGHEIMER (*B.* **29**, 1968) durch fractionirte Krystallisation ihres Cinchoninsalzes aus verdünntem Alkohol in eine linksdrehende Modification umwandeln.

***Methyläthersäure** $C_9H_{10}O_3 = CH_3.O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ (*S. 1548*). *B.* Durch Oxydation von p-Methoxy-m-Toluylaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 89) mit $KMnO_4$ (GATTERMANN, FRENZEL, *B.* **31**, 1151).

1¹-Chloromethylphenol(6)-Carbonsäure(3) $C_8H_7O_3Cl = HO.C_6H_3(CH_2Cl).CO_2H$. *B.* Aus p-Oxybenzoësäure (S. 906), Methylal (Spl. Bd. I, S. 467) und Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 113723; *C.* **1900 II**, 795). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 204°.

6-Methoxy-m-Toluylsäurethioanilid, Anilid der 1-Methyl-6-Methoxythiobenzoësäure(3) $C_{15}H_{15}ONS = (CH_3.O)^6C_6H_3(CH_3)^1(CS.NH.C_6H_5)^3$. *B.* Aus o-Kresolmethyläther (S. 422) und Phenylsenföl (S. 193) durch $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 579). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 177°.

6-Aethoxy-m-Toluylsäurethioanilid, Anilid der 1-Methyl-6-Aethoxythiobenzoësäure(3) $C_{16}H_{17}ONS = C_2H_5.O.C_6H_3(CH_3).CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus o-Kresoläthyläther (Hptw. Bd. II, S. 737), Phenylsenföl (S. 193) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 579). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 169°. — Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 533.

p-Chloranilid $C_{16}H_{16}ONClS = C_2H_5.O.C_6H_3(CH_3).CS.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus o-Kresoläthyläther (Hptw. Bd. II, S. 737), p-Chlorphenylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 390) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 589). — Schmelzp.: 203°.

m-Bromanilid $C_{16}H_{16}ONBrS = C_2H_5.O.C_6H_3(CH_3).CS.NH.C_6H_4Br$. Schmelzp.: 144°. (G., *J. pr.* [2] **59**, 590).

o-Toluid $C_{17}H_{19}ONS = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).CS.NH.C_6H_4.CH_3$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137° (G., *J. pr.* [2] **59**, 585).

p-Toluid $C_{17}H_{19}ONS = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).CS.NH.C_6H_4.CH_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 185° (G., *J. pr.* [2] **59**, 586).

m-Xylid $C_{18}H_{21}ONS = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 132—133° (G., *J. pr.* [2] **59**, 587).

Pseudocumid $C_{19}H_{23}ONS = C_2H_5.O.C_6H_3(CH_3).CS.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 143° (G., *J. pr.* [2] **59**, 587).

α-Naphtalid $C_{20}H_{19}ONS = C_2H_5.O.C_6H_3(CH_3).CS.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 154—155° (G., *J. pr.* [2] **59**, 591).

12) **1-Methylphenol(2)-Carbonsäure(4), 2-Oxy-p-Toluylsäure* $(HO)^2C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^4$ (*S. 1549*). *B.* Entsteht neben wenig p-Toluylsäure (S. 826) beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 1-Methylcyclohexanol(2)-carbonsäure(4) (Spl. Bd. I, S. 247) mit 6 At.-Gew. Brom auf 190° (Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 2144). Beim Schmelzen von Isolauronsäure (Spl. Bd. I, S. 266) mit Aetzkali (Perkin, *Soc.* **73**, 851).

Acetylderivat $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3.CO.O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 162° (Perkin, Rose, *Soc.* **73**, 852).

Amino-2-Oxy-p-Toluylsäuremethylester $C_9H_{11}O_3N = HO.C_6H_2(NH_2)(CH_3).CO_2.CH_3$. — Chlorhydrat. Blättchen, die bei 270° noch nicht schmelzen (Einhorn, Heinz, *C.* **1897** II, 672).

13) **1-Methylphenol(3)-Carbonsäure(4), 3-Oxy-p-Toluylsäure, m-Kresotinsäure, m-Homosalicylsäure* $(HO)^3C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^4$ (*S. 1549—1550*). Wird von Natrium + Fuselöl zu β-Methylpimelinsäure (Spl. Bd. I, S. 306) reducirt. Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung: vgl. Bayer & Co., D.R.P. 52833; *Frdl.* II, 508. Verwendung für Polyazofarbstoffe: B. & Co., D.R.P. 44906, 55798, 58621, 61949, 61950, 65480; *Frdl.* **II**, 349, 350; **III**, 653, 654, 658; Oehler, D.R.P. 47235; *Frdl.* **II**, 353.

***Phenylester** $C_{14}H_{12}O_3 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_5$ (*S. 1550*). Schuppen. Schmelzpunkt: 47° (v. Nencki, v. Heyden Nachf., D.R.P. 46756; *Frdl.* **II**, 137).

p-Acetaminophenylester $C_{16}H_{15}O_4N = HO.C_6H_3(CH_3)CO_2.C_6H_4.NH.CO\ CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresotinsäure mit p-Acetylaminophenol (S. 401) und $POCl_3$ auf ca. 160° (Bayer & Co., D.R.P. 70714; *Frdl.* **III**, 837). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 198°.

Kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_4.CH_3$. a) ***o-Kresylester.*** Schuppen. Schmelzp.: 48° (v. N., v. H. Nachf.).

b) ***m-Kresylester.*** Prismen. Schmelzp.: 68° (v. N., v. H. Nachf.).

c) ***p-Kresylester.*** Nadeln. Schmelzp.: 79° (v. N., v. H. Nachf.).

Guajakolester (vgl. S. 546) $C_{15}H_{14}O_4 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_4.O.CH_3$. Schmelzp.: 86° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 830).

Kreosolester (S. 579) $C_{16}H_{16}O_4 = HO.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_6H_3(CH_3).O.CH_3$. Schmelzp.: 95° (v. N., v. H. Nachf., D.R.P. 57941; *Frdl.* **III**, 830).

2,6-Dibrom-m-Kresotinsäure $C_8H_6O_3Br_2 = (HO)^3C_6HBr_2^{2,6}(CH_3)^1(CO_2H)^4$. *B.* Neben wenig 2,4,6-Tribromkresol(3) (S. 430) bei der Einwirkung von Brom auf Methyloxytrimesinsäure (Errera, *B.* **32**, 2791). Durch Bromiren von m-Kresotinsäure in Eisessig (Er., Einhorn, Ehret, *A.* **295**, 180). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 233° bis 234° (Er.); 234° (Einh., Ehr.). Schwer löslich in Eisessig und Benzol. Wird durch Natrium und Amylalkohol zu β-Methylpimelinsäure (Spl. Bd. I, S. 306) reducirt.

2(?)-Nitro-m-Kresotinsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_5N = (HO)^3C_6H_2(NO_2)(CH_3)^1(CO_2.C_2H_5)^4$. *B.* Aus m-Homosalicylsäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1550) in Schwefelsäurelösung und der molekularen Menge HNO_3 bei 0° (Einhorn, Pfyl, *A.* **311**, 50). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 73—74°.

2(?)-Amino-m-Kresotinsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_3N = (HO)^3C_6H_2(NH_2)(CH_3)^1(CO_2.C_2H_5)^4$. *B.* Aus Nitro-m-Kresotinsäureester (s. o.) durch Reduction der ätherischen Lösung mit Zinn und HCl (Einhorn, Pfyl, *A.* **311**, 50). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung gelbbraun bezw. giebt braunen Niederschlag.

Verbindungen ungewisser Constitution.

Chloromethyl-m-Oxybenzoësäure $C_8H_7O_3Cl = HO.C_6H_3(CH_2Cl).CO_2H$. *B.* Aus m-Oxybenzoësäure (S. 902) und Chlormethylalkohol (Bayer & Co., D.R.P. 113723; *C.* **1900** II, 795). Schmelzp.: 196°.

Methoxysulfamidtoluylsäure $C_9H_{11}O_5NS + H_2O = CH_3.O.C_6H_2(CH_3)(CO_2H).SO_2.NH_2 + H_2O$. *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-1,3-Xylolsulfonamid (5 oder 6) (S. 495) mit Permanganat (Shober, Kiefer, *Am.* **19**, 390). — Nadeln. Schmelzp.: 236—238°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $Ca.C_{18}H_{20}O_{10}N_2S_2 + 7H_2O$. Tafeln. — $Ba.C_{18}H_{20}O_{10}N_2S_2 + 7H_2O$. Tafeln.

B. *Alkoholsäuren (*S. 1550—1562*). 14) **Phenylglykolsäure, Mandelsäure* $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1550—1555*). a) *Paramandelsäure, Racemische Mandelsäure (*S. 1550—1555*). *Darst.* Man schüttelt technischen Benzaldehyd mit conc. Natrium-

bisulfitlösung, presst die ausgeschiedene Bisulfitverbindung ab, wäscht sie event. mit Alkohol, trocknet sie, verreibt sie wieder mit Wasser zum dünnen Brei und setzt auf einmal die berechnete Menge conc. Cyankaliumlösung unter Umrühren hinzu; das ölförmig abgeschiedene Mandelsäurenitril wird möglichst schnell von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und dann mit dem dreifachen Volum conc. Salzsäure versetzt, worauf die Verseifung unter lebhaftem Kochen vor sich geht; zur Vollendung erhält man noch einige Zeit im Sieden (PAPE, *Ch. Z.* **20**, 90). — D: 1,300. K = 0,043 (WALDEN, *B.* **29**, 1700). 100 g Wasser lösen bei 24,2° 20,85 g Säure (RIMBACH, *B.* **32**, 2387). 100 Thle. Wasser von 20° lösen 15,95 Thle. Säure (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 1086). Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes entsteht Hydrobenzoïn neben wenig Isohydrobenzoïn (WALKER, *Soc.* **69**, 1279). Mandelsäure condensirt sich mit Phenolen in Gegenwart 73%iger Schwefelsäure zu Orthooxy-Diarylessigsäurelactonen unter gleichzeitiger Bildung von Paraoxy-Diarylessigsäuren [$C_6H_5.CH(OH).CO.OH + C_6H_5.OH = \begin{matrix} C_6H_5.CH.C_6H_4 \\ CO.O \end{matrix} + 2H_2O$] (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **30**, 124); über Condensation mit β-Naphtol, Resorcin und Orcin vgl.: SIMONIS, *B.* **31**, 2821. — $NH_4.C_8H_7O_3$. Rhombische Prismen (DUPARC, PEARCE, *Z. Kr.* **27**, 611). — Magnesiumsalz. Nadeln. Wasserfrei. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 1,8 Thl. (MAC KENZIE, *Soc.* **75**, 969). — Calciumsalz. Platten. Wasserfrei. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 1,7 Thl. (Mc. K.). — Strontiumsalz. Wasserfrei. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 4,3 Thle. (Mc. K.). — *Baryumsalz. Grosse Platten oder rosettenförmig gruppirte Prismen + $^1/_2 H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 8,3 Thle. (Mc. K.). — Zinksalz. Hexagonale Platten. Wasserfrei. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0,29 Thle. (Mc. K.). — Cadmiumsalz. Wasserfrei. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,1 Thl. (Mc. K.). — d-Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_8H_8O_3$: Rhombisch-hemiëdrisch (DUPARC, PEARCE, *C.* **1897** I, 456).

Zur Erkennung der Paramandelsäure als Racemverbindung vgl.: RIMBACH, *B.* **32**, 2387; SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 1086. Aus Gemischen der Antipoden scheidet sich beim Schmelzpunkt die racemische Verbindung ab (ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 468). Durch Bestrahlung mit Sonnenlicht konnte eine Activirung nicht nachgewiesen werden (ULPIANI, CONDELLI, *G.* **30** I, 359).

Spaltung der racemischen Mandelsäure. Aus der alkoholischen Lösung des Chininsalzes krystallisirt nach vorheriger Impfung das l-mandelsaure Chinin. Aus der zum Syrup concentrirten wässerigen Lösung von rac.-mandelsaurem Morphin wird durch absoluten Alkohol das l-mandelsaure Morphin gefällt (Mc. KENZIE, *Soc.* **75**, 968).

***Aethylester** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OH).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1551*). Schmelzp.: 37° (Mc. K., *Soc.* **75**, 755).

***Aethyläthersäure** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(O.C_2H_5).CO_2H$ (*S. 1551*). *B.* Der Aethylester entsteht aus Paramandelsäure oder deren Aethylester (s. o.) bei Einwirkung von Aethyljodid und Silberoxyd. Man verseift mit alkoholischer Kalilauge (Mc. K., *Soc.* **75**, 755). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Zn(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$.

Propyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH(O.C_3H_7).CO_2H$. — $Ag.C_{11}H_{13}O_4$ (Mc. K.).

Eugenoläthermandelsäure $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C.CH(C_6H_5).O.C_6H_3(O.CH_3)(C_3H_5)$. *B.* Durch 5—6-stdg. Kochen von Phenylchloressigsäure (oder deren Aethylester) und Eugenol in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (MAJERT, D.R.P. 82924; *Frdl.* **IV**, 1273). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 101—102°. — Das Natriumsalz ist fast unlöslich in Alkohol.

Isoeugenoläthermandelsäure $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C.CH(C_6H_5).O.C_6H_3(O.CH_3)(C_3H_5)$. *B.* Durch 48-stdg. Erhitzen von eugenolmandeläthersaurem Kalium mit 10 Thln. 33%iger Kalilauge auf 125° (M.). Aus Phenylchloressigsäure(äthylester) und Isoeugenol durch 5—6-stdg. Kochen in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (M.). — Schmelzpunkt: 91—92°.

Carbanilmandelsäure $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5.CH(O.CO.NH.C_6H_5).CO_2H$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 146°. Löslich in Aether (LAMBLING, *Bl.* [3] **19**, 775).

Aethylester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5.CH(O.CO.NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 93°. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform (L., *C. r.* **127**, 66; *Bl* [3] **19**, 775).

Anhydroverbindung (Diphenyldiketotetrahydrooxazol) $C_{15}H_{11}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5.CH.O.CO \\ CO—N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Carbanilmandelsäure mit Wasser (L., *C. r.* **127**, 190). — Nadeln. Schmelzp.: 122°.

***Mandelsäureamid** $C_8H_9O_2N = C_6H_5.CH(OH).CO.NH_2$ (*S. 1552*). {*B.* Durch .... Mandelsäurenitril mit rauchender Salzsäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, ...)} neben Mandelsäurebenzylidenamid (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1682; PULVERMACHER, *B.* **25**, 2212).

N-Phenylglykolylderivat des p-Aminophenyl-Methylcarbonats $C_{16}H_{15}O_5N$ = $C_6H_5.CH(OH).CO.NH.C_6H_4.O.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Phenylglykolylaminophenol und Cl.CO.O.CH_3 (MERCK, *Ber. über das Jahr 1896*, 9). — Krystalle. Schmelzp.: 135—136°.

N-Phenylglykolylderivat des p-Aminophenyl-Aethylcarbonats $C_{17}H_{17}O_5N$ = $C_6H_5.CH(OH).CO.NH.C_6H_4.O.CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 162—163° (M.).

***Mandelsäurenitril, Benzaldehydcyanhydrin** C_8H_7ON = $C_6H_5.CH(OH).CN$ (*S. 1552*). *Darst.* Durch Einwirkung wässeriger Cyankaliumlösung auf die $NaHSO_3$-Verbindung des Benzaldehyds (Chem. Fabr. vorm. HOFMANN & SCHOETENSACK, D.R.P. 85230; *Frdl.* **IV**, 160). — Wandelt sich beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung in eine Verbindung $C_{16}H_{12}ON_2$ (s. u.) um (MINOVICI, *B.* **32**, 2206). Liefert durch Erhitzen mit Urethan auf 100° für sich Benzylidendiurethan, bei Gegenwart eines Condensationsmittels (z. B. $ZnCl_2$) dagegen Cyanobenzylurethan (LEHMANN, *B.* **34**, 366). Giebt beim Aufkochen mit Phenol und 73%iger Schwefelsäure o-Oxydiphenylessigsäurelacton und p-Oxydiphenylessigsäure (BISTRZYCKI, SIMONIS, *B.* **31**, 2812). Mit Benzaldehyd und alkoholischem Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{12}N_2$. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure scharlachroth (SCHIFF, *B.* **32**, 2701 Anm.).

Verbindung $C_{16}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5.CH(CN).C(OH)(CN).C_6H_5$(?). *B.* Durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Benzaldehydcyanhydrin (MINOVICI, *B.* **32**, 2206). — Goldglänzende Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 200—203°. Löslich in 50 Thln. Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit HCl zu einem gelblichen, krystallinischen Salz, das bei 220° unter Zersetzung schmilzt und von Wasser oder Alkohol zerlegt wird. — Bromderivat $C_{16}H_{11}ON_2Br$. Federförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 200°. — Nitroproduct $C_{16}H_{11}O_3N_3$. Amorph. Schmelzp.: 232°. Sehr wenig löslich.

Carbanilsäurederivat des Mandelsäurenitrils $C_{15}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5.CH(O.CO.NH.C_6H_5).CN$. Prismen. Schmelzp.: 105°. Löslich in Aether + Petroleumäther (LAMBLING, *C. r.* **127**, 66).

***Phenyloxyacetiminoäthyläther** $C_{10}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5.CH(OH).C(:NH).O.C_2H_5$ (*S. 1552*). *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Mandelsäurenitril (s. o.) und Alkohol + viel absolutem Aether (LOSSEN, BOGDAHN, *A.* **297**, 371). — Liefert mit Hydrazin ausschliesslich Dioxybenzyldihydrotetrazin (PINNER, COLMAN, *B.* **30**, 1890; *A.* **298**, 25).

Das im Hptw. Bd. II, S. 1552, Z. 2 v. u. aufgeführte **Phenyloxyacetamidin** $C_6H_5.CH(OH).C(:NH).NH_2$ *nebst dem* **Diacetylderivat** *S. 1553, Z. 7 v. o. ist auch im Hptw. Bd. IV, S. 850 behandelt. Die Verbindungen sind hier zu streichen.*

4-Chlormandelsäure $C_8H_7O_3Cl$ = $C_6H_4Cl.CH(OH).CO_2H$. *B.* Analog der 4-Brommandelsäure (s. u.) (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 70). — Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und CS_2.

2,5-Dichlormandelsäure $C_8H_6O_3Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Erhitzen (4 Stunden, 130°, Rohr) mit conc. Salzsäure (GNEHM, SCHUELE, *A.* **299**, 350). — Nadeln aus wenig heissem Wasser. Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitril $C_8H_5ONCl_2$ = $C_6H_3Cl_2.CH(OH).CN$. *B.* Durch Lösen der Bisulfitverbindung des 2,5-Dichlorbenzaldehyds (Hptw. Bd. III, S. 13) in Wasser und Zusatz von conc. KCN-Lösung (1,5-fache theoretische Menge) unter Umrühren (G., S., *A.* **299**, 350). — Blättchen. Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

***4-Brommandelsäure** $C_8H_7O_3Br$ = $C_6H_4Br.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1554*). *B.* Durch Einwirkung von 10%iger Kalilauge auf Tribrom-Methylphenylketon (Spl. zu Bd. III, S. 121) (C., *Bl.* [3] **21**, 68). — Krystalle. Schmelzp.: 118°. Löslich in Wasser.

b) ***Linksmandelsäure, l-Mandelsäure** (*S. 1555*). *B.* Verestert man racemische Mandelsäure partiell mit l-Menthol (Hptw. Bd. III, S. 465), so tritt die Esterbildung des Menthols mit der d-Mandelsäure rascher ein als mit der l-Mandelsäure; der unverestert gebliebene Antheil der Säure ist daher linksdrehend; aus ihm konnte reine l-Mandelsäure abgeschieden werden (MARCKWALD, Mc. KENZIE, *B.* **32**, 2130; vgl. auch *B.* **34**, 469). Ueber Spaltung der rac. Mandelsäure durch Alkaloïde s. S. 923. — D: 1,341 (WALDEN, *B.* **29**, 1700). Optische Drehung in Gegenwart von Uranylsalz: W., *B.* **30**, 2892. — Das Magnesiumsalz ist namentlich in heissem Wasser viel leichter löslich als das der racemischen Mandelsäure. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 4,5 Thle. (Mc. K., *Soc.* **75**, 969). — Calciumsalz. Platten. Wasserfrei. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 2,1 Thl. (Mc. K.). — Strontiumsalz. Wasserfreie Platten. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 8,8 Thle. (Mc. K.). — Baryumsalz. Rhombische Prismen mit $\frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 6,9 Thle. (Mc. K.). — Zinksalz. Wasserfreie Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0,26 Thle.

(Mc. K.). — Cadmiumsalz. Wasserfrei. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,2 Thle. (Mc. K.). — Cinchoninsalz (vgl. Hptw. Bd. III, S. 828). Prismen. Schmelzp.: 165° (unter Zersetzung). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 2,47 Thle. (Mc. K.). Rhombische hemiëdrische Krystalle (Täuber). $[\alpha]_D^{20}$: + 92,1° (gelöst in einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Chloroform; c = 2,335). Löslichkeit bei wechselnder Temperatur: Rimbach, *B.* **32**, 2390. — Cinchonidinsalz (vgl. Hptw. Bd. III, S. 848). Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 189—190° unter Zersetzung. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 1,22 Thl.; 100 Thle. Alkohol bei 19° 8,6 Thle. (Mc. K.). — Chinidinsalz (vgl. Hptw. Bd. III, S. 823). Rhombische Prismen. Schmelzp.: 100—101°. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,49 Thl. (Mc. K.). — Chininsalz (vgl. Hptw. Bd. III, S. 807). Nadeln. Zersetzt sich bei 202°. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,46 Thl.; 100 Thle. Alkohol von 20° 1,8 Thl. (Mc. K.). — Brucinsalz (vgl. Hptw. Bd. III, S. 944). Nadeln. Schmelzp.: 97—98°. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 10,48 Thle. (Mc. K.). — Strychninsalz (vgl. Hptw. Bd. III, S. 934). Würfel. Schmelzp.: 184—185°. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 5,40 Thle. (Mc. K.).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CH(OH).CO_2.CH_3$. $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Temperaturen: Guye, Aston, *C. r.* **124**, 196.

Methyläthersäure, l-Phenylmethoxyessigsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CH(O.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Reaction zwischen l-Mandelsäure, Methyljodid (6 Mol.-Gew.) und Silberoxyd (2 Mol.-Gew.) und darauf folgende Verseifung (Mc. K., *Soc.* **75**, 761). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 63—64°. $[\alpha]_D^{13}$: in Wasser —165,8° (c = 1,5686), in Aceton —128,1° (c = 13,625), in Alkohol —150,0° (c = 6,7656). Elektrische Leitfähigkeit: Roth, *Soc.* **75**, 761. — $Na.C_9H_9O_3 + 2H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: —106,5° (c = 10,592). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: —98,2° (c = 9,2670). — $Mg.\bar{A}_2$. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{13}$: —115,4° (c = 8,1088). — $Ca.\bar{A}_2$. Prismen. Schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: —98,4° (c = 0,559). — $Sr.\bar{A}_2$. Prismen. Schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{13}$: —90,8° (c = 1,818). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Hexagonale Prismen. $[\alpha]_D^{14}$: —87,6° (c = 4,414). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Octagonale Platten. Schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: —122,9° (c = 1,330). — $Ag.\bar{A}$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(O.C_2H_5).CO_2H$. *B.* Analog der Methyläthersäure (s. o.) (Mc. K., *Soc.* **75**, 757). — Syrup. $[\alpha]_D^{15}$ (in Aceton): —90,8° (c = 3,7933). — $Na.C_{10}H_{11}O_3$. $[\alpha]_D^{12}$: —82,2° (c = 10,6320). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. $[\alpha]_D^{14}$: —70,7° (c = 13,545).

Aethylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5.CH(O.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der l-Mandelsäure und Aethyljodid bei 100° (Mc. K.). — Oel. Kp_{17-20}: 146—147°. $D^{21,5}_4$: 1,0429. $[\alpha]_D^{21,5}$: —32,32°. (Der Ester ist wahrscheinlich theilweise racemisirt).

Isopropyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH(O.C_3H_7).CO_2H$. Oel, das im Vacuum zu Prismen erstarrt. $[\alpha]_D^{18}$ in Aceton: —84,8° (c = 3,748) (Mc. K., *Soc.* **75**, 764). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: —67,0° (c = 2,066). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: —61,9° (c = 1,962).

c) *Rechtsmandelsäure, d-Mandelsäure (*S. 1555*). *Darst.* Man erhitzt 60 g Paramandelsäure und 120 g krystallisirtes Cinchonin (Hptw. Bd. III, S. 828) mit 3 L. Wasser unter Schütteln 1 Stunde auf 100°, filtrirt am nächsten Tage und lässt nach dem Einimpfen eines Krystalles von d-mandelsaurem Cinchonin einige Tage bei 6—8° stehen. Das d-Salz krystallisirt aus, l-Salz bleibt in Lösung (Rimbach, *B.* **32**, 2385). 200 g Paramandelsäure und die berechnete Menge Cinchonin werden in 13 L. heissem Wasser gelöst und ein Krystall von d-mandelsaurem Cinchonin eingesät (Mac Kenzie, *Soc.* **75**, 966). — Tafelförmige, monoklin-hemiëdrische Krystalle (H. Traube, *B.* **32**, 2386). Schmelzp.: 133,8° (corr.). 100 g Wasser lösen bei 24,2° 10,82 g Säure (R.). In Chloroform leichter löslich als Paramandelsäure (Holleman, *R.* **17**, 324). Drehungsvermögen in verdünnten, wässerigen Lösungen: R., *Ph. Ch.* **28**, 251. Rotationsdispersion und Drehung für verschiedene Lichtarten: R., *B.* **32**, 2386. Lässt sich durch 17-stdg. Kochen mit 10%iger Kalilauge in Paramandelsäure überführen (H.). — Cinchoninsalz. Prismen. Schmelzpunkt: 79—80°. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 1,29 Thle. (Mc. K., *Soc.* **75**, 967). $[\alpha]_D^{20}$: + 152,4° (gelöst in 1 Volumen Alkohol und 2 Volumen Chloroform; c = 2,430). Löslichkeit bei wechselnder Temperatur: R., *B.* **32**, 2390. — Cinchonidinsalz (vgl. Hptw. Bd. III, S. 848). Nadeln. Schmelzp.: 185—186° (unter Zersetzung). 100 Thle. Wasser lösen 0,89 Thle. bei 18°. In 100 Thln. Alkohol von 19° lösen sich 5,4 Thle. (Mc. K.). — Chininsalz (vgl. Hptw. Bd. III, S. 807). Nadeln. Zersetzt sich bei 180°. 100 Thle. Wasser lösen 1,8 Thle. bei 18° (Mc. K.). — Chinidinsalz (vgl. Hptw. Bd. III, S. 823). Nadeln. Schmelzp.: 110°. 100 Thle. Wasser lösen 1,15 Thle. bei 18° (Mc. K.). — Brucinsalz (vgl. Hptw. Bd. III, S. 994). Prismen. Schmelzp.: 135—136°. 100 Thle. Wasser lösen 9,43 Thle. bei 18° (Mc. K.). — Strychninsalz (vgl. Hptw. Bd. III, S. 934). Federartige Krystalle. Schmelzp.: 115—116°. 100 Thle. Wasser lösen 2,41 Thle. bei 18° (Mc. K.).

15) * ***1-Methylolbenzoësäure(2), o-Oxymethylbenzoësäure*** $(HO.CH_2)^1C_6H_4(CO_2H)^2$ (*S. 1555–1561*).

S. 1555, Z. 17 v. u. statt: „428 Thle." lies: „0,428 Thle."

* **Phtalid** $C_8H_6O_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>O$ (*S. 1555–1556*). *Darst.* Man destillirt (rohe) Phtalidcarbonsäure (aus Phtalonsäure) (vgl. Hptw. Bd. II, S. 1947) (Gräbe, Trümpy, *B.* 31, 374). — Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 885,1 Cal. (Rivals, *A. ch.* [7] **12**, 552). Dielektricitätsconstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310. Giebt bei der Reduction mit Natrium in Fuselöl hauptsächlich Hexahydro-o-Toluylsäure (S. 705), daneben 1-Methylolcyclohexancarbonsäure(2) (S. 881) (Einhorn, *A.* **300**, 172). Giebt bei der Destillation mit Kalk Anthracen (S. 121) und Benzol (Kreczmar, *M.* **19**, 456). Durch Einwirkung von Diamid entsteht Oxymethylbenzhydrazid (s. u.) (Wedel, *B.* **33**, 768).

Alkyläther des *4-Oxyphtalids (*S. 1557*) $(OH)^4C_6H_3<{(CH_2)^1 \atop (CO)^2}>O$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1755.*

* **Phtalimidin** $C_8H_7ON = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>NH$ (*S. 1557*). Ist als monomolekular ebullioskopisch erkannt (Gabriel, Landsberger, *B.* **31**, 2732, 2737). *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von o-Cyanbenzylamin (S. 824) mit conc. Salzsäure auf 230° (G., L., *B.* **31**, 2739). — $Na.C_8H_6ON$. *B.* Aus Phtalimidin in Benzol und Natriumamalgam (Wheeler, *Am.* **23**, 465).

* **Pseudophtalimidin** C_8H_7ON (*S. 1558*). Constitution: $C_6H_4<{CH_2 \atop C(:NH)}>O$. Ist als monomolekular ebullioskopisch erkannt (Gabriel, Landsberger, *B.* **31**, 2732). — $C_8H_7NO.HCl$. Gelbliche Nadeln aus 40° warmem Wasser. Wird über Schwefelsäure im Vacuum langsam wasserfrei und ist dann sehr hygroskopisch (G., L., *B.* **31**, 2736 Anm.).

* **Chloride** $C_8H_4OCl_4$ (*S. 1559*). a) *α-Chlorid (*S. 1559, Z. 1 v. o.*). Ihm wird wegen der Ueberführbarkeit in Diphenylanthron (Spl. zu Bd. III, S. 266) die unsymmetrische Formel $Cl_3C.C_6H_4.COCl$ ertheilt (Haller, Guyot, *Bl.* [3] **17**, 874).

b) *β-Chlorid (*S. 1559, Z. 9 v. o.*). Constitution: $C_6H_4<{CCl_2 \atop CCl_2}>O$ (H., G., *Bl.* [3] **17**, 874).

S. 1559, Z. 12 v. o. statt: „β-Chlorid" lies: „α-Chlorid."

o-Oxymethylbenzhydrazid $C_8H_{10}O_2N_2 = HO.CH_2.C_6H_4.CO.NH.NH_2$. *B.* Aus Phtalid (s. o.) und Hydrazinhydrat durch Erwärmen in Alkohol oder mehrstündiges Kochen der wässerigen Lösung (Wedel, *B.* **33**, 768). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn und Aether. Wird durch kalte, verdünnte Kalilauge in Hydrazin und o-oxymethylbenzoësaures Kalium gespalten.

S. 1559, Z. 21 v. u. statt: „345" lies „3452".

* **5-Nitrophtalid** $C_8H_5O_4N = NO_2.C_6H_3<{CH_2 \atop CO}>O$ (*S. 1559*). *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 5-Nitro-2-Cyanbenzylchlorid (S. 824) mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 140–150° (Gabriel, Landsberger, *B.* **31**, 2734). Durch Erwärmen der wässerigen Lösung des salzsauren 5 Nitropseudophtalimidins (s. u.) (G., L.).

S. 1559, Z. 13 v. u. statt: „Phtalimidin" lies: „Phtalimid".

5-Nitropseudophtalimidin $C_8H_6O_3N_2 = NO_2.C_6H_3<{CH_2 \atop C(:NH)}>O$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1^1-Chlor-5-Nitrotoluylsäureamid (S. 823) auf 110° (G., L., *B.* **31**, 2735). — Nadeln aus Aceton oder Essigester. Schmelzp.: 158°. Sehr wenig löslich. — Chlorhydrat. Sehr wenig löslich in Wasser. Spaltet sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung rasch in 5-Nitrophtalid (s. o.) und Salmiak. — $(C_8H_6O_3N_2.HCl)_2 + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen, die sich bei ca. 120° zersetzen. — Pikrat $C_8H_6O_3N_2.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Sternchen. Schmelzp.: 158°.

* **1^1-Aminophtalid** $C_8H_7O_2N = C_6H_4<{CH(NH_2) \atop CO}>O$ (*S. 1560*). *N-Arylderivate siehe Spl. zu Bd. II, S. 1626.*

* **o-Cyanbenzylmercaptan (Thiophtalimidin)** $C_8H_7NS = HS.CH_2.C_6H_4.CN = C_6H_4<{C(:NH) \atop CH_2}>S$ (*S. 1560*). Geht bei der Einwirkung von KSH zunächst in Dithiophtalid (S. 927), und dann in die Verbindung $C_{16}H_{10}S_3$ (S. 927) über (Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 2646).

Nitril der Dibenzylsulfid-o,o'-Dicarbonsäure, Di-o-Cyanbenzylsulfid $C_{16}H_{12}N_2S = S(CH_2.C_6H_4.CN)_2$. *B.* Durch Einwirkung alkoholischer K_2S-Lösung auf o-Cyanbenzylchlorid (S. 823) (G., L., *B.* **31**, 2648 Anm.). — Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 111°.

Dithiophtalid $C_8H_6S_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CS}>S$. *B.* Zur Lösung von 6 g o-Cyanbenzylchlorid (S. 823) in ca. 27 ccm 95%igem Alkohol fügt man 48 ccm 3,2-fach normale alkoholische KSH-Lösung, lässt die Mischung 1 Stunde in Eiswasser stehen und fällt mit Wasser (Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 2647). — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich. Röthet sich beim Aufbewahren. Giebt mit warmer, verdünnter Kalilauge eine rothbraune Lösung, die beim Erhitzen schwärzlich-braun wird und eine schwarze, pulverige Fällung abscheidet. Geht bei längerer Einwirkung von alkoholischer KSH-Lösung in die Verbindung $C_{16}H_{10}S_3$ (s. u.) über.

* **Verbindung** $C_{16}H_{10}S_3 = C_6H_4<{CH_2.S \atop C}\diagup\quad\diagdown{S.CS \atop =C}>C_6H_4$ (*S. 1561, Z. 5 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung alkoholischer KSH-Lösung auf Dithiophtalid (s. o.) (G., L., *B.* **31**, 2648). — *Darst.* Man lässt 12 g o-Cyanbenzylchlorid (S. 823) mit 128 ccm 2,5-fach normaler, mit SH_2 völlig gesättigter, alkoholischer Kalilauge über Nacht stehen (G., L.). — Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Dithiodiphtalyl (Spl. zu Bd. II, S. 2025).

17) ****1-Methylolbenzoësäure(4), 1¹-Oxy-p-Toluylsäure*** $(HO.CH_2)^1C_6H_4(CO_2H)^4$ (*S. 1561—1562*). *Darst.* Aus 1¹-Chlor-p-Toluylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1345) durch siedendes Barytwasser (Einhorn, Ladisch, *A.* **310**, 203). — Schwer löslich in Wasser. Liefert bei der Reduction mit Natrium in siedendem Fuselöl eine Säure $C_{16}H_{26}O_4$ (?) (s. u.).

Säure $C_{16}H_{26}O_4$(?), **p-Dihexahydrodibenzyldicarbonsäure**(?). *B.* Aus 1-Methylolbenzoësäure(4) durch Natrium in siedendem Amylalkohol neben einer in Aether unlöslichen Säure (Schmelzp.: ca. 260°) (E., L., *A.* **310**, 204). — Amorphe Fällung aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 140—147°. Löslich in Aether, unlöslich in Benzol.

Aethyläther-1¹-Oxy-p-Toluylsäure, 1¹-Aethoxy-p-Toluylsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5.O.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht aus 1 Mol.-Gew. 1¹-Chlor-p-Toluylsäureamid (Hptw. Bd. II, S. 1345) und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (Friedländer, Mosczyc, *B.* **28**, 1144). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — Das Amid schmilzt bei 112°.

Eugenoläthersäure $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_3(O.CH_3)(C_3H_5)$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen des Amids (s. u.) mit 10%iger Natronlauge auf 140—150° (Majert, D.R.P. 82924; *Frdl.* **IV**, 1275). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Wasser.

Isoeugenoläthersäure $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_3(O.CH_3)(C_3H_5)$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen der Eugenoläthersäure (s. o.) mit 8 Thln. 33%iger Kalilauge auf 130° (M., D.R.P. 82924; *Frdl.* **IV**, 1275). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 185°.

Amid der Eugenoläthersäure, 1¹-Eugenoxy-p-Toluylsäureamid $C_{18}H_{19}O_3N = NH_2.CO.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_3(O.CH_3)(C_3H_5)$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von Eugenol-p-Cyanbenzyläther (s. u.) mit alkoholischem Natron (M., D.R.P. 82924; *Frdl.* **IV**, 1275). — Krystallmasse. Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in Alkohol.

Amid der Isoeugenoläthersäure $C_{18}H_{19}O_3N = NH_2.CO.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_3(O.CH_3)(C_3H_5)$. Schmelzp.: 191—192° (M., D.R.P. 82924; *Frdl.* **IV**, 1275).

Nitril der Eugenoläthersäure, Eugenol-p-Cyanbenzyläther $C_{18}H_{17}O_2N = CN.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_3(O.CH_3)(C_3H_5)$. *B.* Durch 3—5-stdg. Kochen von 164 Thln. Eugenol (S. 587) in 400 Thln. Alkohol + 40 Thln. NaOH mit einer Lösung von 151,5 Thln. p-Cyanbenzylchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1346) in 300 Thln. Alkohol (M., D.R.P. 82924; *Frdl.* **IV**, 1275). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 63—64°.

Nitril der Isoeugenoläthersäure $C_{18}H_{17}O_2N = CN.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_3(O.CH_3)(C_3H_5)$. Schmelzp.: 97—98° (M., D.R.P. 82924; *Frdl.* **IV**, 1275).

Benzylsulfid-p,p'-Dicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4S = S(CH_2.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 3 g p-Cyanbenzylrhodanid (s. u.) mit 12 ccm. conc. Salzsäure auf 180° (Moses, *B.* **33**, 2623). — Krystallinische Flocken aus Nitrobenzol. Schmelzp.: oberhalb 400°. Sehr wenig löslich.

Nitril, p,p'-Dicyanbenzylsulfid $C_{16}H_{12}N_2S = S(CH_2.C_6H_4.CN)_2$. *B.* Durch Einwirkung alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung auf p-Cyanbenzylchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1346) (M., *B.* **33**, 2624). — Gelbliche Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 114,5°.

1¹-Rhodan-p-Toluylsäurenitril, p-Cyanbenzylrhodanid $C_9H_6N_2S = CN.C_6H_4.CH_2.S.CN$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 31 g p-Cyanbenzylchlorid (Hptw. Bd. II,

S. 1346) und 20 g Rhodankalium in 300 ccm Alkohol (M., *B.* **33**, 2623). — Nädelchen aus 75%igem Alkohol. Schmelzp.: 85—86°. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° entsteht Benzylsulfid-p,p'-Dicarbonsäure (S. 927).

o-Cyanbenzylselenmercaptan $CN.C_6H_4.CH_2.SeH$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1061.*

3. * Säuren $C_9H_{10}O_3$ (*S. 1562—1581*).

A. * Phenolsäuren (*S. 1562—1572*).

1) * ***Propylsäure(1)-Phenol(2), o-Hydrocumarsäure*** $(HO)^2C_6H_4(CH_2.CH_2.CO_2H)^1$ (*S. 1562—1564*). Cumarinchlorid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CHCl.CHCl\\ O\text{—}\ \ CO\end{smallmatrix}$ und Cumarinbromid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CHBr.CHBr\\ O\ \ \ \ CO\end{smallmatrix}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1630.*

Anhydrid der 1[1],1[2],5-Tribrom-o-Hydrocumarsäure, 5-Bromcumarindibromid $C_9H_5O_2Br_3 = C_6H_3Br<\begin{smallmatrix}CHBr.CHBr\\ O\ \ \ \ CO\end{smallmatrix}$. *B.* Durch 10-tägiges Stehenlassen von 5-Bromcumarin (S. 951) mit Brom in CS_2 (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 2327). — Prismen. Schmelzpunkt: 102—105°. Leicht löslich in Aether. Leicht zersetzlich. Wird von alkoholischem Kali in der Kälte in 1,5-Dibromcumarin, in der Wärme in 5-Bromcumarilsäure übergeführt.

Anhydrid der 1[1],1[2],3,5-Tetrabrom-o-Hydrocumarsäure, 3,5-Dibromcumarindibromid $C_9H_4O_2Br_4 = C_6H_2Br_2<\begin{smallmatrix}CHBr.CHBr\\ O\text{———}CO\end{smallmatrix}$. Rhombische Prismen aus CS_2. Nadeln aus viel Alkohol. Schmelzp.: 162° (S., W., *B.* **33**, 1965).

2) * ***Propylsäure(1)-Phenol(3), m-Hydrocumarsäure*** $(OH)^3C_6H_4(CH_2.CH_2.CO_2H)^1$ (*S. 1564*). Monoklin (BÖMER, *C.* **1899** II, 245).

3) * ***Propylsäure(1)-Phenol(4), p-Hydrocumarsäure*** $(HO)^4C_6H_4(CH_2.CH_2.CO_2H)^1$ (*S. 1564—1569*). *Als identisch mit p-Hydrocumarsäure ist die im Hptw. Bd. II, S. 1569, Z. 3 v. u. bis S. 1571, Z. 5 v. o. behandelte Phloretinsäure erkannt worden* (vgl. Spl. Bd. II, S. 930). *Die im Hptw. befindlichen Angaben über die beiden Säuren und über die gleichartigen Derivate sind daher zu vereinigen.*

* **Methyläthersäure** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$ (*S. 1565, Z. 20 v. o. und S. 1570, Z. 25 v. o.*). *B.* Aus 0,5 g p-Hydrocumarsäure, 1 g NaOH, 2 g CH_3J und 10 ccm Methylalkohol bei Wasserbadtemperatur (BOUGAULT, *C. r.* **131**, 43). — Die Alkali- und Erdalkali-Salze sind sehr leicht löslich in Wasser.

* **Methylester** $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.C_2H_4.CO_2.CH_3$ (*S. 1565, Z. 25 v. o. u. S. 1570, Z. 32 v. o.*). *B.* Aus 1 g p-Hydrocumarsäure, 0,5 g NaOH, 4 g CH_3J und 10 ccm Methylalkohol durch 2-stdg. Erhitzen im Rohre auf 120° (B., *C. r.* **131**, 44).

* **Aethyläthersäure** $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$ (*S. 1570, Z. 34 v. o.*). Schmelzp.: 104° (B., *C. r.* **131**, 44).

* **Dibrom-p-Hydrocumarsäure** $C_9H_8O_3Br_2$ (*S. 1565 u. S. 1570*). a) * 3,5(?)-Dibrom-p-Hydrocumarsäure $OH.C_6H_2Br_2.C_2H_4.CO_2H$ (*S. 1565*). *B.* Aus der p-Hydrocumarsäure in wässeriger Lösung und einem geringen Ueberschuss von Brom (BOUGAULT, *C. r.* **131**, 43). — Schmelzp.: 108—109°.

b) * 1[1],1[2]-Dibrom-p-Hydrocumarsäure $HO.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$ (*S. 1565*).

Aethylester der Methyläthersäure, Dibrom-p-Methoxyhydrozimmtsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = CH_3.O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 114° (REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 512).

Dijod-p-Hydrocumarsäure $C_9H_8O_3J_2 = OH.C_6H_2J_2.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Man löst 0,5 g p-Hydrocumarsäure in 25 ccm Wasser, setzt 2 ccm Natronlauge und überschüssige Jod-Jodkaliumlösung hinzu und fällt nach $^1/_4$ Stunde durch conc. Natriumbisulfitlösung (B., *C. r.* **131**, 43). — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

* **Tyrosin, p-Oxyphenyl-α-Aminopropionsäure** $C_9H_{11}O_3N = HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1566—1568*). a) * l-Tyrosin (*S. 1566—1568*). *V.* Tyrosin wurde aus den Cotyledonen 6—8-tägiger Lupinen-Keimpflanzen isolirt, während aus 2—3-wöchentlichen Keimpflanzen kein Tyrosin erhalten wurde. Das Endosperm etiolirter Keimpflanzen von Ricinus communis liefert ebenfalls Tyrosin, in einem späteren Entwickelungsstadium wurde dasselbe nicht mehr gebildet (SCHULZE, *Ch. Z.* **21**, 625; *H.* **24**, 106; WASSILIEW, *L. V. St.* **55**, 45). Im verdorbenen Brunnenwasser (CAUSSE, *C. r.* **130**, 1196). — *B.* Aus

Caseïnnatrium (Nutrose) (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1603) durch Trypsinverdauung (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1643) (Röhmann, *B.* **30**, 1978). Aus Fibrin (Hptw. Bd. IV, S. 1601) durch Streptococcen (Emmerling, *B.* **30**, 1863). Durch 8-stdg. Erhitzen von (1 g) Benzoyl-l-Tyrosin (s. u.) mit (40 ccm) 10%iger Salzsäure im Rohre auf 100° (Synthese) (E. Fischer, *B.* **32**, 3642). — *Darst.* Durch Kochen von Fibroïn (Hptw. Bd. IV, S. 1631) mit verdünnter Schwefelsäure (Ausbeute: 10%) (E. F., Skita, *H.* **33**, 181). — Nadeln aus Wasser. *Schmelzp.: 295° (Cohn, H.* **22**, *166); 314—318° (corr.) bei schnellem Erhitzen (E. F.). 1 Thl. löst sich in 2491 Thln. Wasser von 17° (Erlenmeyer sen., Lipp, A.* **219**, 173). $[\alpha]_D^{20}$ in 21%iger Salzsäure: —8,64° (c = 3,94), in 4%iger Salzsäure: —13,2° (c = 4,68) (E. F.). Ueber Einwirkung von $KClO_3$ und $NaNO_2$ auf Tyrosin in salzsaurer Lösung, sowie von Bromwasser auf Tyrosin vgl.: Duccesci, *R. A. L.* [5] **10** I, 180.

S. 1567, Z. 1 v. o. statt: „A. 44" lies: „A. 64".

S. 1567, Z. 7—9 v. o. der Passus: „Beim Behandeln .... A. **219**, *170" ist hier zu streichen* (vgl. unten racem. Tyrosin).

S. 1567, Z. 22 v. o. die Angabe: „Schmelzp.: 235°" ist zu streichen.

S. 1567, Z. 23—25 v. o. der Passus: „1 Thl. löst sich .... A. **219**, *173" ist hier zu streichen* (vgl. unten racem. Tyrosin).

S. 1567, Z. 26 v. u. statt: „191" lies: „101."

*Reactionen des Tyrosins (*S. 1567—1568*).

4) Tropft man 3—5 Tropfen einer Lösung von 5 ccm Acetaldehyd in 10 ccm Alkohol zu 2 ccm Schwefelsäure und giebt dazu 1 oder 2 Tropfen einer Tyrosinlösung, so entsteht eine Johannisbeerfärbung, welche noch mit $^1/_{100}$ mg Tyrosin sichtbar ist (Denigès, *C. r.* **130**, 583).

5) Nachweis durch Ueberführen in die Quecksilbercalciumverbindung $C_{18}H_{18}O_6N_2CaHg$ oder in die Baryumverbindung: Causse, *C. r.* **130**, 1196.

S. 1567, Z. 1 v. u. statt: „241" lies: „252."

l-Tyrosinäthylester $C_{11}H_{15}O_3N = HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Uebergiessen von 5 g Tyrosin mit 35 ccm Alkohol, Einleiten von HCl, bis Lösung erfolgt ist, Zufügen des doppelten Volumens Alkohol, mehrstündiges Kochen, Abdestilliren des Alkohols unter vermindertem Druck, Verdünnen des Rückstandes mit Wasser, Zufügen von Kaliumcarbonat und Ausschütteln mit Essigester (E. Fischer, *B.* **34**, 451). — Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 108—109° (corr.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol, löslich in ca. 3 Thln. siedendem Benzol oder Essigester. $[\alpha]_D^{20}$ in Alkohol (c = 4,85): +20,4°. — Chlorhydrat. Nadeln aus Alkohol-Aether oder Essigester. Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Wasser (Röhmann, *B.* **30**, 1979).

Benzoyl-l-Tyrosin $C_{16}H_{15}O_4N = HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der racemischen Verbindung (s. u.) mit Brucin (Hptw. Bd. III, S. 944) (E. F., *B.* **32**, 3641). — Blätter oder Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 165—166° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$ in 8%iger alkalischer Lösung: +19,25°, in 5%iger alkalischer Lösung: +18,29°. — Brucinsalz. Vierkantige Täfelchen aus Wasser.

Dibenzoyltyrosin $C_{23}H_{19}O_5N = C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus Tyrosin mit Benzoylchlorid in dauernd schwach alkalisch erhaltener Lösung (A. Schultze, *H.* **29**, 467; E. F., *B.* **32**, 2454 Anm.). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 211—212° (Sch.); 210—211° (E. F.). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Aether. Rechtsdrehend. — $K.C_{23}H_{18}O_5N$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (Sch.). — $Cd.\bar{A}_2$. Mikroskopische Nadeln.

b) d-Tyrosin. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen der Benzoylverbindung (s. u.) mit 10%iger Salzsäure im Rohre auf 100° (E. F., *B.* **32**, 3645). — $[\alpha]_D^{20}$ in 21%iger Salzsäure: +8,64° (c = 4.6).

Benzoyl-d-Tyrosin $C_{16}H_{15}O_4N = HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der racemischen Verbindung (s. u.) mit Brucin (Hptw. Bd. III, S. 944) oder mit Cinchonin (Hptw. Bd. III, S. 828) (E. F., *B.* **32**, 2471, 3644). — Schmelzp.: 165,5° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$ in alkalischer Lösung: —19,59° (c = 7,72). — Cinchoninsalz. Nadeln aus Wasser.

c) Racemisches Tyrosin. *B.* Beim Behandeln von p-Aminophenylalanin (Hptw. Bd. II, S. 1366—1367) mit salpetriger Säure (Erlenmeyer sen., Lipp, *A.* **219**, 170). Durch 4-stdg. Kochen der Benzoylverbindung (s. u.) mit der 60-fachen Menge 20%iger Salzsäure (E. jun., Halsey, *B.* **30**, 2981; *A.* **307**, 142, 145; E. F., *B.* **32**, 3640). — Blättchen bezw. kurze, häufig sternförmig gruppirte Nädelchen; schmilzt, rasch erhitzt, um 316° (corr.) unter Zersetzung (E. F.). 1 Thl. löst sich bei 20° in 2454 Thln. Wasser und bei 100° in 154 Thln. Wasser (E., L.). — Das Chlorhydrat ist in conc. Salzsäure schwerer löslich als die Chlorhydrate der activen Formen.

Racemisches Benzoyltyrosin $C_{16}H_{15}O_4N = HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Reduction von α-Benzamino-4-Oxyzimmtsäure (S. 953) mit Natriumamalgam in

wässeriger Lösung und Kochen des Reactionsproductes mit 33 %iger Natronlauge, behufs Zerstörung der nicht reducirten Säure (E., H., *A.* **307**, 141; E. F., *B.* **32**, 3639). — Nädelchen aus Eisessig oder 100 Thln. siedendem Wasser. Schmelzp.: 195—197° (corr.). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° in Tyrosin und Benzoësäure gespalten.

4) ***Phloretinsäure*** (*S. 1569, Z. 3 v. u. bis S. 1571, Z. 5 v. o.*). *Phloretinsäure besitzt die Constitution* $(HO)^4C_6H_4(CH_2.CH_2.CO_2H)^1$ *und ist identisch mit p-Hydrocumarsäure* (Bougault, *C. r.* **131**, 43). *Daher sind die Angaben über die beiden Säuren und über die gleichartigen Derivate im Hptw. Bd. II, S. 1564—1566 und S. 1569—1570 zu vereinigen. Ueber wirkliche p-Oxyhydratropasäure* $(HO)^4C_6H_4[CH(CH_3).CO_2H]^1$ *s. u.*

p-Oxyhydratropasäure $(HO)^4C_6H_4[CH(CH_3).CO_2H]^1$ (*hierzu gehören die Angaben von Trinius im Hptw. Bd. II, S. 1571, Z. 8—12 v. o.*) *B.* Aus ihrer Methyläthersäure (s. u.) durch HJ (B., *C. r.* **131**, 270). — Schmelzp.: 130°.

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des Aldehyds $CH_3.O.C_6H_4.CH(CH_3).CHO$ aus Anethol (vgl. S. 497, Z. 9 v. o.) mittels Ag_2O + NaOH (B., *C. r.* **130**, 1767; **131**, 44). Durch Methylirung der p-Oxyhydratroposäure (B., *C. r.* **131**, 270). — Krystalle aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 57°. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert bei weiterer Oxydation Anissäure (S. 906). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht p-Methoxyacetophenon (B., *C. r.* **132**, 782). — Die Alkali- und Erdalkali-Salze sind sehr leicht löslich in Wasser.

8) ***1,3-Dimethylphenol(2)-Carbonsäure(5), p-Oxymesitylensäure*** $(HO)^2C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(CO_2H)^5$ (*S. 1571*). *B.* Man dampft p-Oxymesitylenaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 90) (1 Thl.) mit Kalilauge (10 Thle KHO, 10 Thle. H_2O) ein, bis die Schmelze keinen Wasserdampf mehr entwickelt (Thiele, Eichwede, *A.* **311**, 372). — Schmelzp.: 218° (uncorr.).

Nitril $C_9H_9ON = HO.C_6H_2(CH_3)_2.CN$. *B.* Man lässt die conc. methylalkoholische Lösung seines Acetylderivats (s. u.) mit geringem Ueberschusse an alkoholischem Kali 1 Stunde kochen oder über Nacht stehen (T., E., *A.* **311**, 370). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien, Alkohol, Aether und Benzol (aus dem es mit Krystallbenzol krystallisirt, Schmelzp.: 111,5°). Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien nicht verseift. Erst beim Schmelzen mit KOH entsteht p-Oxymesitylensäure.

Acetylderivat des Nitrils $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3.CO.O.C_6H_2(CH_3)_2.CN$. *B.* Durch Kochen von p-Oxymesitylenaldoxim oder dessen Diacetylverbindung (Spl. zu Bd. III, S. 90) mit Acetanhydrid (T., E., *A.* **311**, 370). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 98°.

Iminoäther $C_{11}H_{15}O_2N = HO.C_6H_2(CH_3)_2.C(:NH).O.C_2H_5$. *B.* Aus seinem Chlorhydrat (s. u.) mittels wässeriger Natriumacetatlösung (T., E., *A.* **311**, 371). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 144° (Zersetzung). Löslich in Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Liefert beim Kochen mit verdünnter Natronlauge p-Oxymesitylensäurenitril. — $HCl.C_{11}H_{15}O_2N$. Aus p-Oxymesitylensäurenitril (s. o.) in alkoholischer Lösung und HCl. Weisses, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.

10a) ***1,2-Dimethylphenol(6)-Carbonsäure(4), Oxy-a-o-Xylylsäure*** $(HO)^6C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}(CO_2H)^4$. *B.* Durch Einwirkung conc Schwefelsäure bei 85° auf Dicampherylsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2021) (Perkin jun., *Soc.* **75**, 187). — Krystalle. Schmelzp.: 203° bis 204°. Sublimirt z. Thl. unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heissem Wasser und Eisessig, schwer in Benzol, CS_2 und kaltem Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Die Säure bleibt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 230—235° grösstentheils unverändert. Bei der Destillation des Calciumsalzes mit Kalk entsteht 1,2-Xylenol(3) (S. 439); durch Oxydation der Methyläthersäure (s. u.) entsteht Methyl-Methoxyterephtalsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1951). — $Ag.C_9H_9O_3$. Amorpher, weisser Niederschlag. Erleidet beim Erhitzen leicht Zersetzung.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 148° bis 149° (P.).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = HO.C_8H_8.CO_2.C_2H_5$. Farblose Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 134—135°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Petroleumäther (P.).

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Methylesters der Oxy-a-o-Xylylsäure (s. o.) mit Natriummethylat und CH_3J und Verseifen das so gebildeten Methoxyxylylsäuremethylesters mit überschüssiger, methylalkoholischer Kalilauge (P., *Soc.* **75**, 193). — Prismen (aus Methylacetat). Schmelzp.: 170—171°.

Unzersetzt destillirbar. Fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, wenig in CS_2 und Petroleumäther, leicht in Eisessig, CH_3OH, $CHCl_3$ und Aethylacetat.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 173—174° (P., *Soc.* **75**, 194).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_{11}H_{13}O_3.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 50—51°. Leicht löslich in $CH_3.OH$, Petroleumäther, Benzol, Chloroform und CS_2 (P.).

1,2-Dimethyl-6-Acetoxybenzoësäure(4) $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3.CO.O)^6C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}(CO_2H)^4$. *B.* Beim Kochen der Oxy-a-o-Xylylsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler (P., *Soc.* **75**, 189). — Sternförmige Gruppen. Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aethylacetat, fast unlöslich in Petroleumäther.

3,5-Dibrom-1,2-Dimethylphenol(6)-Carbonsäure(4) $C_9H_8O_3Br_2 = (HO)^6C_6Br_2^{3,5}(CH_3)_2^{1,2}(CO_2H)^4$. *B.* Durch Einwirkung von Bromdampf auf Oxy-a-o-Xylylsäure (PERKIN, *Soc.* **75**, 191). — Prismen. Schmelzp.: 204—205°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform.

3,5-Dinitro-1,2-Dimethylphenol(6)-Carbonsäure(4) $C_9H_8O_7N_2 = HO.C_6(NO_2)_2(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Man giebt kleine Mengen der Oxy-a-o-Xylylsäure zu gelinde erwärmter conc. Salpetersäure (P., *Soc.* **75**, 190). — Gelbe Tafeln, welche sich bei 195° dunkel färben und bei 203—205° unter Gasentbindung zersetzen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform. — Ca-Salz. Krystallwarzen. — Pb-Salz. Gelber Niederschlag. — Fe_2O_3-Salz. Braunrother Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_6N_2O_7$. Dunkelrothe Krystalle. In Wasser ziemlich leicht löslich unter Zersetzung).

10b) ***1,3-Dimethylphenol(5)-Carbonsäure(2)*** $(HO)^5C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(CO_2H)^2$. *B.* Aus Dimethylcyclohexenoncarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 265—266) durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung (NOYES, *Am.* **20**, 796). — Weisses Pulver. Schwer löslich in Aether, Chloroform und Wasser, leichter in Alkohol. Giebt mit $FeCl_3$ hellgelbe Färbung. Schmelzp.: 253—254°.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98° (N.).

Derivate von Oxyxylylsäuren unbekannter Stellung **Chloromethyl-m-Kresotinsäure** $C_9H_9O_3Cl = C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H).CH_2Cl$. *B.* Aus m-Kresotinsäure (S. 922) und Chlormethylalkohol (BAYER & Co., D.R.P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — Schmelzp.: 192°.

Chloromethyl-p-Kresotinsäure $C_9H_9O_3Cl = C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H).CH_2Cl$. *B.* Aus p-Kresotinsäure (Hptw. Bd. II, S. 1546, Nr. 9) und Chlormethylalkohol (B. & Co., D.R.P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — Schmelzp.: 169°.

B. *Alkoholsäuren (*S. 1572—1580*). 11) ****Phenyl-β-Milchsäure, β-Phenyl-β-Oxypropionsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$ (*S. 1572—1576*). *B.* Beim Schütteln unter Kühlung von 10 g Phenyljodhydracrylsäure (S. 932) mit 30 Thln. Wasser und überschüssigem Natriumamalgam (ERLENMEYER, *A.* **289**, 279).

Amid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Bei Einwirkung rauchender Salzsäure auf das Nitril (s. u.) in der Kälte (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1129). — Vierseitige Schuppen aus Wasser. Schmelzp.: ca. 119—120°. Giebt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Zimmtsäure.

Nitril $C_9H_9ON = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CN$. *B.* Bei der Reduction vom ω-Cyanacetophenon (S. 959) mit Natriumamalgam (G., E., *B.* **30**, 1128). — Farbloses, zähflüssiges Oel. Wird in alkoholischer Lösung von Natrium zu γ-Phenylpropylamin reducirt. Giebt mit HBr ein Additionsproduct $C_9H_9NO + 2HBr$ (Rhombische Blätter. Schmelzp.: 116°. Sehr leicht löslich) und mit conc. Salzsäure β-Phenyl-β-Milchsäureamid (s. o.).

Phenylchlorjodpropionylderivat der β-Phenyl-β-Milchsäure $C_{18}H_{16}O_4ClJ = C_6H_5.CH(O.CO.CHJ.CHCl.C_6H_5).CH_2.CO_2H$? *B.* Bei 5-stdg. Stehen unter Umschütteln von gepulverter Phenyljodhydracrylsäure (S. 932) mit 15 Thln. Salzsäure von 38% (ERL., *A.* **289**, 282). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 110—115° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Benzol, schwer in heissem Ligroïn. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Phenyljodhydracrylsäure, Zimmtsäure und HCl. Mit Natriumamalgam entsteht Phenylpropionsäure. KJ-Lösung erzeugt Zimmtsäure.

***Phenylbrommilchsäure, α-Brom-β-Phenyl-β-Oxypropionsäure** $C_9H_9O_3Br = C_6H_5.CH(OH).CHBr.CO_2H$ (*S. 1573*). b) d-Modification. *B.* Durch Spaltung der racemischen Säure (Hptw. Bd. II, S. 1573, Z. 4 v. o.) mit Cinchonin (ERLENMEYER, MÖBES, *B.* **32**, 2375). — Krystalle aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 119—120°. $[\alpha]_D$: +21,46° (2,4 g in 100 ccm Alkohol). — Cinchoninsalz. $C_9H_9O_3Br.C_{19}H_{22}N_2O$. Nädelchen aus Alkohol, die sich bei 159—160° unter Entwickelung violetter Dämpfe zersetzen.

*1^2-(α)-**Jodphenylmilchsäure, α-Jod-β-Phenyl-β-Oxypropionsäure, Phenyljodhydracrylsäure** $C_9H_9O_3J = C_6H_5.CH(OH).CHJ.CO_2H$ (*S. 1573*). *B.* Beim Eintragen der heissen Lösung von 1 Mol.-Gew. zimmtsaurem Natrium in die auf 70° erwärmte, 5%ige Lösung von 1,5 Mol.-Gew. Chlorjodsalzsäure ClJ.HCl (E., *A.* **289**, 276; {E., ROSENHEK, *B.* **19**, 2464)}. — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 140—142° unter Zersetzung. Löslich in ca. 200 Thln. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Zerfällt bei längerem Kochen oder beim Erhitzen im Rohre mit Wasser in Jod, Phenylacetaldehyd, Styrol und wenig Zimmtsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Zimmtsäure. Beim Schütteln mit Sodalösung entseht Phenylglycidsäure (S. 954). Mit Salzsäure von 38% entsteht das Phenylchlorjodpropionylderivat der β-Phenyl-β-Milchsäure (S. 931).

Methyläthersäure $C_{10}H_{11}O_3J = C_6H_5.CH(O.CH_3).CHJ.CO_2H$. *B.* Analog der Aethyläthersäure (s. u.) (E., *A.* **289**, 274). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 164° bis 165° unter Röthung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{13}O_3J + H_2O = C_6H_5.CH(O.C_2H_5).CHJ.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 2 g Phenyl-β-Chlor-α-Jodpropionsäure, gelöst in 5 ccm absolutem Alkohol, mit 0,362 g Kali (E., *A.* **289**, 273). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 138—139° unter Röthung.

***m-Nitrophenylmilchsäurelacton** $C_9H_7O_4N = \begin{matrix} NO_2.C_6H_4.CH.CH_2 \\ O-CO \end{matrix}$ (*S. 1574*) Die Molekulargrösse wurde ebullioskopisch festgestellt (EINHORN, Privatmittheilung).

***Nitrophenylchlormilchsäure, α-Chlor-β-Nitrophenyl-β-Oxypropionsäure** $C_9H_8O_5NCl = NO_2.C_6H_4.CH(OH).CHCl.CO_2H$ (*S. 1575*). a) *o-Nitrophenylchlormilchsäure (*S. 1575*). {*B.* Durch Einleiten von Chlor .... (BAEYER, *B.* **13**, 2261)}; vgl. D.R.P. 11857; *Frdl.* **I**, 129.

***Phenyl-α-Aminomilchsäure, α-Amino-β-Phenyl-β-Oxypropionsäure** $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5.CH(OH)CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 1576*). a) *Säure vom Zersetzungspunkt 196° (*S. 1576*, *Z. 22 v. o.*). 1 Thl. löst sich in 38 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (ERLENMEYER, *A.* **307**, 85).

b) Säure vom Zersetzungspunkt 187—188°. *B.* Entsteht neben der stereoisomeren Säure vom Zersetzungspunkt 196° (s. o.) in untergeordneter Menge bei der Condensation von Benzaldehyd und Glykokoll (Spl. Bd. I, S. 655) (E. jun., *A.* **307**, 84). — Nädelchen bezw. mikroskopische, langgestreckte Täfelchen, 1 Mol. Krystallwasser haltend. Zersetzungspunkt: 187—188°. Löslich in 17 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblaue Blättchen, mit Stich ins Violette. Löslich in 255 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

12) ****Phenyl-α-Milchsäure, α-Oxy-β-Phenylpropionsäure***** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1576—1578*). *B.* Bei der Reduction von α-Oxo-β,γ-Diphenylbutyrolacton (Hptw. Bd. II, S. 1892, Z. 6 v. o.) mit Natriumamalgam, neben zwei stereoisomeren α-Oxy-β,γ-Diphenylbutyrolactonen (Spl. zu Bd. II, S. 1882) (ERLENMEYER jun., LUX, *B.* **31**, 2226).

Phenyläthersäure $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH_2.CH(O.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Behandlung der α-Phenoxyzimmtsäure (S. 953) in wässeriger Suspension mit Natriumamalgam (VANDEVELDE, *C.* **1897** I, 1120; vgl. BAKUNIN, *G.* **30** II, 375). — Schmelzp.: 81°. Löslich in Alkohol und in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser.

***Phenylbrommilchsäure, α-Oxy-β-Phenyl-β-Brompropionsäure** $C_9H_9O_3Br = C_6H_5.CHBr.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1577*). a) *Phenylbrommilchsäure aus der Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 141° (*S. 1577*). *B.* Beim Lösen der Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 141° in rauchender Bromwasserstoffsäure (PLÖCHL, B. MAYER, *B.* **30**, 1605). — Krystalle aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 164—165° unter Zersetzung.

b) Phenylbrommilchsäure aus der inactiven Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 120—121°. *B.* Bei 3-tägigem Stehen der Lösung der Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 120—121° in der 6-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure (P., M., *B.* **30**, 1603). — Krystalle aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 156—157° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Beim Erwärmen der wässerigen oder schwach alkalischen Lösung tritt Abspaltung von Phenylacetaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 52) ein.

***Aminophenylmilchsäure** $C_9H_{11}O_3N$ (*S. 1577—1578*). c) *Die im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Phenyl-α-Aminomilchsäure von Plöchl ist hier zu streichen*; vgl. ERLENMEYER jun., *B.* **30**, 2977; E., KUNLIN, *A.*, **307**, 146.

14) ** Tropasäure, α-Phenyl-β-Oxypropionsäure* $C_6H_5.CH(CH_2.OH).CO_2H$ (*S. 1578 bis 1579*). Die inactive Tropasäure ist eine Racemverbindung. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 1,975 Thle. der Säure (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 1086).

Acetyl-α,β-Dibromtropasäureäthylester $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = C_2H_3O.O.CHBr.CBr(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Oxymethylenphenylessigesteracetat (S. 955), gelöst in CS_2, und 2 At-Gew. Brom unter Kühlung (W. WISLICENUS, *A.* **291**, 191). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

15) ** 2-Aethylol(2¹)-Benzoësäure(1)* $(CO_2H)^1C_6H_4[CH(OH).CH_3]^2$ (*S. 1579—1580*).

***Anhydrid, α-Methylphtalid** $C_9H_8O_2 = C_6H_4<{CH(CH_3) \atop CO}>O$ (*S. 1579, Z. 25 v. u.*). *Darst.* Man löst 80 g rohe Phtalylessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 1872) in 1 Mol.-Gew. Natronlauge und kocht die filtrirte und mit Salzsäure angesäuerte Lösung. Dann versetzt man die mit Alkali übersättigte und auf 1 L. verdünnte Lösung allmählich mit 0,5 kg Natriumamalgam von 8%, lässt 2 Tage stehen, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus (GIEBE, *B.* **29**, 2533). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und gelbem Phosphor auf 137° entsteht o-Aethylbenzoësäure (S. 838). Beim Erhitzen mit Brom entsteht wenig einer Verbindung vom Schmelzp.: 114° (G., *B.* **29**, 2540). Mit Cl-Gas entsteht bei 200° Tetrachlormethylphtalid (vgl. unten). Verbindet sich nicht mit KCN.

α,N-Dimethylphtalimidin $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4<{CH(CH_3) \atop CO}>N.CH_3$. *B.* Bei der Destillation von Methylphtalimidinessigsäure (s. u.) oder von Phtalmethimidinessigsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1952) (GABRIEL, GIEBE, *B.* **29**, 2523). — Bläuliches Oel. — $(C_{10}H_{11}O_2N)_2.HCl.AuCl_3$. Blättchen. Schmelzp.: 163°.

Methylphtalimidinessigsäure $C_{11}H_{11}O_3N + H_2O = C_6H_4<{CH.CH_3 \atop CO}>N.CH_2.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Schütteln unter Kühlung von 5 g Methylenphtalimidylessigsäure (S. 959), gelöst in Wasser + Natronlauge, mit 30 g Natriumamalgam von 2½% (G., G., *B.* **29**, 2522). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 124° (rasch erhitzt); 162—162,5° (wasserfrei). Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und α,N-Dimethylphtalimidin. (s. o.) Destillirt im Vacuum fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr wenig in Aether, unlöslich in Benzol. — $Ag.C_{11}H_{10}O_3N$. Nadeln.

Tetrachlormethylphtalid $C_6H_4<{CCl.CCl_3 \atop CO}>O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1648 und Spl. Bd. II, S. 960.*

Tibrommethylphtalid $C_6H_4<{CBr.CHBr_2 \atop CO}>O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1649, Z. 26 v. o.*

α-Methyl-5-Nitrophtalid $C_9H_7O_4N = NO_2.C_6H_3<{CH.CH_3 \atop CO}>O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 8 ccm conc. Schwefelsäure zur Lösung von 2 g α-Methylphtalid in 8 ccm rauchender Salpetersäure (GIEBE, *B.* **29**, 2542). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol. Bei der Reduction mit JH + Phosphor entsteht 4-Amino-1-Aethylbenzoësäure(2) (S. 838).

α-Methyl-5-Aminophtalid $C_9H_9O_2N = NH_2.C_6H_3<{CH.CH_3 \atop CO}>O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von α-Methyl-5-Nitrophtalid (s. o.) in ein erwärmtes Gemisch aus Zinn + Salzsäure (G., *B.* **29**, 2542). — Nadeln. Schmelzp.: 126—127°. — Hydrochlorid. Schwer löslich.

S. 1580, Z. 26 v. u. statt: „Methylphenäthylsäure(4)" lies: „Methylphenäthylolsäure(4)".

C. *Säuren von unbekannter Constitution (*S. 1580—1581*).

20) ** Usnetinsäure, Stereocaulsäure* (*S. 1581*). Zusammensetzung: $C_{24}H_{28}O_8$ (?) (HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 459). *V.* In Stereocaulon alpinum Laurer (ZOPF, *A.* **288**, 56; H., *J. pr.* [2] **62**, 445). In Lepra cholerina Acharius (Z.). In Stereocaulon pileatum Ach. und Parmelia omphalodes (L.) (neben Atranorsäure, Hptw. Bd. II, S. 2083 u. Spl. dazu) (Z., *A.* **306**, 300, 314). In Parmelia saxatilis var. sulcata, P. aleurites und Lecanora badia (Z., *A.* **295**, 271, 297). In Parmelia saxatilis var. panniformis neben Protocetrarsäure

(Spl. zu Bd. II, S. 2109), von der sie durch lauwarmes Aceton getrennt wird (H., *J. pr.* [2] **62**, 459). Nicht in allen Usneaarten vorhanden (H.). — Nadeln aus verdünntem Aceton. Schmelzp.: 192° (H.); 193—195° (Z., *A.* **295**, 228). Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, ziemlich leicht löslich in siedendem Chloroform, sehr leicht in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in Kalilauge und Ammoniak. Färbt in alkoholischer Lösung Lackmus roth, wird aus alkalischer Lösung durch CO_2 nicht, wohl aber durch Essigsäure gefällt. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung vom Schmelzp.: 186—187°. Spaltet beim Kochen der alkalischen Lösung Orcin (S. 581) ab (Z., *A.* **295**, 228). Siedendes Barytwasser spaltet in CO_2 und Usnetol $C_{23}H_{28}O_7$ (s. u.) (H.).

Usnetol $C_{23}H_{28}O_7$. *B.* Aus Usnetinsäure durch siedendes Barytwasser (H., *J. pr.* [2] **62**, 461). — Farblose Nadeln aus der Lösung in Kaliumbicarbonat durch Salzsäure. Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Reagirt neutral. Färbt sich mit Chlorkalk blauviolett.

4. *Säuren $C_{10}H_{12}O_3$ (*S. 1581—1588*).

A. *Phenolsäuren (*S. 1581—1583*). 6) ***1-Methoäthylphenol(3)-Carbonsäure(4), Isooxycuminsäure*** $[(CH_3)_2CH]^1C_6H_3(OH)^3(CO_2H)^4$ (*S. 1582*). *B.* Durch Erhitzen von Carvacroxylessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 767) mit Alkali auf 250—260° (LEDERER, D.R.P. 80747; *Frdl.* **IV**, 151). Bei 8-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Carvacrol (S. 458) mit 5 Thln. Aetzkali auf 200° (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 982).

8) *Der Artikel über **4-Methoäthylphenol(3)-Methylsäure(1)** S. 1582, Z. 4—1 v. u. ist zu streichen.*

11a) ***β-o-Oxyphenylnormalbuttersäure*** $HO.C_6H_4.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. **4-Dimethylamino-β-Methylcumarindibromid** $C_{12}H_{13}O_2NBr_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CBr(CH_3).CHBr\\O\text{———}CO\end{smallmatrix}$.
B. Aus 4-Dimethylamino-β-Methylcumarin (S. 964) und Brom in kaltem Chloroform (v. PECHMANN, SCHAAL, *B.* **32**, 3693). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 210° unter Zersetzung. Wird von Wasser oder verdünntem Alkohol in 4-Dimethylamino-α-Brom-β-Methylcumarin (S. 964) übergeführt.

11b) ***β-m-Oxyphenylisobuttersäure*** $OH.C_6H_4.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Thl. α-Methyl-β-m-Oxyphenylacrylsäure (S. 969) mit 45 Thln. Wasser und 40 Thln. Natriumamalgam von 4% auf 100° (WERNER, *B.* **28**, 2000). — Spiesse aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 63°. Unlöslich in Ligroïn.

11c) ***1,4-Dimethyl-2-Aethylsäurephenol(5), p-Oxy-p-Xylylessigsäure*** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_2(OH)^5(CH_2.CO_2H)^2$. **3,6-Dibromderivat, Dibrom-p-Oxy-p-Xylylessigsäure** $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = (CH_3)_2^{1,4}C_6Br_2^{3,6}(OH)^5(CH_2.CO_2H)^2$. *B.* Beim Kochen des Nitrils (s. u.) mit 30%iger Natronlauge (AUWERS, SCHUMANN, *B.* **34**, 4282). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 216—218°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Nitril, Dibrom-p-Oxypseudocumylcyanid $C_{10}H_9ONBr_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(OH).CH_2.CN$. *B.* Durch Verseifen der Acetylverbindung (s. u.) mit alkoholischem Alkali (A., S., *B.* **34**, 4282). — Nädelchen. Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, schwer in Ligroïn. Wird von Sodalösung in der Kälte, von Ammoniak in der Wärme gelöst. In kaltem, wässerigen Alkali ist die Verbindung ohne Veränderung löslich, beim Erwärmen erfolgt Verseifung zu Dibrom-p-Oxy-p-Xylylessigsäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung (s. u.).

Acetylverbindung des Nitrils $C_{12}H_{11}O_2NBr_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O.CO.CH_3).CH_2.CN$. *B.* Aus dem Acetat des 2^1,3,6-Tribrompseudocumenols (S. 451) und Cyankalium in Alkohol (A., S., *B.* **34**, 4281). — Blättchen. Schmelzp.: 159—161°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn.

Acetylirter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-Oxypseudocumylcyanids $C_{21}H_{19}O_3NBr_4$ = [Formel: zwei Ringe, Br, CH_3, CH_3, Br; verbunden durch CH_2———O; Substituenten $O.C_2H_3O$ und $CH_2.CN$]. *B.* Aus dem Acetat des 2^1,3,6-Tribrompseudocumenols (S. 451) und Dibrom-p-Oxypseudocumylcyanid (s. o.) in heisser, alkoholischer Lösung (A., S., *B.* **34**, 4281). Entsteht als Nebenproduct bei der Einwirkung von Cyankalium auf das Acetat des 2^1,3,6-Tribrompseudocumenols (A., S.). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 242—243°. Ziemlich löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol und Ligroïn. Wird beim Erwärmen mit alkoholischem Kali gespalten; bei Anwendung conc. Alkalilösung entsteht Dibrom-p-Oxy-p-Xylylessigsäure (s. o.) und das Stilbenderivat $[HO.C_6(CH_3)_2Br_2.CH:]_2$ (S. 606, Z. 15 v. u.).

B. *Alkoholsäuren (*S. 1583—1588*). 12) **γ-Phenyl-γ-Oxynormalbuttersäure** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1583*). *B.* Das Anhydrid entsteht beim Kochen von 10 g Phenylparaconsäure mit 200 ccm Schwefelsäure von 39% (1 Vol. + 3 Vol. Wasser) (LESSER, *A.* **288**, 193), oder beim Kochen von Phenylitaconsäure mit verdünnter Schwefelsäure (FITTIG, LEONI, *A.* **256**, 74). Aus β-Benzoylpropionsäure (S. 965) und Natriumamalgam (F., L.; F., GINSBERG, *A.* **299**, 14, 15).

*Anhydrid, Phenylbutyrolacton $C_{10}H_{10}O_2$ = $C_6H_5.CH.CH_2.CH_2$ / O——CO (*S. 1583*). *B.* Siehe oben. — Schmelzp.: 38° (F., G., *A.* **299**, 14). Beim Erwärmen mit Natriumäthylat entsteht Diphenyldibutolacton $C_{20}H_{18}O_3$; beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor Phenylbuttersäure. Bei der Reduction mit Zinn + Salzsäure, wie auch beim Erwärmen mit Zink + Essigsäure entsteht nur wenig Phenylbuttersäure (SHIELDS, *A.* **288**, 206).

*S. 1584, Z. 1 v. o. statt: „A. **183**" lies: „A. **283**".*

14) **γ-Phenyl-α-Oxynormalbuttersäure** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1584*). *B.* Aus Benzylbrenztraubensäure (S. 969) mittels Natriumamalgams (FITTIG, PETKOW, *A.* **299**, 32). — Blätter aus viel Aether mittels etwas Ligroïn. Schmelzp.: 104,5—105°. Leicht löslich in Aether, schwer in Benzol und CS_2, unlöslich in Ligroïn. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$. Weisser, lichtempfindlicher Niederschlag. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

*γ-Phenyl-γ-Brom-α-Oxybuttersäure (VON BIEDERMANN) $C_{10}H_{11}O_3Br = C_6H_5.CHBr.CH_2.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1584*). Vgl. dazu FITTIG, *A.* **299**, 4.

γ-Phenyl-β,γ-Dibrom-α-Oxybuttersäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus der γ-Phenyl-α-Oxycrotonsäure (S. 963) und Brom (F., PETKOW, *A.* **299**, 26). — Prismen aus warmem Chloroform. Schmilzt bei 155° unter Gasentwickelung zu rothvioletter Flüssigkeit. Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, Benzol und CS_2, leicht in warmem Chloroform. Sehr unbeständig gegen Wasser. Geht schon durch Auflösen in warmem Wasser in Phenylbromoxybutyrolacton (Hptw. Bd. II, S. 1766, Z. 8 v. u.) über.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH(O.CO.CH_3).CO_2H$. Weisses Pulver (aus Eisessig). Schmelzp.: ca. 207° (unter Zersetzung) (THIELE, MAYR, *A.* **306**, 192).

Acetylderivat des Nitrils $C_{12}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH(O.CO.CH_3).CN$. *B.* Aus γ-Phenyl-β,γ-Dibrom-α-Oxybutyronitril (Hptw. Bd. II, S. 1584, Z. 14 v. o.) und Acetanhydrid bei Gegenwart geringer Mengen H_2SO_4 (T., SULZBERGER, *A.* **319**, 210). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166—167°. Unlöslich in Ligroïn und Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Chloroform, Benzol, Alkohol und Eisessig.

15) **α-Methyl-β-Phenyl-β-Oxypropionsäure, α-Methyl-β-Phenyläthylenmilchsäure** $C_6H_5.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 1584*). *Darst.* Der Ester entsteht durch Einwirkung von 50 g α-Monobrompropionsäureester und 31 g Benzaldehyd auf granulirtes Zink und Zersetzung des Reactionsproducts mit Alkohol oder Wasser (DAIN, *Ж.* **28**, 597; **29**, 597; *C.* **1898** I, 668). — K = 0,00347 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 176). Durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht α-Methylzimmtsäure (D., *Ж.* **29**, 607; *C.* **1898** I, 674). — $Na.C_{10}H_{11}O_3 + 2H_2O$. Leicht löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser (D.) — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser (D.). — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser (D.). — Kupfersalz. Leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Wasser (D.). — *$Ag.\bar{A}$. Löslich in heissem, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (D.).

Aethylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_{10}H_{11}O_3.C_2H_5$. Gelbes Oel (D.). — Verbindung $C_{12}H_{15}O_3BrZn = C_6H_5.CH(O.ZnBr).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn (D., *Ж.* **28**, 597). Mit Wasser entsteht α-Methyl-β-Phenyläthylenmilchsäureester.

20) **o-Oxyisopropyl-Benzoësäure, Dimethylphenylcarbinol-o-Carbonsäure** $[(CH_3)_2C(OH)]^2C_6H_4(CO_2H)^1$ (*S. 1585*). *Anhydrid, Dimethylphtalid $C_{10}H_{10}O_2$ = $C_6H_4 \lt\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\CO\end{smallmatrix}\gt O$ (*S. 1585*). *B.* Aus Phtalylchlorid und Zinkmethyl (OSSIPOW, RIASANTZEW, *Bl.* [3] **1**, 167). — Tafeln. Schmelzp.: 68°. Kp: 240°.

24) **β-Methyl-β-Phenyl-β-Oxypropionsäure, β-Methyl-β-Phenyläthylenmilchsäure** $(C_6H_5)(CH_3)C(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des Allylmethylphenylcarbinols mit einer 4%igen Lösung von $KMnO_4$ (auf 1 Mol.-Gew. Carbinol: 4 At.-Gew. Sauerstoff) (ARBUSOW, *Ж.* **33**, 44; *C.* **1901** I, 998). — Nädelchen. Schmelzp.: 50—53°. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Feinkrystallinisches Pulver. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kryställchen. — $Ag.\bar{A}$. Warzenförmige Aggregate.

25) ***2-Propylol(2¹)-Benzoësäure(1), Aethylphenylcarbinol-o-Carbonsäure*** $(CO_2H)^1C_6H_4[CH(OH).CH_2.CH_3]^2$. **Anhydrid, α-Aethylphtalid** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH.C_2H_5}_{CO}\rangle O$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von o-propiophenoncarbonsaurem Natrium (S. 968) und Ausfällen der Lösung mit Säure (GOTTLIEB, *B.* **32**, 960). — Gelbliche Krystallmasse, die bei ca. 12° zu einem schwer beweglichen Oel schmilzt, das bei 291° siedet. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor o-Propylbenzoësäure.

5(?)-Nitroäthylphtalid $C_{10}H_9O_4N = NO_2.C_6H_3\langle{}^{CH(C_2H_5)}_{CO}\rangle O$. *B.* Durch Zufügen von conc. Schwefelsäure zu einer Lösung von Aethylphtalid in rauchender Salpetersäure und kurzes Erwärmen der Mischung (GOTTLIEB, *B.* **32**, 961). — Gelbliche Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 63—64° unter schwachem Schäumen. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Ligroïn.

26) ***2-Propylol(2²)-Benzoësäure(1), Methylbenzylcarbinol-o-Carbonsäure*** $(CO_2H)^1C_6H_4[CH_2.CH(OH).CH_3]^2$. **3-Methylisocumarindibromid** $C_{10}H_8O_2Br_2 = C_6H_4\langle{}^{CHBr.CBr.CH_3}_{CO\quad O}$. *B.* Aus 3-Methylisocumarin (S. 965) und Brom in $CHCl_3$ (GOTTLIEB, *B.* **32**, 967). — Prismatische Säulen aus Ligroïn. Schmelzp.: 64—66° unter Schäumen. Löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Zersetzt sich bei längerem Liegen an der Luft.

5. *Säuren $C_{11}H_{14}O_3$ (*S. 1588—1592*).

A. *Phenolsäuren (*S. 1588—1590*). 4) ****o-Thymotinsäure, 1-Methyl-4-Methoäthylphenol(3)-Carbonsäure(2)*** $HO.C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2].CO_2H$ (*S. 1589*). **6-Nitrothymotinsäure** $C_{11}H_{13}O_5N = HO.C_6H(NO_2)(CH_3)[CH(CH_3)_2].CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 3,75 g conc. Salpetersäure + 20 g Eisessig in die Lösung von 5 g Thymotinsäure in 20 g Eisessig (V. MEYER, *B.* **28**, 2795). Man giesst nach 2 Stunden auf Eis. — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 173—175°. — Ag.Ā. Niederschlag.

5) ****p-Thymotinsäure, 1-Methyl-4-Methoäthylphenol(5)-Carbonsäure(2)*** $HO.C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2].CO_2H$ (*S. 1589*). **Thioanilid der Methyläthersäure** $C_{18}H_{21}ONS = (CH_3O)(C_3H_7)(CH_3)C_6H_2.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Thymolmethyläther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 581). — Gelbe, prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 132—133°.

Thioanilid der Aethyläthersäure $C_{19}H_{23}ONS = (C_2H_5O)(C_3H_7)(CH_3)C_6H_2.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Thymoläthyläther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 581). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 147—148°.

9) ***1-Methyl-4-Methoäthylphenol(6)-Carbonsäure(3)*** $(HO)^6C_6H_2(CH_3)^1[CH(CH_3)_2]^4(CO_2H)^3$. **Methyläthersäure** $C_{12}H_{16}O_3 = (C_3H_7)(CH_3)(CH_3O)C_6H_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ in verdünnter Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1120). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 154—155°.

Aethyläthersäure $C_{13}H_{18}O_3 = (C_3H_7)(CH_3)(C_2H_5O)C_6H_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ und verdünnter Schwefelsäure (G., *B.* **32**, 1121). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 133°.

Amid der Methyläthersäure $C_{12}H_{17}O_2N = (C_3H_7)(CH_3)(CH_3.O)C_6H_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Carvacrolmethyläther, Harnstoffchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (G., *B.* **32**, 1120). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 163—164°.

Amid der Aethyläthersäure $C_{13}H_{19}O_2N = (C_3H_7)(CH_3)(C_2H_5O)C_6H_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Carvacroläthyläther, Harnstoffchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (G., *B.* **32**, 1120). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 133—134°.

10) ***1,4-Dimethyl-5-Oxyphenylpropionsäure(2), p-Oxypseudocumylessigsäure*** $(HO)^5C_6H_2(CH_3)_2^{1,4}(CH_2.CH_2.CO_2H)^2$. **3,6-Dibromderivat, Dibrom-p-Oxypseudocumylessigsäure** $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = HO.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dibrom-p-oxypseudocumylmalonsäure auf 175° (STEPHANI, *B.* **34**, 4290). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, sehr wenig in Ligroïn.

B. *Alkoholsäuren (*S. 1590—1592*). 12) ****α-Aethyl-β-Phenyl-β-Oxypropionsäure, α-Aethyl-β-Phenyläthylenmilchsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 1590*). *B.* Der Aethylester entsteht bei allmählichem Zugeben (in einer CO_2-Atmosphäre unter Kühlung) eines Gemisches von 40 g α-Brombuttersäureester und 40 g Benzaldehyd auf

Zink (ANDRES, Ж. 28, 284). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 111,5—112,5°. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 1,86 Thle. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2, schwer in kaltem Benzol. Elektrische Leitfähigkeit K = 0,00308 (SZYSZKOWSKI, Ж. 28, 668; *Ph. Ch.* 22, 176). Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in CO_2, H_2O und Butenylbenzol. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 80% entsteht α-Aethyl-β-Phenylpropionsäure. — K.Ā. Mikroskopische Nadeln aus verdünntem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6-8H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. — Ag.Ā. Kleine Krystalle.

13) ***α-Benzyl-β-Oxybuttersäure*** $CH_3.CH(OH).CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1591*). Kleine Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 152—153°.

15) ***α,α-Dimethyl-β-Phenyl-β-Oxypropionsäure, Phenyloxypivalinsäure*** $C_6H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$ (*S. 1591*). *B.* Der Aethylester entsteht neben Isopropylphenylketon, Isopropylphenylcarbinol und Isobutenylbenzol beim Zugeben (unter Kühlung) eines Gemisches aus 23 g Bromisobuttersäureester und 15 g Benzaldehyd zu Zink, in einer CO_2-Atmosphäre; man lässt 3 Tage stehen, erwärmt dann gelinde auf dem Wasserbade und versetzt mit Wasser (DAIN, Ж. 28, 159). Die Säure entsteht bei der Oxydation der durch Condensation von Benzaldehyd mit Isobutyraldehyd entstehenden Verbindung $C_{15}H_{22}O_3$ (in Pyridin gelöst) mit $KMnO_4$ (STRITAR, *M.* 20, 627). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 137°. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 2,19 Thle. Elektrisches Leitvermögen K = 0,00453 (SZYSZKOWSKI, Ж. 28, 667; *Ph. Ch.* 22, 176). Zerfällt bei 200° in CO_2, H_2O, Isobutenylbenzol, Benzaldehyd, Isobuttersäure u. a. Auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° wird Butenylbenzol gebildet. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Benzaldehyd und α-Oxyisobuttersäure (DAIN, Ж. 29, 656; *C.* 1898 I, 889). — Salze (D., Ж. 28, 169). — $Na.\bar{A} + 3,5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā. Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — *$Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schüppchen. — *$Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 5,65 g, 100 Thle. Alkohol von 98% 8,36 Thle. wasserfreien Salzes (D.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (STRITAR). — Ag.Ā. Nadeln.

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_{11}H_{13}O_3.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 39°. Kp_{120}: 219° bis 221° (D.). — Verbindung $C_{13}H_{17}O_3BrZn = C_6H_5.CH(O.ZnBr)\,C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 8-monatlichem Stehen (anfangs unter Kühlung) in einer CO_2-Atmosphäre von 1 Mol.-Gew. Bromisobuttersäureester, 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und etwas weniger als 1 Atom-Gew. Zink (DAIN, Ж. 28, 595). Gelbliches Krystallpulver. Unlöslich in Aether, Benzol, CS_2. Zerfällt mit Wasser in Phenyloxypivalinsäureäthylester, $Zn(OH)_2$ und $ZnBr_2$.

17) ***1,3,5-Trimethyl-2-Aethylolsäurebenzol, Mesitylglykolsäure*** $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2[CH(OH).CO_2H]^2$ (*S. 1592*). *B.* Aus Mesitylmethylketon durch $KMnO_4$ bei 0° neben Mesitylglyoxylsäure (V. MEYER, SOHN, *B.* 29, 846; V. M., MOLZ, *B.* 30, 1274; VAN SCHERPENZEEL, *R.* 19, 378). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 148° (M., M.); 152° (v. SCH.). Giebt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure eine intensiv fuchsinrothe Lösung. Liefert bei der trockenen Desillation, neben etwas Mesitylencarbonsäure, hauptsächlich Mesitylessigsäure.

19) ***2-Butylol(2¹)-Benzoësäure(1), Propylphenylcarbinol-o-Carbonsäure*** $(CO_2H)^1C_6H_4[CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3]^2$. Anhydrid, α-Propylphtalid $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.C_3H_7\\ \end{matrix}\right\rangle O$ mit CO (d. h. $C_6H_4<^{CH.C_3H_7}_{CO}>O$). *B.* Durch Einwirkung von normalem Propyljodid auf ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur (GUCCI, *R. A. L.* [5] 7 I, 215). — Oel. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Kp_{220}: 243—247°. Kp_{735}: 293—297° unter Zersetzung. Zerfällt bei der Aetznatronschmelze in Benzoësäure und Butyraldehyd, welcher zu Buttersäure oxydirt wird. Riecht nach Sellerieöl.

α-Propylphtalimidin $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4<^{CH(C_3H_7)}_{CO}>NH$. *B.* 1-stdg. Stehen von 0,9 g 1-Propylphtalazon (S. 974), gelöst in 20 ccm Salzsäure (D: 1,19) mit Zink (BROMBERG, *B.* 29, 1437). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 135—136°.

20) ***Isopropylphenylcarbinol-o-Carbonsäure*** $(CO_2H)^1C_6H_4[CH(OH).CH(CH_3)_2]^2$. Anhydrid, α-Isopropylphtalid $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4<^{CH.CH(CH_3)_2}_{CO}>O$. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid, Isopropyljodid und Zinkstaub neben Phtalsäurediisopropylester (GUCCI, *G.* 28 II, 504). Durch Reduction von o-Isobutyrylbenzoësäure (S. 973) mit Natriumamalgam (G.). — Kp_{160}: 225—229°. Besitzt sellerieähnlichen Geruch (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 30, 1424).

6. *Säuren $C_{12}H_{16}O_3$ (*S. 1592—1594*).

S. 1593, Z. 1 v. o. statt: „Phenbutylol(1³)-Methylsäure(1²)" lies: „Phenbutylol(1³)-Aethylsäure(1²)".

3) ***Diäthylphenylcarbinol-o-Carbonsäure*** $(HO_2C)^1C_6H_4[C(OH)(C_2H_5)_2]^2$ (*S. 1593*).

*Anhydrid, Diäthylphtalid $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5)_2}_{CO}\rangle O$ (*S. 1593, Z. 14 v. o.*). *B.* Aus Phtalsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1794), Zinkstaub und Aethyljodid durch 36-stdg. Kochen (GUCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 296). — Gelbliches Oel. Kp_{210}: 209—216°. Wird durch NaOH bei über 150° in Diäthylketon (Spl. Bd. I, S. 509) und Benzoësäure gespalten.

S. 1594, Z. 7 v. u. statt: „1,2,5,6-Tetramethylphenäthylolsäure(3)" lies: „1,2,4,5-Tetramethylphenäthylolsäure(3)".

10) ***α-Isopropyl-β-Phenyl-β-Oxypropionsäure, α-Isopropyl-β-Phenyläthylenmilchsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Ein Gemisch von 51 g Benzaldehyd und 105 g α-Bromisovaleriansäureester (Hptw. Bd. I, S. 485) wird unter Kühlen auf granulirtes Zink tropfen gelassen; nach 4-tägigem Stehen wird mit Schwefelsäure versetzt und der Ester mit Barytwasser verseift (DAIN, *Ж.* **29**, 659; *C.* **1898** I, 884). — Nadeln aus Ligroïn-Benzol. Schmelzp.: 106—107°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, löslich in Wasser, sehr wenig in Benzol. Flüchtig mit Wasserdämpfen. K = 0,00570 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 177). Bei der Destillation geht ein geringer Theil der Säure unzersetzt über (201—210°); die Hauptmenge wird in CO_2, H_2O und s-Isopropyl-Phenyläthylen (S. 88) zersetzt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen neben letzterem Benzoësäure (aus Benzaldehyd) und Isovaleriansäure (Spl. Bd. I, S. 153). — Salze. $Na.C_{12}H_{15}O_3 + 4H_2O$. Warzen. — Kaliumsalz. Hygroskopisch. — $Ca.\bar{A}_2$. Weisse Krystalle. — Baryumsalz. Hygroskopisch. — $Ag.\bar{A}$. Weiss. Amorph.

Bromzinkderivat des Diäthylesters $C_{14}H_{19}O_3BrZn = C_6H_5.CH(O.ZnBr).CH[CH(CH_3)_2].CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei einwöchentlichem Stehen, in einer CO_2-Atmosphäre unter Kühlung, von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. α-Bromisovaleriansäureester (Hptw. Bd. I, S. 485) mit reinem Zink (DAIN, *Ж.* **28**, 597). — Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn.

11) ***3-Phenylhexanol(5)-Säure(1), β-Phenyl-δ-Oxycapronsäure*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. — $Na.C_{12}H_{15}O_3$. — $Ag.\bar{A}$. Weisser Niederschlag (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 330).

Anhydrid, β-Phenyl-δ-Caprolacton $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH\langle{}^{CH_2.CO}_{CH_2.CH.CH_3}\rangle O$. *B.* Aus β-Phenyl-γ-Acetbuttersäure (12 g in 250 ccm Wasser) (S. 974) durch Reduction mit Natriumamalgam (5%ig, 400 g) (V., K., *A.* **294**, 329). — Kp_{20}: 190—192°. Leicht löslich in Alkohol, reichlich in heissem Wasser.

12) ***2-Pentylol(2¹)-Benzoësäure(1), Butylphenylcarbinol-o-Carbonsäure*** $(HO_2C)^1C_6H_4[CH(OH).C_4H_9]^2$. *B.* Durch Oxydation von Sedanolsäure (S. 883) mit alkalischer Permanganatlösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 1429). — Blättchen. Schmelzp.: 71—72°. Geht leicht in ihr Anhydrid (s. u.) über. Wird durch heisse Permanganatlösung zu Phenylglyoxylcarbonsäure und Phtalsäure oxydirt. — $Ag.C_{12}H_{15}O_3$.

Anhydrid, Butylphtalid $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH.C_4H_9}_{CO}\rangle O$. *B.* Aus der Säure durch spontane Wasserabspaltung (C., S., *B.* **30**, 1430). — Oel. Kp_{15}: 177—178°. Zeigt Selleriegeruch.

13) ***Methylpseudobutylphenolcarbonsäure*** $(CH_3)(CH_3)_3C]C_6H_2(OH).CO_2H$. **Nitril der Methyläthersäure** $C_{13}H_{17}ON = C_6H_2(CH_3)(O.CH_3)(C_4H_9)CN$. *B.* Aus Pseudobutyl-m-Kresolmethyläther (S. 467) durch folgeweises Nitriren in Eisessig, Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure und Ersatz von NH_2 gegen CN (Fabr. de THANN & MULHOUSE, D.R.P. 84336; *Frdl.* IV, 1297). — Gelblichweisse Nadeln. Schmelzp.: 117°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt bei Behandlung mit Salpeterschwefelsäure ein Dinitroderivat, welches Moschusgeruch besitzt.

7. *Säuren $C_{13}H_{18}O_3$ (*S. 1594*).

S. 1594, Z. 27 v. o. statt: „27" lies: „127".

2) ***α-Methyl-β-p-Isopropylphenyl-β-Oxypropionsäure*** $C_3H_7.C_6H_4.CH(OH).CH$

$(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von α-Brompropionsäureester und Zink auf p-Cuminaldehyd; das Reactionsproduct wird mit Wasser und Schwefelsäure zersetzt, mit Aether extrahirt und der erhaltene Ester der Oxysäure mit einer 15%igen Lösung von NaOH verseift (GRIGOROWITSCH, *Ж.* **32**, 325; *C.* **1900** II, 533). — Leimartige Masse, die allmählich in Krystalle vom Schmelzp.: 123° übergeht. Schwer löslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Methylisopropylphenylacrylsäure. — $Na.C_{13}H_{17}O_3 + 2^1/_2H_2O$. Schuppenförmige Kryställchen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

3) ***Methyl-Tertiärbutyl-Methylolbenzoësäure*** $(CH_3)(C_4H_9)C_6H_2(CH_2.OH).CO_2H$.

Anhydrid, Methyltertiärbutylphtalid $C_{13}H_{16}O_2 = (CH_3)(C_4H_9)C_6H_2<{CH_2 \atop CO}>O$. *B.* Durch Erhitzen von Methyltertiärbutylphenylglykolsäure-o-Carbonsäure auf 200° (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1347). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 85,5°. Kp: 275°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Riecht schwach nach Benzaldehyd. Bei der Einwirkung von 100%iger Salpetersäure entstehen zwei Mononitroproducte $C_{13}H_{15}O_4N$, von denen das in Alkohol leicht lösliche bei 154°, das in Alkohol schwerer lösliche bei 181° schmilzt.

7a. Säuren $C_{14}H_{20}O_3$.

1) ***αα-Dimethyl-β-p-Isopropylphenyl-β-Oxypropionsäure, p-Isopropylphenyloxypivalinsäure*** $C_3H_7.C_6H_4.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$.. *B.* Durch Einwirkung von α-Bromisobuttersäureester und Cuminol auf ein Zn-Cu-Paar bei 50° und Verseifen des erhaltenen Productes (SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* **31**, 250; *C.* **1899** I, 1204). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 106°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Mit H_2O-Dämpfen schwer flüchtig. Bei der Destillation mit 25%iger Schwefelsäure entsteht p-Isopropylisobutenylbenzol. — $Na.C_{14}H_{19}O_3 + 3H_2O$. Löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

2) ***Tertiäre Butylxylylglykolsäure*** $C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9).CH(OH).CO_2H$. *B.* Durch Reduction von tertiärer Butylxylylglyoxylsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1670) mit Zinkstaub und 50%iger Schwefelsäure (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1347). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 120°.

8. *Säuren $C_{15}H_{22}O_3$ (*S. 1594—1595*).

2) ****Alantolsäure, Alantsäure*** $HO.C_{14}H_{20}.CO_2H$ (*S. 1594—1595*).

S. 1594, Z. 20 v. u. statt: „B. 285" lies: „A. 285".

*Anhydrid, Alantolacton $C_{15}H_{20}O_2$ (*S. 1594—1595*). Beim Kochen mit KCN + Alkohol entsteht Hydroalantsäurecarbonsäurenitril (Spl. zu Bd. II, S. 1933).

3) ***Isoalantolsäure.*** *B.* Aus dem Lacton (s. u.) durch Kochen mit Natronlauge (SPRINZ, *B.* **34**, 778). — Geht beim Erhitzen in das Lacton über; ebenso wird aus heisser, wässeriger Lösung durch Salzsäure oder Salpetersäure das Lacton gefällt. — $Ca(C_{15}H_{21}O_3)_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Schmelzp.: 226—228°. — $Ag.\bar{A}$. Schmelzp.: 158° (unter Zersetzung).

Aethylester $C_{17}H_{26}O_3 = C_{15}H_{21}O_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Ag-Salz der Säure und Aethyljodid (SP., *B.* **34**, 778). — Rhomben aus Alkohol.

Isoalantolacton $C_{15}H_{20}O_2 = C_{14}H_{20}<{O \atop CO}$. *V.* In Inula Helenium, neben Alantolacton (s. o.) (SP., *B.* **34**, 775; vgl. KALLEN, *B.* **6**, 1506; *A.* **285**, 357 Anm.). — Prismen. Schmelzp.: 115° (SP.); 109—110° (K.). Leicht löslich in Benzol, Aether und absolutem Alkohol, schwer in 90%igem Alkohol und Ligroïn. Wird von Aetzlaugen bei längerem Kochen in Isoalantolsäure, von alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in Isoalantolsäureamid (s. u.) übergeführt. Natriumamalgam erzeugt Hydroisoalantolacton (S. 940). Durch Addition von HCl in ätherischer Lösung entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{20}O_2.HCl$, in alkoholischer Lösung eine Verbindung $C_{15}H_{20}O_2.2HCl$ (s. u.).

Monochlorhydrat $C_{15}H_{20}O_2.HCl$. *B.* Aus Isoalantolacton und HCl in Aether (SP., *B.* **34**, 780). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153°.

Dichlorhydrat $C_{15}H_{20}O_2.2HCl$. *B.* Aus Isoalantolacton und HCl in Alkohol (SP.). — Hellgelber Syrup.

Isoalantolsäureamid $C_{15}H_{23}O_2N = OH.C_{14}H_{20}.CO.NH_2$. *B.* Aus Isoalantolacton (s. o.) und alkoholischem Ammoniak (SP., *B.* **34**, 779). — Nadeln. Schmelzp.: 237—239°. Sehr wenig löslich in kaltem Aether und Alkohol. — Das Acetylderivat $C_{17}H_{25}O_3N$ schmilzt bei 212°.

Hydroisoalantolsäure $C_{15}H_{24}O_3$. *B.* Aus dem Lacton (s. u.) und Natronlauge (Sp., *B.* **34**, 779). — Schmelzp.: 122—123°.

Hydroisoalantolacton $C_{15}H_{22}O_2 = C_{14}H_{22}<{O \atop CO}$. *B.* Aus Isoalantolacton und Natriumamalgam (Sp., *B.* **34**, 779). — Schmelzp.: 166°.

Hydroisoalantolsäureamid $C_{15}H_{25}O_2N$. Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 176° (Sp., *B.* **34**, 780).

E. *Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ (*S. 1595—1674*).

Bildung und Darstellung von aromatischen α-Ketonsäuren. Die Condensationsproducte aus acylirten Aminosäuren und Aldehyden werden beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Säureamid und eine ungesättigte α-Hydroxysäure gespalten, die sich in die entsprechende α-Ketonsäure umlagert: $R.CH:C(CO_2H).NH.COR + HOH = R.CH:C(OH).CO_2H$ (bezw. $R.CH_2.CO.CO_2H$) $+ R.CO.NH_2$ (Erlenmeyer jun., *A.* **307**, 78).

Zur Darstellung von Arylglyoxylsäuren $R.CO.CO_2H$ versetzt man molekulare Mengen von einem aromatischen Kohlenwasserstoff und von Chloräthanalsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 235) mit dem 1½-fachen Gewicht des anzuwendenden $AlCl_3$ an Nitrobenzol, verdünnt das Gemenge mit CS_2 und giebt dann 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$ hinzu. Das Nitrobenzol dient nur zur Regulierung der Reaction, nach deren Beendigung man mit Wasser zersetzt, mit angesäuertem Wasser und mit Sodalösung wäscht, den CS_2 im Wasserbade abdestillirt und darauf im Vacuum fractionirt. Der so erhaltene Aethylester der Arylglyoxylsäure wird verseift, das Alkalisalz mit Salzsäure (nicht H_2SO_4) zersetzt, die Säure in Aether aufgenommen, der Verdampfungsrückstand 1—2 Stunden im Vacuum auf 100° erhitzt und die trockene Säure aus warmem CS_2 umkrystallisirt (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 363). — Oder man führt die aromatischen Methylketone $R.CO.CH_3$ durch Einwirkung von Brom in die Bromide $R.CO.CH_2Br$ über und verwandelt diese durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung in die entsprechenden Glyoxylsäuren (Verley, *Bl.* [3] **17**, 912).

Die Arylglyoxylsäuren sind energische, viel stärkere Säuren als die Säuren der Benzoësäurereihe; sie werden durch Essigsäure nicht verdrängt und können auf Grund dieser Eigenschaft von beigemengten Carbonsäuren getrennt werden.

o- und p-Nitroketonsäuren, aber nicht m-Nitroketonsäuren, entstehen bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemenge von Oxaläther (Spl. Bd. I, S. 279) und o- und p-Nitroderivaten der Homologen des Benzols: $C_6H_4(NO_2).CH_3 + C_2O_2(O.C_2H_5)_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$ (Reissert, *B.* **30**, 1032).

Verhalten. Arylglyoxylsäuren $R.CO.CO_2H$ zerfallen bei der Destillation in CO_2, CO und die zugehörigen Aldehyde und Säuren: $C_6H_5.CO.CO_2H = C_6H_5.CHO + CO_2 = C_6H_5.CO_2H + CO$. Beim Lösen in conc. Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade bilden sich quantitativ die entsprechenden Carbonsäuren $R.CO_2H$ unter Entwickelung von CO. Durch Einwirkung von PCl_3, $POCl_3$ und PCl_5 werden die entsprechenden Chloride nicht gewonnen (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 363). Beim Erhitzen mit Anilin entstehen die Anile der Aldehyde R.COH: $C_6H_5.CO.CO_2H + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH:N.C_6H_5 + CO_2 + H_2O$.

Diejenigen Homologen der β-Benzoylpropionsäure, welche die carboxylführende Seitenkette neben einem Alkyl enthalten, werden durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° gespalten (Muhr, *B.* **28**, 3217):

$$C_6H_3(CH_3)(CH_3)(CO.C_2H_4.CO_2H) + H_2O = C_6H_4(CH_3)(CH_3) + CO_2H.C_2H_4.CO_2H.$$

I. *Säuren $C_8H_6O_3$ (*S. 1597—1627*).

1) ****Benzoylameisensäure, Phenylglyoxylsäure*** $C_6H_5.CO.CO_2H$ (*S. 1597—1625*). *B.* Der Aethylester entsteht durch Eintröpfeln von 136 g Chloräthanalsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 235) in ein auf 45° erwärmtes Gemisch aus 140 g $AlCl_3$, 90 g Benzol und 200 g CS_2 (Bouveault, *Bl.* [3] **15**, 1017; vgl. {Roser, *B.* **14**, 940}. — Zerfällt beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin in CO_2 und Benzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 29). — Anilinsalz $C_6H_5.NH_2 + C_8H_6O_3$. Blättchen, erhalten durch Eintragen der Säure in eine ätherische

Anilinlösung (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 509). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol. Wird durch Holzgeist oder Alkohol schon in der Kälte, durch Chloroform und Benzol erst bei längerem Kochen in das Anil der Phenylglyoxylsäure (s. u.) übergeführt. Zerfällt, für sich erhitzt, in CO_2 und Benzylidenanilin. — o-Toluidinsalz $C_7H_7.NH_2 + C_8H_6O_3$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 85—90° (S.). Wird durch Methylalkohol nicht verändert. — p-Toluidinsalz $C_7H_7.NH_2 + C_8H_6O_3$. Nadeln aus Benzol (S.). Erweicht bei 110°, erstarrt dann und schmilzt bei 140° unter Zersetzung. 1 L. kaltes Wasser löst 33 g. Wird von Holzgeist in das Tolil $C_{15}H_{13}O_2N$ (s. u.) übergeführt. — 1,3,4-Xylidinsalz (vgl. S. 310) $C_8H_9.NH_2 + C_8H_6O_3$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt: 117—120° unter Zersetzung (S.). Wird durch Holzgeist nicht verändert. — β-Naphtylaminsalz $C_{10}H_7.NH_2 + C_8H_6O_3$. Krystallinisch. Erweicht gegen 115°, schmilzt gegen 140° unter Zersetzung. Geht durch Kochen mit Chloroform oder Benzol in das Naphtil $C_{18}H_{13}O_2N$ (S. 942) über (S.).

Die Ester werden erhalten durch 2-stdg. Kochen der Säure mit etwas über 1 Mol.-Gew. Alkohol und Fractioniren des Productes im Vacuum (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 529).

***Aethylester** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1597*). Kp_{30}: 156° (S.) Anilin erzeugt in der Kälte phenylglyoxylsaures Anilin (s. o.).

Phenylglyoxylmethoxybenzylamin $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5.CO.CO.NH.CH(O.CH_3).C_6H_5$. *B.* Bei 5 Minuten langem Einleiten (unter Kühlung) von Chlor in die Lösung von 2 g β,μ-Diphenyloxazol (Hptw. Bd. IV, S. 432—433) in Holzgeist (MINOVICI, *B.* **29**, 2105). Man giesst in Wasser. — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Ligroïn und Wasser.

Phenylglyoxyläthoxybenzylamin $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5.CO.CO.NH.CH(O.C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Analog der Methoxyverbindung (M.). — Nadeln. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und heissem Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Phenylglyoxylbenzamid $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_5.CO.NH.CO.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen der auf 40° erwärmten Lösung von 4 g CrO_3 in 6 ccm Eisessig zur Lösung von 1 g β,μ-Diphenyloxazol (Hptw. Bd. IV, S. 432—433) in 3 g Eisessig (E. FISCHER, *B.* **29**, 209). Beim Sättigen der Lösung von β,γ-Diphenyloxazol in 15 Thln. Aceton oder Alkohol mit Chlor (MINOVICI, *B.* **29**, 2105). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 142—143°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkalien.

Phenylglyoxyl-p-Methoxybenzamid $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5.CO.CO.NH.CO.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor unter Kühlung in die Lösung von β-Phenyl-μ-Methoxyphenyloxazol (Hptw. Bd. IV, S. 433) in Aceton (M., *B.* **29**, 2105). — Prismen. Schmelzpunkt: 150°.

Imid der Phenylglyoxylsäure $C_8H_7O_2N = C_6H_5.C(:NH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Phenylpyrazolon(5) (Hptw. Bd. IV, S. 905) mit der theoretischen Menge $KMnO_4$ (ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **52**, 36). — Schmelzp.: 59° unter Zersetzung. Schwer löslich. Liefert mit Phenylhydrazin Benzoylameisensäurephenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 694).

Anil der Phenylglyoxylsäure $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von phenylglyoxylsaurem Anilin für sich oder beim Behandeln dieses Salzes mit Holzgeist (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 517). — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei 151—152°, dabei in CO_2 und Benzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 29) zerfallend. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform und Benzol. Geht beim Kochen mit Wasser in phenylglyoxylsaures Anilin über.

Anil des Benzoylcyanids, Phenyl-μ-Cyanazomethinphenyl $C_{14}H_{10}N_2 = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CN$ (Niedrigschmelzende Modification). *B.* Durch Oxydation von Phenyl-Anilinoessigsäurenitril (S. 819—820) mit Permanganat in Acetonlösung (SACHS, *B.* **34**, 501). — Gelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 72°. Wird durch kalte Schwefelsäure nicht verändert, in der Wärme in Benzoylcyanid (S. 725) und Anilin gespalten.

Hochschmelzende Modification derselben (?) Verbindung $C_{14}H_{10}N_2 = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CN$ (?). *B.* Aus Nitrosobenzol (S. 44) und Benzylcyanid (S. 814) in Alkohol in Gegenwart von Soda (S., *B.* **34**, 499). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol (mit $^3/_4 H_2O$?). Schmelzp.: 135°. Löslich in Ligroïn schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch conc. Schwefelsäure in ein bei 141° schmelzendes Amid verwandelt.

o-Tolil des Benzoylcyanids $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5.C(:N.C_7H_7).CN$. *B.* Aus o-Nitrosotoluol (S. 45) und Benzylcyanid (S. 814) in Alkohol in Gegenwart von Soda (S., *B.* **34**, 500). Aus α-o-Toluidino-Phenylessigsäurenitril (S. 820) durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung (S.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 84—85°.

p-Tolil der Phenylglyoxylsäure $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5.C(:N.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von phenylglyoxylsaurem p-Toluidin (s. o.) mit Methylalkohol (SIMON). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 152—153° unter Zersetzung.

p-Tolil des Benzoylcyanids $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5.C(:N.C_7H_7).CN$. *B.* Aus p-Nitrosotoluol (S. 45—46) und Benzylcyanid (S. 814) in Alkohol in Gegenwart von Soda (SACHS, *B.* **34**, 500). — Gelbe Nadeln (mit $^1/_4 H_2O$?). Schmelzp. der wasserfreien Substanz: 96°.

β-Naphtil der Phenylglyoxylsäure $C_{18}H_{13}O_2N = C_6H_5.C(N.C_{10}H_7).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von phenylglyoxylsaurem β-Naphtylamin mit Methylalkohol (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 526). — Schmilzt bei 145°, dabei in CO_2 und $C_6H_5.CH:N.C_{10}H_7$ zerfallend.

Ketazin der Phenylglyoxylsäure $C_{16}H_{12}O_4N_2 + H_2O = (C_6H_5)(CO_2H)C:N.N:C(CO_2H)(C_6H_5) + H_2O$. Gelbe Nadeln. Etwas löslich in warmem Wasser. Verliert beim Erhitzen auf 150—180° Kohlensäure und geht in Benzalazin (Hptw. Bd. III, S. 38) über (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 367).

Phenylglyoxylsäureoxim** $C_8H_7O_3N = C_6H_5.C(:N.OH).CO_2H$ (*S. 1598—1599*). b) ****syn-Derivat $\begin{matrix} C_6H_5.C.CO_2H \\ \ddot{} \\ N.OH \end{matrix}$ (*S. 1599*). — Na.Ā. Elektrische Leitfähigkeit bei 0°: GERILOWSKI, HANTZSCH, *B.* **29**, 449.

***Nitril, Isonitrosobenzylcyanid, Benzoylcyanidoxim** $C_8H_6ON_2 = C_6H_5.C(:N.OH).CN$ (*S. 1599*). *B.* Durch Erwärmen von 4-Diäthylaminophenyl-μ-Cyanazomethinphenyl (Spl. zu Bd. IV, S. 595) in Alkohol mit Hydroxylaminchlorhydrat und wenig Wasser (SACHS, *B.* **33**, 963).

4-Chlorphenylglyoxylsäure $C_8H_5O_3Cl = C_6H_4Cl.CO.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Brommethyl-p-Chlorphenylketon (Spl. zu Bd. III, S. 121) (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 70). — Krystalle. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und CS_2.

Oxim des Nitrils, Isonitroso-p-Chlorbenzylcyanid $C_8H_5ON_2Cl = C_6H_4Cl.C(:N.OH).CN$. *B.* Aus p-Chlorbenzylcyanid (S. 816) und Amylnitrit fällt durch Natriumäthylat unter Erwärmung das Natriumsalz; dieses wird bei 0° in wässeriger Lösung durch Säuren zersetzt (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 193). — Nadeln. Schmelzp.: 110°. — Natriumsalz. Gelbes, krystallinisches, beständiges Pulver. — Kupfersalz. Grün, beständig. — Silbersalz. Sehr unbeständig.

Bromphenylglyoxylsäure** $C_8H_5O_3Br = C_6H_4Br.CO.CO_2H$ (*S. 1600*). b) ****p-Derivat (*S. 1600*). *B.* Durch Oxydation von Brommethyl-p-Bromphenylketon (Spl. zu Bd. III, S. 121) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 68). — Krystalle. Löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und CS_2.

p-Nitrobenzoylcyanid $C_8H_4O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.CN$. *B.* Aus p-Nitrobenzoylchlorid (S. 774) und Cyansilber (HAUSSKNECHT, *B.* **22**, 328). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 95°.

Anil $C_{14}H_9O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.C(:N.C_6H_5).CN$. *B.* Aus Nitrosobenzol (S. 44) und p-Nitrobenzylcyanid (S. 818) in Alkohol in Gegenwart von Soda (SACHS, *B.* **34**, 500). — Hellgelbe Rhomben. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Petroleumäther, schwer in kaltem Alkohol.

Aminobenzoylameisensäure, Aminophenylglyoxylsäure** $C_8H_7O_3N = NH_2.C_6H_4.CO.CO_2H$ (*S. 1601—1625*). a) ****o-Säure, Isatinsäure (*S. 1601—1624*). *B.* Durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Phtalonesoamidsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1960) in n-Natronlösung (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 1000). — Condensirt sich mit Aceton, Aethylmethylketon, Acetophenon, Desoxybenzoïn, Brenztraubensäure und Acetessigester zu Derivaten der Cinchoninsäure (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 283).

***Anhydrid, Isatin** $C_8H_5O_2N = C_6H_4<^{CO}_{N}>C(OH) = C_6H_4<^{CO}_{NH}>CO$ (vgl. HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **75**, 647) (*S. 1601—1603*). *B.* Durch Oxydation von Indoxyl (S. 944), Indoxylsäure (S. 862) u. s. w. in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 107719; *C.* **1900** I, 1112). Aus Isatin-α-Anilid (S. 943) durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren (GEIGY & Co., D.R.P. 113979; *C.* **1900** II, 929). Durch Erhitzen eines Gemenges von Phenylglycin (S. 225) und Alkalien über 200°, unter mässigem Zutritt von Luft (B. A.- u. S., D.R.P. 105102; *C.* **1900** I, 237). Beim Erhitzen von o-Nitrophenylbrenztraubensäure (S. 957) mit Natronlauge (REISSERT, *B.* **30**, 1038). Beim Kochen von 1-Oxyindolcarbonsäure(2) (Hptw. Bd. IV, S. 236) mit CrO_3 + Eisessig (R., *B.* 29, 657). — Schmelzp.: gegen 197—198° (R.). Absorptionsspectrum: HARTLEY, DOBBIE. Liefert mit o-Phenylendiamin in siedendem Wasser in Gegenwart von etwas Essigsäure ein Gemisch von Indophenazin (Hptw. Bd. IV, S. 1189) und o-Aminophenimesatin (Hptw. Bd. IV, S. 1187) (MARCHLEWSKI, *J. pr.* [2] **60**, 407). Ueber Einwirkung

von Aethoxy-o-Phenylendiamin und Aethyl-o-Toluylendiamin vgl.: M., RADCLIFFE, *B.* **32**, 1869

* **O-Methyläther** $C_9H_7O_2N = C_8H_4NO_2.CH_3$ (*S. 1603, Z. 8 v. o.*). Absorptionsspectrum: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **75**, 648.

* **N-Methylisatin, Methylpseudoisatin** $C_9H_7O_2N$ (*S. 1603*). Absorptionsspectrum: H., D., *Soc.* **75**, 647.

S. 1603, Z. 28 v. o. statt: „$C_9H_7NO.OH$" lies: „$C_9H_7NO:N.OH$".

* **N-Aethylisatinsäure** $C_{10}H_{11}O_3N = C_2H_5.NH.C_6H_4.CO.CO_2H$ (*S. 1603, Z. 20 v. u.*). *B.* Beim Behandeln von N-Aethyl-3,3-Dichloroxindol (S. 818) mit verdünnter Natronlauge (MICHAELIS, *B.* **30**, 2813). — $Na.C_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln.

* **N-Aethylisatin, Aethylpseudoisatin** $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5\left\langle\begin{matrix}N(C_2H_5)\\ \diagdown \\ CO.CO\end{matrix}\right.$ (*S. 1603—1604*). *B.* Aus 3,3-Dibrom- oder Dichlor-N-Aethyloxindol (S. 818, 819) durch mehrstündiges Kochen mit Wasser ({E. FISCHER, HESS, *B.* **17**, 566}; MICHAELIS, ROBISCH, *B.* **30**, 2813, 2815). Aus N-Aethyloxindol (S. 818) durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung (M., R.). — Geht beim Lösen in verdünnter Natronlauge in N-äthylisatinsaures Natrium (s. o.) über.

N-Propylisatinsäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_3H_7.NH.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-Propylisatin (s. u.) mit Barytwasser (M., *B.* **30**, 2816). — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbe Nädelchen.

N-Propylisatin $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}N(C_3H_7)\\CO\text{ —— }\end{matrix}>CO$. *B.* Analog dem Aethylderivat (s. o.) (M.). — Blutrothe Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 72°.

Phenylpseudoisatin *s. Hptw. Bd. IV, S. 236.*

* **N-Acetylisatin** $C_{10}H_7O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{ —— }\\N(CO.CH_3)\end{matrix}>CO$ (*S. 1604, Z. 16 v. o.*). *B.* Durch ½-stdg., gelindes Kochen von Isatin mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid (CAMPS, *Ar.* **237**, 687). — Durch Kochen mit Natronlauge entsteht 2-Oxychinolincarbonsäure(4) (Hptw. Bd. IV, S. 360). Mit salzsaurem o-Phenylendiamin entsteht Acetyl-Aminophenimesatin (Hptw. Bd. IV, S. 1187, Z. 1 v. u.).

* **Chlorisatin** $C_8H_4O_2NCl$ (*S. 1605—1606*). a) * ***m-Chlorderivat*** (*S. 1605*). Beim Kochen mit o-Phenylendiamin und verdünnter Essigsäure entsteht m-Chlorisatohydrophenazin (Hptw. Bd. IV, S. 1189).

S. 1605, Z. 17 v. u. statt: „J. pr. [2] 19" lies: „J. pr. 19".

N-Methylchlorisatin $C_6H_3Cl<\begin{matrix}CO\\N(CH_3)\end{matrix}>CO$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1277, Z. 8 v. u.*

S. 1606, Z. 8 v. u. statt: „$C_{20}H_{16}Br_2O_4$" lies: „$C_{20}H_{16}N_2Br_2O_4$".
S. 1607, Z. 26 v. u. statt: „547" lies: „546".

***Ammoniakderivat des Isatins** (*S. 1608—1610*).

N-substituirte Imesatine *s. Hptw. Bd. IV, S. 1187, Z. 8 v. u.*

Isatin-α-Anilid $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N\\CO\end{matrix}>C.NH.C_6H_5$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C:N.C_6H_5$. *B.* Man trägt Diphenylisonitrosoäthanamidin (S. 160) in 40—50° warme, conc. Schwefelsäure ein unter Mässigung der Temperatursteigerung auf 95°; schliesslich erhitzt man die Lösung auf 105—110°, bis Farbenumschlag in intensives Gelbroth stattgefunden hat, und giesst nach dem Erkalten in Sodalösung (GEIGY & Co., D.R.P. 113981; *C.* **1900** II, 929). Aus Hydrocyancarbodiphenylimid (S. 240) oder aus dem Diphenyloxalamidinamid (S. 207) beim Eintragen in conc. Schwefelsäure in schlechter Ausbeute (G. & Co., D.R.P. 113980; *C.* **1900** II, 929). Quantitativ aus dem entsprechenden Thioamid Diphenyloxalamidinthioamid (S. 207) beim Eintragen in conc. Schwefelsäure (G. & Co.). — Dunkelbraunviolette, fast schwarze Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und CS_2, in Alkohol mit gelbbrauner, in Benzol mit himbeerrother Farbe. Mit NaOH wird die gelbbraune, alkoholische Lösung intensiv blau, nach einiger Zeit verblassend. Mit Phenylhydrazin entsteht ein zinnoberrothes Hydrazon. Spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Isatin und Anilin (G. & Co., D.R.P. 113979; *C.* **1900** II, 929).

Isatin-α-Toluid $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N\\CO\end{matrix}>C.NH.C_6H_4.CH_3$. a) ***o-Toluid.*** *B.* Aus dem Thioamid, welches aus Hydrocyan-Carbophenyl-o-tolylimid (S. 259) durch Schwefelammonium gewonnen wird, durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure (G. & Co., D.R.P. 115465; *C.* **1901** I, 71). — Dunkelbraunviolette Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 152—160°.

b) ***p-Toluid.*** *B.* Aus dem Thioamid, welches aus Hydrocyan-Carbophenyl-p-tolylimid (S. 285) durch Schwefelammonium gewonnen wird, durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure (G. & Co., D.R.P. 115465; *C.* **1901** I, 71). — Braunrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—153°.

Isataminobenzoësäure $C_6H_4\langle{}^{NH}_{C:N.C_6H_4.CO_2H}\rangle CO$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1605.*

*S. 1610, Z. 2 v. u. hinter: „Curtius, Thun" schalte ein: „B. **22**, 2162".*

Isatinsemicarbazon $C_9H_8O_2N_4 = C_6H_4\langle{}^{C:N.NH.CO.NH_2}_{N}\rangle C.OH$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Mol.-Gew. Isatin, gelöst in Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und überschüssigem Natriumacetat (Marchlewski, *B.* **29**, 1032). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 260° unter Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Chloroform.

p-Chlorisatinsemicarbazon $C_9H_7O_2N_4Cl = C_6H_3Cl\langle{}^{C:N.NH.CO.NH_2}_{N}\rangle C.OH$. Hellgelbe Nädelchen aus Alkohol. Bräunt sich gegen 230° (M.). Schwer löslich in Alkohol, wenig in siedendem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, sehr leicht in Natronlauge.

Nitroisatinsemicarbazon $C_9H_7O_4N_5 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{C:N.NH.CO.NH_2}_{N}\rangle C.OH$. Hellgelbe Nädelchen aus siedendem Wasser (M.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

***Isatoxim, Nitrosooxindol** $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{C(:N.OH)}_{N}\rangle C.OH$ (*S. 1611*). *Darst.* Beim Kochen von Isatin, gelöst in Eisessig, mit $NH_3O.HCl$ und Natriumacetat (M., *B.* **29**, 1031). — Aeusserst beständig gegen Säuren und Alkalien.

Pseudoisatin-α-Oxim $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C:N.OH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1614.*

Propylisatin-β-Oxim $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{N(C_3H_7)}_{C(:N.OH)}\rangle CO$. Gelbe Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 88° (Michaelis, *B.* **30**, 2817). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

N-Acetylisatindioxim $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_4\langle{}^{C(:N.OH)}_{N(C_2H_3O)}\rangle C:N.OH$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. N-Acetylisatin, gelöst in Alkohol, mit 2 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ und 2 Mol.-Gew. Soda (Schunck, Marchlewski, *B.* **29**, 203). — Nädelchen aus siedendem Alkohol. Schmelzp.: 240° bei raschem Erhitzen (unter Aufschäumen). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether.

*Reductionsproducte des Isatins (*S. 1612—1617*).

***Dioxindol** $C_8H_7O_2N = C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{NH}\rangle CO$ (*S. 1612—1613*). **N-Aethyldioxindol** $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4\langle{}^{N(C_2H_5)}_{CH(OH)}\rangle CO$. *B.* Aus Aethylpseudoisatin (S. 943) mit Zinkstaub und Salzsäure (Michaelis, *B.* **30**, 2814). — Schmelzp.: 154—155°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

N-Propyldioxindol $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_4\langle{}^{N(C_3H_7)}_{CH(OH)}\rangle CO$. *B.* Analog dem Aethylderivat (s. o.) (M.). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 70°.

S. 1613, Z. 26 v. u. statt: „Nitrodioxindol" lies: „Nitrosodioxindol".

S. 1613, Z. 21 v. u. statt: „$Ag.C_8H_4N_2O_2$" lies: „$Ag_2.C_8H_4N_2O_2$".

***Indoxyl** $C_8H_7ON = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CH$ (*S. 1613—1614*). {*B.* Beim Erhitzen von Indoxylsäure .... (Baeyer, *B.* **14**, 1744}; vgl. D.R.P. 17656; *Frdl.* **I**, 135). Aus phenylglycin-o-carbonsaurem Kalium (S. 784) beim Erhitzen mit Kali auf 280—290°, Lösen der Schmelze in Wasser, Sättigen mit CO_2 und Extrahiren mit Aether (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 85071; *Frdl.* **IV**, 1032). — Kann durch Oxydation in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung ohne intermediäre Bildung von Indigo in Isatin (S. 942) übergeführt werden (B. A.- u. S., D.R.P. 107719; *C.* **1900** I, 1112).

O,N-Dibenzylindoxyl $C_{22}H_{19}ON = C_6H_4\langle{}^{C(O.C_7H_7)}_{N(C_7H_7)}\rangle CH$. *B.* 10 g Phenylglycin-o-Carbonsäure (S. 784) werden behufs Bildung von Indoxyl mit 40 g Kalihydrat geschmolzen, worauf man die Lösung der Schmelze mit 12 g Benzylchlorid schüttelt (Thesen, *H.* **23**, 26). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 166°. Die conc., alkalische Lösung

ist dunkelroth, die verdünnte fluorescirt stark grün. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol.

N-Monoacetylindoxyl $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<\substack{C(OH)\\N(CO.CH_3)}>CH$. *B.* Aus Diacetylindoxyl (s. u.) durch gelinde wirkende Verseifungsmittel, wie Natriumbisulfit und Natriumphosphat (BAYER & Co., D.R.P. 108761; *C.* **1900** II, 653). — Schmelzp.: 135°. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol, sowie in kalter, verdünnter Aetzkalilauge; in letzterer Lösung tritt beim Stehen Verseifung ein.

Diacetylindoxyl $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4<\substack{C(O.CO.CH_3)\\N(CO.CH_3)-}>CH$. *B.* Aus den Salzen der Phenylglycin-o-Carbonsäure (S. 784) und ihrer Acylderivate durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (B. & Co., D.R.P. 113240; *C.* **1900** II, 615). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Aceton. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht Indoxylnatrium.

S. 1614, Z. 12—13 v. o. statt: „$C_6H_4<\substack{CO\\NH}>C:N.OH$" *lies:* „$C_6H_4<\substack{CO\\NH}>C:N.OH$".

***Indoxylschwefelsäure (Harnindican)** $C_8H_7O_4NS$ (*S. 1614—1615*). *Darst.* 10 g Phenylglycin-o-Carbonsäure (S. 784) werden behufs Bildung von Indoxyl mit 25 g Kalihydrat und einigen Cubikcentimetern Wasser 15 Minuten bei 260—270° geschmolzen. Die conc., wässerige Lösung der Schmelze wird mit 20 g pyroschwefelsaurem Kalium (das frei von Kaliumsulfat ist) unter fleissigem Schütteln bei ca. 40° in kleinen Portionen versetzt, worauf man Alkohol zufügt und den gebildeten Indigo abfiltrirt. Das Filtrat wird mit CO_2 gesättigt, nach Zusatz von Thierkohle auf dem Wasserbade erwärmt, filtrirt, eingedampft. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Eindampfen der alkoholischen Lösung wird das indoxylschwefelsaure Kalium von Aminobenzoësäure befreit und schliesslich aus der alkoholischen Lösung nach Zusatz von Aether unter Abkühlen in einer Kältemischung als perlmutterglänzende Krystalle erhalten (THESEN, *H.* **23**, 24). — Nachweis im Harn: LOUBIOU, *C.* **1897** I, 620. Quantitative Bestimmung im Harn: OBERMAYER, *C.* **1899** I, 68; *H.* **26**, 427; WANG, *H.* **25**, 406; **27**, 135; **28**, 576; BOUMA, *H.* **27**, 348; **32**, 82; WOLOWSKI, *C.* **1901** I, 425.

S. 1615, Z. 22, 12, 7, 3, 1 v. u. und S. 1616, Z. 4, 16, 24, 28, 36, 42, 46 v. o. hinter: „*J. pr.*" *streiche:* „[2]".

***Condensationsproducte des Isatins** (*S. 1617—1624*).

***Indigblau, Indigotin** $C_{16}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\substack{CO\\NH}>C:C<\substack{CO\\NH}>C_6H_4$ (*S. 1618—1620*). Litteratur: REISSERT, Geschichte und Systematik der Indigosynthesen (Berlin 1898). Geschichte der Indigosynthese: BAEYER, *B.* **33**, Sonderheft S. LI. Entwickelungsgeschichte der Indigofabrikation: BRUNCK, *B.* **33**, Sonderheft S. LXXI.

Ueber Fermente, welche bei der Indigogährung thätig sind, vgl.: BRÉAUDAT, *C. r.* **127**, 769. *B.* {.... von o-Nitrophenylpropiolsäure .... (BAEYER, *B.* **13**, 2260);} vgl. D.R.P. 11857, 11858, 15516; *Frdl.* **I**, 129, 131, 133. {.... aus o-Nitrophenyloxyacrylsäure .... (BAEYER;} D.R.P. 11857; *Frdl.* I, 129). {Indoxylsäure ....; Indoxylsäureäthylester .... Indigosulfonsäure .... (B., *B.* **14**, 1743;} D.R.P. 17656; *Frdl.* **I**, 135). Durch Verseifung von Indoxylsäureäthylester (S. 863) und Durchleiten von Luft durch die erhaltene Salzlösung (BLANK, *B.* **31**, 1814). Durch rasches Erhitzen von Indoxylsäureanilid (S. 863) (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, *B.* **33**, 556). Aus Indoxylmethylketon durch Aetzalkali oder conc. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 111890; *C.* **1900** II, 614). Aus N-Oxyindolcarbonsäure, indem man diese Säure 1—2 Tage bei Zimmertemperatur mit conc. Schwefelsäure digerirt, die Lösung in Wasser giesst, die hellgrüne Flüssigkeit mit NH_3 übersättigt und sie an der Luft stehen lässt (REISSERT, *B.* **30**, 1046). {Diisatogen .... in Indigblau umgewandelt. Mit .... schon in der Kälte (BAEYER, *B.* **15**, 53;} D.R.P. 19266; *Frdl.* **I**, 137). {Beim Behandeln .... oder eines Gemenges von Aceton und o-Nitrobenzaldehyd .... (B., DREWSEN, *B.* **15**, 2860;} vgl. D.R.P. 19768; *Frdl.* **I**, 140). {Beim Kochen von .... Dichlor-o-Nitroacetophenon .... mit alkoholischem Schwefelammonium (GEVEKOHT, *A.* **221**, 230;} D.R.P. 23785; *Frdl.* **I**, 139). Aus in der Seitenkette bromirtem Acetyl-o-Aminoacetophenon durch folgeweise Behandlung mit conc. Schwefelsäure, Alkali und Luft (BAEYER, BLOEM, *B.* **17**, 963; vgl. D.R.P. 21592; *Frdl.* **I**, 138). Entsteht neben Benzoësäure und Bittermandelöl beim Stehen von Benzyliden-o-Nitroacetophenon am Sonnenlicht (ENGLER, DORANT, *B.* **28**, 2499). Beim Einleiten von Luft in die alkoholische Lösung von salzsaurem Benzyliden-o-Aminoacetophenon (E., D.). Aus Diphenyl-α,γ-diacipiperazin (S. 226) durch Verschmelzen mit Kali, Lösen in Wasser und Durchleiten von Luft (KUHARA, CHIKASHIGÉ, *Am.* **24**, 167). Durch Ueberhitzen des o-Hydroxylaminoacetophenons (?) (s. Spl. zu Bd. III, S. 128) unter Luftzutritt (CAMPS, *B.* **32**, 3232). {Beim

Schmelzen von Anilinoessigsäure mit Natron (HEUMANN, *B.* **23**, 3044;} D.R.P. 54626; *Frdl.* II, 100) oder besser mit einem Gemisch von Natron und gebranntem Kalk (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 63310; *Frdl.* **III**, 279); zur Bildung aus Anilinoessigsäure durch Schmelzen mit Natron nach HEUMANN vgl. auch: HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **57**, 198). {Beim Erhitzen von Phenylglycin-o-Carbonsäure .... (HEUMANN, ...;} D.R.P. 56273; *Frdl.* **III**, 281; D.R.P. 85494; *Frdl.* **IV**, 1032). Durch Erwärmen von Acetphenylglycin-o-Carbonsäurediäthylester bezw. der freien Säure (S. 785) mit Schwefelsäure entstehen Indigosulfonsäuren (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, *B.* **33**, 556). Durch Schmelzen von o-Carboxyanilinomalonsäurediäthylester (S. 786) mit Alkali (V., KÖTTNITZ, *B.* **33**, 2467). Aus methylirter Anthranilsäure (S. 779) durch Verschmelzen mit Alkali, Lösen der Schmelze in Wasser und Einleiten von Luft (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 79409; *Frdl.* **IV**, 1031). Analog aus N-Aethylendianthranilsäure (S. 781) (FRÄNKEL, SPIRO, *B.* **28**, 1687; D.R.P. 83056; *Frdl.* **IV**, 1031). Durch Zusammenschmelzen mehrwerthiger Alkohole der Fettreihe — z. B. Glycerin, α-Chlorhydrin, Epichlorhydrin, Acetin, ferner Glykol, Mannit, Stärkearten, Cellulose, Sägemehl — mit Anthranilsäure, deren Salzen oder Estern in Gegenwart von Aetzalkalien bei 250—300° entstehen unter Bildung von Zwischenkörpern, die den Charakter von Aminosäuren haben, Leukoverbindungen, welche sich zu Indigo oxydiren lassen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 105569, 109319; *C.* **1900** I, 381; **1900** II, 616).

Rhombische Krystalle mit sehr starkem Dichroismus (KLEY, *R.* **19**, 15). Indigo schmilzt, im geschlossenen Röhrchen eingetaucht in ein erhitztes Bad, bei 390—392° unter Zersetzung (MICHAEL, *B.* **28**, 1632). Beim Siedepunkt des Nitrobenzols lösen 100 ccm 0,5—1 g Indigotin, in der Kälte lösen 100 ccm Nitrobenzol 0,0004 g Indigotin, doch bilden sich leicht übersättigte Lösungen (GERLAND, *C.* **1897** I, 762). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 788. Wird durch CrO_3 in Gegenwart von Oxalsäure rascher oxydirt als in Abwesenheit derselben (v. GEORGIEWICS, SPRINGER, *C.* **1900** II, 267). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Eisessig entsteht Diacetyldioxyindigotin $C_{20}H_{16}O_6N_2$ (S. 947) (O'NEILL, vgl. MARCHLEWSKI, RADCLIFFE, *J. pr.* [2] **58**, 102). Indigotin wird durch schmelzendes Kali bei 200—300° verwandelt in Indoxyl und Chrysanilsäure: $2C_{16}H_{10}O_2N_2 + 3H_2O = 2C_8H_7ON + C_{16}H_{12}O_4N_2 + O$ (?). Die Chrysanilsäure [mikroskopische Nädelchen (aus verdünntem Alkohol); sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkali mit goldgelber Farbe (FRITZSCHE, *A.* **39**, 79)] zerfällt weiter in Anthranilsäure, während Indoxyl bis 300° beständig ist. Nebenher bildet sich nur Wasserstoff und Kohlensäure. Durch Natron wird Indigotin schon bei 200° fast vollständig in Anthranilsäure verwandelt (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **60**, 579). Indigotin geht bei Behandlung mit alkalischer Hydroxylaminlösung in Lösung unter Bildung eines Monoxims (s. u.); ein Dioxim entsteht nicht (THIELE, PICKARD, *B.* **31**, 1252).

*Quantitative Bestimmung des Indigos (*S. 1620*). Zur *$KMnO_4$-Methode vgl. auch RAWSON, *C.* **1899** I, 1087. Bestimmung von Indigblau und Indigroth in natürlichem und synthetischem Indigo: KOPPESCHAAR, *Fr.* **38**, 1. Quantitative Bestimmung durch Auskochen mit Naphtalin und Fällen der Lösung durch absoluten Aether: SCHNEIDER, *Fr.* **34**, 349; CLAUSER, *C.* **1899** II, 978. Durch Extraction mit Nitrobenzol: GERLAND, *C.* **1897** I, 762. Durch Extraction mit Anilin: BRANDT, *C.* **1897** II, 813; BRYLINSKI, *C.* **1898** I, 1041. Durch Extraction mit Eisessig: B., *C.* **1898** I, 1041. Durch Sulfurirung und Titration mit Vanadinoxydulsulfat: B., *C.* **1897** II, 913.

Indigoimid $C_{16}H_{11}ON_3 = C_6H_4<{}^{CO}_{NH}>C:C<{}^{C:NH}_{NH}>C_6H_4$ (?) *B.* Aus Indigooxim (s. u.) und Zinkstaub in alkalischer Lösung (THIELE, PICKARD, *B.* **31**, 1253). — Sehr zersetzlicher blauer Niederschlag, welcher durch alkalische Hydroxylaminlösung wieder in Indigooxim verwandelt wird.

Indigooxim $C_{16}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4<{}^{CO}_{NH}>C:C<{}^{C(:N.OH)}_{NH}>C_6H_4$. *B.* Aus Indigo durch alkalische Hydroxylaminlösung (T., P., *B.* **31**, 1252). — Braunviolette, kupferglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in Benzol. In verdünntem Alkali mit weinrother Farbe löslich. Beständig gegen Salzsäure, wird in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff oxydirt, durch Zinkstaub in alkalischer Lösung zu Indigoimid(?) (s. o.) reducirt, durch Natriumacetat, Zinkstaub und Essigsäureanhydrid in Pentaacetyloxyaminodiindyl (s. u.) verwandelt

Pentaacetyloxyaminodiindyl $C_{26}H_{23}O_6N_3 = C_6H_4<{}^{C(O.CO.CH_3)}_{N(CO.CH_3)}>C.C<{}^{C[N(CO.CH_3)_2]}_{N(CO-CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Aus Indigooxim (s. o.) durch Natriumacetat, Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (T., P., *B.* **31**, 1253). — Strohgelbes Krystallpulver aus Alkohol. Schmelz-

punkt: 176°. Unlöslich in Aceton, Alkohol, Benzol und Eisessig. Entwickelt beim Erhitzen nicht violettrothe Dämpfe (vgl. *B.* **31**, 1429).

*m-Dichlorindigo $C_{16}H_8O_2N_2Cl_2$ (*S. 1620*); vgl. auch H. Müller, D.R.P. 30329, 33064; *Frdl.* I, 143, 146.

*Tetrachlorindigo $C_{16}H_6O_2N_2Cl_4$ (*S. 1620*). {*B.* .... Dichlor-o-Nitrobenzaldehyd .... (Gnehm, *B.* **17**, 753;} vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 32238; *Frdl.* **I**, 145).

***Diäthylindigo** $C_{20}H_{18}O_2N_2 = \left[C_6H_4<^{CO}_{N(C_2H_5)}>C:\right]_2$ (*S. 1621*). Eine mit der im Hptw. beschriebenen Verbindung vielleicht identische Verbindung entsteht durch rasches Erhitzen von Aethylphenylglycin mit KOH auf 300° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 58276; *Frdl.* III, 276). — Ueber Sulfonsäuren des Diäthylindigos vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., 68372; *Frdl.* III, 280.

*Indigodisulfonsäure $C_{16}H_8O_2N_2(SO_3H)_2$ (*S. 1621—1622*). *B.* {.... Phenylglycin .... Schwefelsäure .... (Heymann, ...;} D.R.P. 63218; *Frdl.* **III**, 283). Durch 15 bis 20 Minuten langes Erhitzen von o-Carboxyanilinomalonsäurediäthylester (S. 786) mit der 30-fachen Menge 96%iger Schwefelsäure im Wasserbade (Vorländer, Köttnitz, *B.* **33**, 2467). — Das Natriumsalz fällt aus heisser wässeriger Lösung durch Kochsalz in Form mikroskopisch büschelförmig vereinigter Nadeln. Die anderen Salze sind amorph (Majmon, Hönig, *C.* **1899** II, 1052).

Indigotrisulfonsäure $C_{16}H_7O_2N_2(SO_3H)_3$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Indigo mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure von 15% SO_3 auf 40—50°; man giesst in Wasser, neutralisirt mit Carbonat, fällt die Salze durch das entsprechende Alkalichlorid und krystallisirt sie aus verdünntem heissem Alkohol um (H., *C.* **1899** II, 1052). — Die Salze sind in Wasser meist leicht löslich und krystallisirbar. Sie eignen sich zu maassanalytischen Bestimmungen von Salpetersäure im Wasser gut. — $C_{16}H_7O_2N_2(SO_3NH_4)_3$. Mikrokrystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_7O_2N_2(SO_3Na)_3$. Kupferrothe, monokline Nadeln. Leicht löslich in heissem Alkohol von 65% und in kaltem Wasser. — $C_{16}H_7O_2N_2(SO_3K)_3$. Dunkelbauviolette, rhombische Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser. — $[C_{16}H_7O_2N_2(SO_3)_3]_2Ba_3$. Hellblauer, krystallinischer Niederschlag. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in $BaCl_2$-Lösung.

N-alkylirte Indigosulfonsäuren aus Methylphenylglycin (S. 226) u. s. w. durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 68372; *Frdl.* **III**, 280.

***Indirubin** $C_{16}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:C<^{CO}_{C_6H_4}>NH$ (*S. 1622*). {*B.* Durch Versetzen einer Lösung von Indoxyl .... (Baeyer, *B.* **14**, 1745;} D.R.P. 17656; *Frdl.* **I**, 136). Ueber technische Darstellung aus den Laugen, welche bei der Darstellung von Indigo aus Arylglycinen abfallen, vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 108128; *C.* **1900** I, 1056. — Rhombisch (Kley, *R.* **19**, 16). Bei der Reduction mit Zinkstaub + Essigsäureanhydrid + wasserfreiem Natriumacetat entsteht Acetylindileucin $C_{18}H_{14}O_2N_2$ (s. u.).

N-Aethylderivat *s. Aethylpseudoisatin-β-Indogenid, Hptw. Bd. II, S. 1615.*

*Indileucin $C_{16}H_{12}ON_2$ (*S. 1622*). *B.* Acetylindileucin (s. u.) entsteht beim Kochen von Indirubin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub (Schunck, Marchlewski, *B.* **28**, 2525).

Acetylindileucin $C_{18}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C(O.C_2H_3O).CH.NH \\ \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\ NH.C \text{———} C—C_6H_4(?) \end{matrix}$ *B.* Bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in die mit viel wasserfreiem Natriumacetat versetzte, kochende Lösung von Indirubin (s. o.) in Essigsäureanhydrid (S., M., *B.* **28**, 2525). — Schwach rosa gefärbte Nadeln aus siedendem Eisessig. Schmelzp.: 204°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Eisessig. Die Lösung in Eisessig wird durch $FeCl_3$ dunkelgrün, durch $NaNO_2$ orange gefärbt. Liefert beim Kochen mit Alkalien Indileucin.

***Indigweiss** $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<^{C(OH)}_{N}>CH.CH<^{C(OH)}_{N}>C_6H_4$ (*S. 1623*). *Darst.* Man kocht 10 g Indigotin (S. 945), 7 g Zinkstaub, 60 ccm Alkohol, 15 ccm Wasser, 1,5 g $CaCl_2$ unter Einleiten von CO_2 1 Stunde auf dem Wasserbade; beim Erkalten der Lösung scheidet sich Indigweiss mikrokrystallinisch aus (Binz, Rung, *Z. Ang.* **1900**, 416). — Glänzende Krystallblätter.

Diacetyldioxyindigotin $C_{20}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4<^{CO}_{NH}>\underset{O.CO.CH_3}{C} \quad \underset{O.CO.CH_3}{C}<^{CO}_{HN}>C_6H_4$. *B.* Man zerreibt Indigotin (S. 945) mit dem 30-fachen Gewicht Eisessig und setzt allmählich gepulvertes Kaliumpermanganat zu, filtrirt und wäscht mit reinem, dann mit SO_2-haltigem Eisessig (Marchl., Radcliffe, *J. pr.* [2] **58**, 103). — Farblose, rhombische Blättchen.

Unlöslich in allen kalten, zersetzlich in warmen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit Wasser spalten sich 2 Mol. der Verbindung in 4 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Isatin und 1 Mol. Indigotin. Beim Stehen mit verdünnter Natronlauge entsteht Diisatinsäure (s. u.).

Diisatinsäure $C_{16}H_{14}O_6N_2$. *B.* Man lässt Diacetyldioxyindigotin (s. o.) mit doppelt normaler Natronlauge 24 Stunden stehen und säuert an (M., R., *J. pr.* [2] **58**, 106). — Krystalle aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 226—227°. Schon bei 140—149° erfolgt Erweichung unter Abgabe von H_2O. Leicht löslich in siedendem Wasser, Aceton und Alkohol, schwer in Aether und kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform und CS_2. Einbasische Säure. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bildet sich ein Anhydrid als amorphes, unlösliches Pulver. Bei 110—115° verliert die Säure fast 2 Mol.-Gew. H_2O. Mit Brom entsteht ein Substitutionsproduct. — $Ag.C_{16}H_{11}O_5N_2$. Weisses Pulver.

Bromderivat der Diisatinssäure $C_{16}H_{12}O_6N_2Br_2$. Weisses Pulver. Löslich in heisser Sodalösung, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, sehr wenig in kalter Kalilauge, unlöslich in Chloroform und CS_2 (M., R., *C.* **1898** II, 203).

***Indigodicarbonsäure** (*S. 1624*). Ueber eine von der im Hptw. Bd. II, S. 1624 beschriebenen verschiedene Indigodicarbonsäure aus Phenylglycin-o-Dicarbonsäure und deren Sulfonsäure vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 73687; *Frdl.* **III**, 282.

c) ****p-Aminobenzoylameisensäure, p-Aminophenylglyoxylsäure*** $NH_2.C_6H_4.CO.CO_2H$ (*S. 1625*). *B.* Aus dem Monokaliumsalz der p-Aminophenyltartronsäure durch Erhitzen mit Braunstein in wässeriger Suspension (Böhringer & Söhne, D.R.P. 117021; *C.* **1901** I, 237). — Gelbe Nädelchen oder derbe braungelbe Lamellen (aus heissem Wasser). Bräunt sich gegen 170° und sintert gegen 190°, wird dann wieder hellgelb und zersetzt sich über 400°. Leicht löslich in heissem Alkohol und heissem Wasser, sehr wenig in Aether und Benzol, ferner leicht in Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonaten, sowie bei gelindem Erwärmen in verdünnten Säuren. — Phenylhydrazon. *B.* Als Chlorhydrat in Form kanariengelber Nädelchen aus der salzsauren Lösung der Säure und Phenylhydrazinchlorhydrat. Natriumacetat giebt mit der Lösung des Chlorhydrats in heissem Wasser das freie Phenylhydrazon. Gelbe Prismen (aus 75%igem Alkohol), welche sich bei 160° orangegelb färben und bei 163—164° unter Zersetzung schmelzen.

p-Methylaminophenylglyoxylsäure $C_9H_9O_3N = CH_3.NH.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Aus Monomethylanilalloxan durch Verseifung mit Alkali in Gegenwart von Oxydationsmitteln (B. & S., D.R.P. 117168; *C.* **1901** I, 238). — Orangegelbe Prismen (aus heissem Wasser). Sintert bei 140°, zersetzt sich bei 155—157° unter Aufschäumen (B. & S., D.R.P. 117021; *C.* **1901** I, 237). — Phenylhydrazon. Prismen. Schmelzp.: 164° unter Zersetzung.

***p-Dimethylaminophenylglyoxylsäure** $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.CO_2H$ (*S. 1625*). *B.* Aus dem Monokaliumsalz der p-Dimethylaminophenyltartronsäure durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd in wässeriger Suspension (B. & S., D.R.P. 117021; *C.* **1901** I, 237). — *Sintert bei 150° und zersetzt sich bei 195°.* — Das Phenylhydrazon sintert bei 175° und zersetzt sich bei 181°.

p-Aethylaminophenylglyoxylsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_2H_5.NH.C_6H_4.CO.CO_2H$. Orangegelbe Lamellen oder derbe Prismen (aus heissem Benzol). Sintert bei 113°; bei 116° Zersetzung unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Aether, leicht in kaltem Wasser (B. & S., D.R.P. 117021).

p-Diäthylaminophenylglyoxylsäure $C_{12}H_{15}O_3N = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Aus dem Monokaliumsalz der p-Diäthylaminophenyltartronsäure durch Kaliumpermanganat (B. & S., D.R.P. 117021; *C.* **1901** I, 237). — Gelbe Prismen (aus Benzol und Ligroïn). Sintert bei 104°. Schmelzp.: 114—116° unter Gasentwickelung. — Phenylhydrazonchlorhydrat. Strohgelbe Nädelchen.

p-Methylbenzylaminophenylglyoxylsäure $C_{16}H_{15}O_3N = (CH_3)(C_7H_7)N.C_6H_4.CO.CO_2H$. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Sintert bei 70°. Schmilzt bei 85—87° unter geringer Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, ziemlich löslich in Aether, schwer in heissem Wasser (B. & S., D.R.P. 117021).

Aethylen-Bis-p-aminophenylglyoxylsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_2H_4(NH.C_6H_4.CO.CO_2H)_2$. *B.* Aus dem sauren Kaliumsalz der Aethylen-Bis-p-aminophenyltartronsäure mit Mangansuperoxyd in heisser, wässeriger Suspension (B. & S., D.R.P. 117021; *C.* **1901** I, 237). — Gelbbraune Krystallkörner (aus heissem Wasser). Sintert von 175° ab. Schmilzt bei 205—208° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in heissem Alkohol, sehr wenig in heissem Wasser.

o-Hydroxylaminobenzoylameisensäure $C_8H_7O_4N = OH.NH.C_6H_4.CO.CO_2H$.

Methyläther des Anhydrids, N-Methoxyisatin $C_9H_7O_3N = C_6H_4<{CO.CO \atop N.OCH_3}>$. *B.*

Durch Eintragen von 5,3 g CrO_3, gelöst in wenig Wasser, zur Lösung von 5 g 1-Methoxyindolcarbonsäure(2) (Hptw. Bd. IV, S. 237) in Eisessig (REISSERT, *B.* **29**, 658), — Hellgelbrothe Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 110°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Wasser, löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe.

2) * ***1-Methylalbenzoësäure, o-Phtalaldehydsäure*** $CHO.C_6H_4.CO_2H$ = $C_6H_4<{CH(OH) \atop CO}>O$ (*S. 1625–1626*). *B.* Beim Erhitzen von Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure (Hpt.w Bd. II, S. 1960) auf 180° (GRÄBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 370). — *Darst.* 10 g wasserfreie Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure werden mit einer Sodalösung, die 5,5 g Na_2CO_3 enthält, zur Trockne verdampft. Das Salz löst man in 40—50 ccm einer 60° warmen 40%igen $NaHSO_3$-Lösung, dampft nochmals zur Trockne, säuert an und äthert aus. (Ausbeute: 63—65%) (G., T., *B.* **31**, 375). — Geht bei 240—250° rasch und quantitativ in ihr Anhydrid (s. u.) über (G., STABIL, *B.* **31**, 371 Anm.). Bei der Einwirkung verdünnter, wässeriger Kalilauge entstehen Phtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1792) und Phtalid (S. 926) (HAMBURGER, *M.* **19**, 430). Condensation mit Aceton und Acetophenon: H., *M.* **19**, 427.

S. 1625, Z. 16 v. o. statt: „1¹-Chlor-o-Toluylsäurenitril“ lies: „1¹,1¹-Dichlor-o-Toluylsäurenitril“.

S. 1625, Z. 19 v. o. statt: „Weiss“ lies: „Weise“.

***Anhydrid** $C_{16}H_{10}O_5$ = $C_6H_4<{CH \atop CO}>O \quad O<{CH \atop CO}>C_6H_4$ (CH—O—CH) (*S. 1625, Z. 17 v. u.*). *B.* Beim Erhitzen von Phenylglyoxyl-o Carbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1960) auf ca. 200° (GRÄBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 371). Beim Erhitzen von Phtalaldehydsäure auf 240—250° (G., STABIL, *B.* **31**, 371 Anm.).

***Dihydrodiphtalyldiimid** $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_4<{CH \atop CO}>NH \quad NH<{CH \atop CO}>C_6H_4$ (CH—CH) (*S. 1626, Z. 5 v. o.*). *B.* Beim Erwärmen bis gegen 60° von 10 g 7′,7′-Dichlor-7-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2)-Amid (Spl. zu Bd. II, S. 1711) mit 140 ccm normalem Alkali (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2745). — Schmelzp.: 280—281°.

***Phtalaldehydsäureanilid** $C_{14}H_{11}O_2N$ = $C_6H_4<{CO \atop CH.NH.C_6H_5}>O$ (*S. 1626, Z. 9 v. o.*). *B.* Durch Erwärmen der Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1960) mit Anilin in wässeriger Lösung und Erhitzen des entstandenen Anilinsalzes $C_6H_5.NH_2,OH.CO.C_6H_4.C(:N.C_6H_5).CO.OH,NH_2.C_6H_5$ (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D.R.P. 97241; *C.* **1898** II, 524).

Phtalaldehydsäuremethylanilid $C_{15}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<{CO \atop CH.N(CH_3).C_6H_5}>O$. *B.* Aus Phtalaldehydsäure und Methylanilin (S. 145), beide gelöst in Alkohol (GLOGAUER, *B.* **29**, 2039). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 150°. Unlöslich in Soda. Zerfällt mit NH_3 in Phtalaldehydsäure und Methylanilin.

Phtalaldehydsäure-p-Toluidid $C_{15}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<{CO \atop CH.NH.C_7H_7}>O$. *B.* Analog dem Phtalaldehydsäure-α-Naphtylamid (s. u.) (G.). — Schmelzp.: 149°. Mit Soda entsteht Phtalaldehyd-p-Toluidsäure (s. u.).

Phtalaldehyd-p-Toluidsäure $C_{15}H_{13}O_2N$ = $CO_2H.C_6H_4.CH:N.C_7H_7$. *B.* Beim Fällen der Lösung von Phtalaldehydsäure-p-Toluidid (s. o.) in Soda mit Essigsäure (G.).

Phtalaldehydsäure-α-Naphtylamid $C_{18}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<{CO \atop CH.NH.C_{10}H_7}>O$. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von o-Phtalaldehydsäure und α-Naphtylamin (S. 329) (G., *B.* **29**, 2038). — Krystalle aus Alkohol von 96%. Schmelzp.: 155—159°. Geht beim Auflösen in Soda in Phtalaldehyd-α-Naphtylamidsäure (s. u.) über.

Phtalaldehyd-α-Naphtylamidsäure $C_{18}H_{13}O_2N$ = $CO_2H.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$. *B.* Beim Fällen der Lösung von Phtalaldehydsäure-α-Naphtylamid (s. o.) in Soda mit Essigsäure (G.). — Leicht löslich in Soda.

Phtalaldehydsäure-β-Naphtylamid $C_{18}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<{CO \atop CH.NH.C_{10}H_7}>O$. *B.* Analog der α-Verbindung (G.).

***Urobenzoylcarbonsäure** (*S. 1626, Z. 13 v. o.*). *Die im Hptw. an dieser Stelle aufgeführte Verbindung hat die Zusammensetzung* $C_9H_8O_3N_2 = CO_2H.C_6H_4.CH:N.CO.NH_2$. Schmilzt bei 240° unter Abgabe von NH_3. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in heissem Wasser. Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht Benzaldoxim-o-Carbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1627, Z. 17 v. o.) (Racine, *C. r.* **106**, 948).

Oxim des Phtalaldehydsäurenitrils, o-Cyanbenzaldoxim $C_8H_6ON_2 = NC.C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Aus o-Cyanbenzalchlorid in alkoholischer Lösung durch Hydroxylamin bei 100° (Posner, *B.* **30**, 1696). — Farblose Krystalle aus Methylalkohol. Schmilzt bei 173° und erstarrt gleich wieder unter Umwandlung in o-Phtalonitrilamid (Schmelzpunkt: 203°). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aceton und Alkohol, leicht in kaltem Methylalkohol. Löst sich in Kalilauge unter Bildung von Phtalimid. Lässt sich durch Salzsäuregas in ätherischer Lösung nicht in eine andere Modification umwandeln. Kochendes Acetanhydrid liefert glatt o-Phtalonitril.

Phtalaldehydsäurehydrazonjodäthylat $C_{10}H_{13}O_2N_2J = HO_2C.C_6H_4.CH:N.NH_2.C_2H_5J$. *B.* Bei der Aethylirung des Phtalazons (s. u.), neben 3-Aethylphtalazon (s. u.) (Paul, *B.* **32**, 2020). — Nadeln aus Alkohol + Aether die bei 170° schmelzen unter Abspaltung von Aethyljodid und Wasser und Uebergang in Phtalazon.

***Phtalazon, Benzopyridazolon** $C_8H_6ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH=N\\ \cdot\\ CO.HN\end{smallmatrix}$ (*S. 1626*). *B.* Bei längerem Kochen von Phtalaldehydsäure-Semicarbazon (s. u.) mit Eisessig (Liebermann, *B.* **29**, 180). Durch Schmelzen von Phtalaldehydsäurehydrazonjodäthylat (s. o.) (Paul, *B.* **32**, 2020). Beim Erhitzen von Benzopyridazoloncarbonsäure(3) (Rothenburg, *J. pr.* [2] **51**, 150). — Spaltet sich beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 50° in Ammoniak und Phtalimid (Fränkel, *B.* **33**, 2809). Bei der Aethylirung entstehen 3-Aethylphtalazon (s. u.) und Phtalaldehydsäurehydrazonjodäthylat (s. o.) (P., *B.* **32**, 2020). — $K.C_8H_5ON_2$. Blättchen aus Alkohol (Gabriel, Müller, *B.* **28**, 1835).

***3-Methylphtalazon** $C_9H_8ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:N\\ \cdot\\ CO.N.CH_3\end{smallmatrix}$ (*S. 1626*). *B.* Aus Benzopyridazolon (s. o.), CH_3J und Holzgeist bei 110° (R., *J. pr.* [2] **51**, 148). Bei 1-stdg. Erwärmen auf 100° von 3 g Phtalazinjodmethylat, gelöst in Wasser, mit überschüssigem Ag_2O (G., M., *B.* **28**, 1832). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in heissem Wasser, Aether und Essigester, unlöslich in Alkalien und Ligroïn.

3-Aethylphtalazon $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:N\\ \cdot\\ CO.N.C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Bei der Aethylirung des Phtalazons (s. o.), neben Phtalaldehydsäurehydrazonjodäthylat (s. o.) (P., *B.* **32**, 2020). — Krystallmasse. Schmelzp.: 55° (P.); 67—68° (R., *J. pr.* [2] **51**, 149). Kp: 295°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

Phtalaldehydsäuresemicarbazon $C_9H_9O_3N_3 = CO_2H.C_6H_4.CH:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Phtalaldehydsäure, gelöst in Eisessig, und Semicarbazidlösung (Liebermann, *B.* **29**, 179). — Nadeln. Schmelzp.: 202°. Sehr wenig löslich in heissem Eisessig, fast unlöslich in Aether. Geht bei längerem Kochen mit Eisessig in Phtalazon (s. o.) über.

o-Carboxybenzal-o-Oxymethylbenzhydrazid $C_{16}H_{14}O_4N_2 = HO.CH_2.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus o-Oxymethylbenzhydrazid und Phtalaldehydsäure (Wedel, *B.* **33**, 770). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 115°.

Diphtalaldehydhydrazonsäureanhydrid $C_{16}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:N.N:CH\\ CO.O.CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$. *B.* Neben Phtalazon (s. o.), bei der Einwirkung von Hydrazin auf Phtalaldehydsäure (Gabriel, Eschenbach, *B.* **30**, 3024 Anm.). — Krystalle aus Amylalkohol. Schmelzp.: 219°. Unlöslich in heissem Wasser.

3) ****1-Methylalbenzoësäure(3), Isophtalaldehydsäure*** $(CHO)^1C_6H_4(CO_2H)^3$ (*S. 1627*). **Nitril** $CHO.C_6H_4.CN$ *s. m-Cyanbenzaldehyd Hptw. Bd. III, S. 16 u. Spl. dazu.*

4) ****1-Methylalbenzoësäure(4), Terephtalaldehydsäure*** $(CHO)^1C_6H_4(CO_2H)^4$ (*S. 1627*). **Nitril** $CHO.C_6H_4.CN$ *s. p-Cyanbenzaldehyd Hptw. Bd. III, S. 16 u. Spl. dazu.*

Derivate einer Methylalbenzoësäure von unbekannter Stellung.

Aldehydo-o-Aminobenzoësäure $C_8H_7O_3N = C_6H_3(NH_2)(CHO).CO_2H$. *B.* Aus 10 g o-Aminobenzoësäure, 20 g Kali in 200 ccm Wasser und 14 g Chloroform beim Kochen (Elliott, *Soc.* **77**, 213). Die Säure selbst konnte nicht isolirt werden, wohl aber das Phenylhydrazon und Semicarbazon (S. 951).

Semicarbazon der Aldehydo-o-Aminobenzoësäure $C_9H_{10}O_3N_4 = CO_2H.C_6H_3(NH_2).CH:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus der Aldehydosäure (S. 950, Z. 4 v. u.) und Semicarbazidchlorhydrat (E., *Soc.* **77**, 215). — Grünlichgelbe, mikroskopische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 246°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

2. *Säuren $C_9H_8O_3$ (*S. 1627–1653*).

1) ****o-Cumarsäure, o-Oxyzimmtsäure*** $(HO)^2C_6H_4(CH:CH.CO_2H)^1$ (*S. 1627–1634*). Zersetzt sich bei 200—202°, rascher bei 207° unter Entwickelung von annähernd 1 Mol.-Gew. CO_2 und Hinterlassung eines zu einer glasartigen Masse erstarrenden Rückstandes (o-Vinylphenol?) (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **236**, 561).

S. 1627, Z. 10 v. u. statt: „222" lies: „221".

*Methylester der α-Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2.CH_3$ (*S. 1628, Z. 17 v. u.*). Kp: 301,5°. Kp_{250}: 247°. $D^4{}_4$: 1,1494. $D^{15}{}_{15}$: 1,1406. $D^{25}{}_{25}$: 1,1343. Magnetisches Drehungsvermögen: 21,89 bei 15,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1247).

*Methylester der β-Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2.CH_3$ (*S. 1628, Z. 7 v. u.*). Kp: 304,5°. $D^4{}_4$: 1,1522. $D^{15}{}_{15}$: 1,1432. $D^{25}{}_{25}$: 1,1371. Magnetisches Drehungsvermögen: 22,36 bei 15,4° (P.).

*Cumarin $C_9H_6O_2$ (*S. 1629–1630*). Bezifferung:

```
             (6)      (2)
              /\    CH
        (5)  /  \  /   \
            |    |      CH(1)
            |    |      |
        (4)  \  /  \    CO
              \/    O /
             (3)
```

(SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 2327). *V.* Im Lavendelöl (SCHIMMEL & Co.; *C.* **1900** II, 969). An der Oberfläche der Samen von Myroxylon Pereirae (TSCHIRCH, GERMANN, *C.* **1897** I, 421). — *B.* Durch Destilliren von cumarin-β-carbonsaurem Silber (v. PECHMANN, v. KRAFFT, *B.* **34**, 423). 61 g reiner Salicylaldehyd werden mit 102 g Essigsäureanhydrid auf 180° (Rohr) erhitzt (REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 515). — Reinigung durch wiederholte Krystallisation aus Petroleumäther: CLAASSEN, *C.* **1897** II, 428. — Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKY, *Ph. Ch.* **27**, 596. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 142. Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Brom in wässeriger Suspension grösstentheils Bromanil neben Oxalsäure und gebromter Salicylsäure, während beim Erhitzen mit nur 3 Thln. Brom (und etwas Jod) auf 170° ein Tribromcumarin (s. u.) entsteht (S., W., *B.* **33**, 421). Jodirung: SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 131. Beim Erwärmen mit KCN + Alkohol entsteht o-Oxyphenylbernsteinsäure.

HO- oder CH_3O-substituirte Cumarine („Cumarole") geben beim Eintragen von Natrium in ihre alkoholischen Lösungen gelbe, krystallinische Natriumsalze, deren wässerige Lösungen schön blau fluoresciren (KUNZ-KRAUSE, *B.* **31**, 1189).

S. 1630, Z. 28 v. o. statt: „1876" lies: „1875".

*Bromcumarine $C_9H_5O_2Br$ (*S. 1631*). b) ***β-Monobromcumarin, 5-Bromcumarin*** $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O - CO}$ (*S. 1631*). Zur Constitution vgl.: SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1962. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 5-Bromsalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 70) mit der doppelten Menge Acetanhydrid auf 150° (S., W., *B.* **33**, 2327). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 160°.

5-Bromcumaroxyessigsäure $C_{11}H_9O_5Br = (HO_2C.CH_2.O)^2C_6H_3Br^5(CH:CH.CO_2H)^1$. Gelbliche Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 255—256° (STÖRMER, *A.* **312**, 324).

*Dibromcumarine $C_9H_4O_2Br_2$ (*S. 1631*). a) ***1,5-(α)-Dibromcumarin*** $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CBr}{O \quad CO}$ (*S. 1631*). *B.* Durch Einwirkung von (2 Mol.-Gew.) Brom auf o-Cumarsäure in CS_2 (S., W., *B.* **33**, 1966). Durch Einwirkung von kaltem, alkoholischem Kali auf 5-Bromcumarindibromid (S. 928) (S., W., *B.* **33**, 2327). — Schmelzp.: 180°.

b) ***3,5-(β)-Dibromcumarin*** $C_6H_2Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O - CO}$ (*S. 1631*). *Darst.* 20 g 3,5-Dibromsalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 70), 25 g Natriumacetat und 20 g Acetanhydrid werden 2—2½ Stunden gekocht; als Nebenproduct entsteht etwas Dibromacetylcumarsäure (S., W., *B.* **33**, 1964). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 174°.

1,3,5-Tribromcumarin $C_9H_3O_2Br_3 = C_6H_2Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CBr}{O \quad CO}$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 5 g Cumarin mit 18 g Brom, 2,5 g Jod und 20 ccm Wasser auf 170° (S., W.,

B. **33**, 422, 1961). Durch Eintropfen von alkoholischem Kali in eine kalte, absolut alkoholische Lösung von 3,5-Dibromcumarindibromid (S. 928) (S., W., *B.* **33**, 2326). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 196°. Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Ligroïn und Aether, unlöslich in Wasser und kaltem Alkali. Beim Kochen mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge entsteht 4,6-Dibromcumarilsäure (S. 980), beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 70° Dibromaminocumarsäureamid (s. u.).

Monojodcumarin $C_9H_5O_2J = C_6H_3J<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O\quad CO}$. *B.* Man erhitzt Monojodsalicylaldehyd vom Schmelzp.: 52—55° (Spl. zu Bd. III, S. 70) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1 Tag auf 190° (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 123). — Nadeln. Schmelzp.: 163,7° bis 165,2°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, löslich in Aether.

Dijodcumarin $C_9H_4O_2J_2 = C_6H_2J_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O-CO}$. *B.* Man erhitzt Dijodsalicylaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 70) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 6 Stunden auf 180° (SE., *J. pr.* [2] **59**, 122). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol.

* **Nitrocumarsäure** $C_9H_7O_5N = HO.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$ (*S. 1631—1632*). b) * ***β-3-Nitrocumarsäure*** (*S. 1632*). Schmelzp.: 241—242° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

* **5-Aminocumarin** $C_9H_7O_2N = NH_2.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O\quad CO}$ (*S. 1632*). *B.* {.... Elektrolyse .... m-Nitrozimmtsäure .... (GATTERMANN, ...}; D.R.P. 82445; *Frdl.* **IV**, 60).

3,5-Dibrom-1²-Amino-o-Cumarsäureamid $C_9H_8O_2N_2Br_2 = HO.C_6H_2Br_2.CH:C(NH_2).CO.NH_2$. *B.* Durch 3 stdg. Erwärmen von 1,3,5-Tribromcumarin (S. 951—952) mit alkoholischem Ammoniak auf 70° (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 425). — Prismatische Körner. Schmelzp.: 184°.

S. 1633, Z. 12 v. o.: Die Formel muss lauten: „$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-CO}{CH:C.CN}$".

S. 1633, Z. 32 v. o.: Die Formel muss lauten: „$C_6H_4.\overset{N.C_7H_5O}{\widehat{CH-CH}}.CO$" (CH und CO durch O verbunden).

2) ****m-Cumarsäure, m-Oxyzimmtsäure*** $(HO)^3C_6H_4(CH:CH.CO_2H)^1$ (*S. 1634 bis 1635*). **Aethyläther-m-Cumarsäure** $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen von 1 Thl. m-Oxybenzaldehyd-Aethyläther (Hptw. Bd. III, S. 79) mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat + Essigsäureanhydrid (WERNER, *B.* **28**, 2001). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 122°.

* **Methyläther-4-Nitro-m-Cumarsäure** $C_{10}H_9O_5N = CH_3.O.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$ (*S. 1634*). *B.* {.... (ULRICH, ...}; vgl. D.R.P. 32914; *Frdl.* **I**, 587).

* **Methylester** $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3.O.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2.CH_3$ (*S. 1634*). *B.* {.... (U., ...}; vgl. D.R.P. 32914; *Frdl.* **I**, 587).

***Amino-m-cumarsäure** $C_9H_9O_3N = NH_2.C_6H_3(OH).CH:CH.CO_2H$ (*S. 1635*). a) *4-Aminosäure (*S. 1635*). ***Methyläthersäure** $C_{10}H_{11}O_3N = NH_2.C_6H_3(O.CH_3).CH:CH.CO_2H$ (*S. 1635*). *B.* {.... (ULRICH, ...}; vgl. D.R.P. 32914; *Frdl.* **I**, 588). — Beim Erwärmen der diazotirten Säure mit Wasser entsteht Ferulasäure (Hptw. Bd. II, S. 1776).

S. 1635, Z. 24 v. u. statt: „o-Nitrobenzoësäure" lies: „o-Nitrozimmtsäure".

3) ****p-Cumarsäure, p-Oxyzimmtsäure*** $(HO)^4C_6H_4(CH:CH.CO_2H)^1$ (*S. 1635—1637*). *V.* Im gelben und rothen Xanthorrhöaharz (TSCHIRCH, HILDEBRAND, *C.* **1897** I, 421). Im Ueberwallungsharz der Fichte (M. BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **18**, 493). — Zur *Darst.* ist Cap-Aloë, nicht Barbados-Aloë zu verwenden (TSCH., PEDERSEN, *Ar.* **236**, 202).

* **Methyläthersäure, p-Methoxyzimmtsäure** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1636*). *B.* Aus Anisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81), Malonsäure (Spl. Bd. I, S. 280) und alkoholischem Ammoniak (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2606). Aus Anisylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 85, Z. 9 v. o.) und Malonsäure oder saurem malonsaurem Ammoniak (K.). Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) (REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 511). — Nadeln. Schmelzp.: 170°.

*S. 1636, Z. 13 v. o. statt: „A. **242**" lies: „A. **243**".*

p-Methoxyzimmtsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2.C_2H_5$. *V.* Im ätherischen Kämpferiaöl (VAN ROMBURGH, vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1900** II, 969). —

B. Aus Anisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81), Essigester und Natrium (VORLÄNDER, *A.* **294**, 295; REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 511). — Schmelzp.: 48—49°. Kp_{120}: 245° (V.). Kp: 315° (R.).

***Acet-p-Cumarsäure** $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1636*). *Schmelzp.: gegen 195°.*

3,5-Dijod-4-Oxyzimmtsäure $C_9H_6O_3J_2 = OH.C_6H_2J_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 10- bis 12-stdg. Erhitzen auf 135° von 4 Thln. 3,5-Dijod-4-Oxybenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 83) mit 8 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2306). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 245° unter Zersetzung. Schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol. — $Ag.C_9H_5O_3J_2$. Körniger Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_8O_3J_2 = C_9H_5J_2O_3.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 107° (P., M.). Leicht löslich in Alkohol.

α-Benzamino-4-Oxyzimmtsäure $C_{16}H_{13}O_4N = HO.C_6H_4.CH:C(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus dem Lactam der α-Benzamino-4-Acetoxyzimmtsäure (s. u.) durch Einwirkung von Alkalien bei Wasserbadtemperatur (ERLENMEYER jun., HALSEY, *A.* **307**, 140). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 228—229° (Zersetzung). Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch Natriumamalgam zu rac. Benzoyltyrosin (S. 929—930) reducirt.

Lactam der α-Benzamino-4-Acetoxyzimmtsäure $C_{18}H_{13}O_4N = CH_3.CO.O.C_6H_4.CH:C.N.CO.C_6H_5$ (C und N über CO verbunden). *B.* Durch Condensation äquivalenter Mengen von p-Oxybenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81) mit Hippursäure (S. 744) mittels (3 Mol.-Gew.) Acetanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (E. jun., H., *A.* **307**, 139). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Fast unlöslich in kochendem Wasser, Benzol und Aether, sehr leicht löslich in heissem Chloroform, ziemlich leicht in heissem Alkohol.

p-Oxyphenyl-α-Cyanacrylsäureäthylester $HO.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2.C_2H_5$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1963.*

S. 1637, Z. 12 v. o. statt: „$C_{12}H_{12}BrNO_3$" lies: „$C_{13}H_{12}BrNO_3$".

6) ****β-Phenyl-α-Oxyacrylsäure, α-Oxyzimmtsäure*** $C_6H_5.CH:C(OH).CO_2H$ (*S. 1637—1638*). Vgl. auch Phenylbrenztraubensäure, S. 957.

***Phenyläthersäure, α-Phenoxyzimmtsäure** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH:C(O.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1637*). Schmelzp.: 181—182° (BAKUNIN, *G.* **30** II, 371). — $*Ba(C_{15}H_{11}O_3)_2 + 10H_2O$. — Anilinsalz $C_{15}H_{12}O_3.C_6H_7N$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 136—137° (VANDEVELDE, *C.* **1897** I, 1120; B., *G.* **30** II, 374).

Methylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH:C(O.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz mit CH_3J in $CH_3.OH$ (B., *G.* **30** II, 375). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 60—61°.

Phenylester $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5.CH:C(O.C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus der in Chloroform gelösten Phenoxyzimmtsäure durch kurzes Kochen mit Phenol und P_2O_5 (B., *G.* **30** II, 376). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 107—108°.

Anhydrid $C_{30}H_{22}O_5 = (C_{15}H_{11}O_2)_2O$. *B.* Bei Einwirkung von P_2O_5 auf die Chloroformlösung der Phenoxyzimmtsäure (B., *G.* **30** II, 355). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 110—111°.

p-Bromphenoxyzimmtsäure $C_{15}H_{11}O_3Br = C_6H_5.CH:C(O.C_6H_4Br).CO_2H$. *B.* Ein Gemisch von p-bromphenoxyessigsaurem Natrium (Hptw. Bd. II, S. 673) und Benzaldehyd wird mit Essigsäureanhydrid erhitzt (VANDEVELDE, *C.* **1899** II, 91). Entsteht auch beim Bromiren von Phenoxyzimmtsäure (s. o.) (V.). — Krystallflitter aus Benzol. Schmelzpunkt: 191°. Schwer löslich in Wasser.

Benzylsulfhydroxylzimmtsäure $C_{16}H_{14}O_2S = C_6H_5.CH:C(S.C_7H_7).CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von Sulfhydrylzimmtsäure (Hptw. Bd. II, S. 1638) und Benzylchlorid mit 10%iger Natronlauge (ANDREASCH, *C.* **1899** II, 805). — Nädelchen. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heissem Wasser.

S. 1638, Z. 25 v. o. statt: „$NH_2.CO.S.C{<}^{CH.C_6H_5}_{CO_2H}$" lies: „$NH_2.CO.S.C{\lessdot}^{CH.C_6H_5}_{CO_2H}$".

Benzylidenthiohydantoïnsäure $C_6H_5.CH:C(CO_2H).S.C(NH_2):NH$ *s. Hptw. Bd. III, S. 35.*

β-Benzyliden-Methyläthylthiohydantoïn $C_{13}H_{14}ON_2S = \begin{matrix} C_6H_5.CH:C.S.C:N.C_2H_5 \\ CO.N.CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5.CH:C.S.C:N.CH_3 \\ CO.N.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Methyläthylthiohydantoïn (Spl. Bd. I, S. 744) und

Benzaldehyd mit Aetznatron in alkoholischer Lösung (A., *C.* **1899** II, 804). — Nadeln. Schmelzp.: 89°. Löslich in heissem Wasser und Alkohol.

β-**Benzyliden-Methylallylthiohydantoïn** $C_{14}H_{14}ON_2S = C_6H_5.CH:C_7H_8ON_2S$. *B.* Aus Methylallylthiohydantoïn (Spl. Bd. I, S. 744) und Benzaldehyd mit Aetznatron in alkoholischer Lösung (A., *C.* **1899** II, 805). — Gelblichweisse Nadeln. Schmelzp.: 78°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

β-**Benzyliden-N-Phenylthiohydantoïn** $C_{16}H_{12}ON_2S = \begin{matrix} C_6H_5.CH:C.S.C:N.C_6H_5 \\ CO.NH \end{matrix}$. *B.* Aus Phenylthiohydantoïn (S. 203) und Benzaldehyd mit Aetznatron in alkoholischer Lösung (A., *C.* **1899** II, 805). — Körnig krystallinisches Pulver. Schmelzp.: ca. 201°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

β-**Benzyliden-Aethylphenylthiohydantoïn** $C_{18}H_{16}ON_2S = C_6H_5.CH:C_{11}H_{10}ON_2S$. *B.* Aus Aethylphenylthiohydantoïn (S. 203) und Benzaldehyd mit Aetznatron in alkoholischer Lösung (A., *B.* **31**, 137; *C.* **1899** II, 805). — Gelblichweisse Nadeln. Schmelzpunkt: 97°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Aether, sehr wenig in Wasser.

β-**Benzyliden-Allylphenylthiohydantoïn** $C_{19}H_{16}ON_2S = C_6H_5.CH:C_{12}H_{10}ON_2S$. Prismen. Schmelzp.: 106°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol (A., *C.* **1899** II, 805).

7) ****Phenylglycidsäure*** $C_6H_5.\overbrace{CH.CH}^{O}.CO_2H$ (*S. 1638—1640*). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei gelindem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phenyljodhydracrylsäure (S. 932) mit 1 Mol.-Gew. Sodalösung (ERLENMEYER jun., *A.* **289**, 280). — Wird durch heisse, conc. Salzsäure in Phenylbrenztraubensäure (S. 957) übergeführt (E. jun., *B.* **33**, 3001).

***Nitrophenylglycidsäure** $C_9H_7O_5N = NO_2.C_6H_4.\overbrace{CH.CH}^{O}.CO_2H$ (*S. 1639—1640*). a) ***o-Säure** (*S. 1639*). {*B.* Durch Stehenlassen von Nitrophenylchlormilchsäure ..... (BAEYER, *B.* **13**, 2262}; vgl. D.R.P. 11857; *Frdl.* **I**, 129).

S. 1640, Z. 13 v. o. statt: „$C_{11}H_{12}ClNO_5 = C_9H_7ClNO_5.C_2H_5$" *lies:* „$C_{11}H_{10}ClNO_5 = C_9H_5ClNO_5.C_2H_5$".

Derivate der *β*-Phenyl-*β*-Oxyacrylsäure $C_6H_5.C(OH):CH.CO_2H$ *s. S. 961—962.*

8) ****Oxymethylenphenylessigsäure, α-Phenyl-β-Oxyacrylsäure, Formylphenylessigsäure*** $HO.CH:C(C_6H_5).CO_2H = HOC.CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1640*). ***Methylester** $C_{10}H_{10}O_3 = C_9H_7O_3.CH_3$ (*S. 1640*). Existirt in zwei Modificationen, zu denen vielleicht noch eine dritte hinzukommt (BÖRNER, *C.* **1900** I, 122).

a) *α*-Ester $HO.CH:C(C_6H_5).CO_2.CH_3$?. Krystalle. Schmelzp.: 40—42°. Kp_{10}: 121°. Kp_{14}: 130,5°. Kp_{18}: 133°. Kp_{23}: 138°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Absorbirt ziemlich stark elektrische Wellen und wandelt sich nicht spontan in den *β*-Ester um. Giebt, wie seine Salze, in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ blauviolette Färbung, die durch Zusatz von Natriumacetat in rothviolett umschlägt. — Natriumverbindung $Na.C_{10}H_9O_3$. Pulver. Schmelzp.: 80°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Wasser. Leicht zersetzlich. — Die Kupferverbindungen entstehen aus dem Methylester und Kupferacetat in methylalkoholischer Lösung. — Normale Kupferverbindung $(C_{10}H_9O_3)_2Cu$. Hellgrüne Nadeln (aus Methylalkohol), Krystallalkohol enthaltend. Zersetzt sich bei 194—196°. — Basische Kupfer-Methylverbindung $C_{10}H_9O_3.Cu.O.CH_3$. Geht beim Umkrystallisiren aus Aethylalkohol in die Aethylverbindung $C_{10}H_9O_3.Cu.O.C_2H_5$ (mikroskopische, vierseitige Täfelchen) über.

b) *β*-Ester $HOC.CH(C_6H_5).CO_2.CH_3$?. *B.* Aus der wässerigen Lösung der Natriumverbindung des *α*-Esters und verdünnter, eiskalter Schwefelsäure (BÖRNER, *C.* **1900** I, 122). — Krystallnadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 72—74°. Leicht löslich in Lösungsmitteln, ausser in Benzol. Wandelt sich bei längerem Stehen unter Gelbfärbung und theilweiser Verflüssigung in *α*-Ester um. Reagirt nicht mit $FeCl_3$ und sehr unvollkommen mit Phenylisocyanat unter Bildung des Carbanilsäurederivats des *α*-Esters (S. 956).

***Aethylester** $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$ (*S. 1640*). Existirt ausser in der **α*- und **β*-Form noch in einer dritten Form (*γ*-Ester), die beim Fällen einer eben gefrierenden, wässerigen Lösung der Natriumverbindung des *α*-Esters mit einem Ueberschusse verdünnter, eben gefrierender Schwefelsäure erhalten wird (B., *C.* **1900** I, 122).

Die *α*- und die *β*-Form verhalten sich optisch in Lösungen (von Chloroform, Methylal, Aethylalkohol) gleich (BRÜHL, *Ph. Ch.* **34**, 46).

Ueber den Schmelzpunkt vgl. auch: WOLF, *C.* **1900** I, 1098. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 953).

a) **α*-Ester (*S. 1640*). *B.* Man giebt, schliesslich unter Kühlung, 38 g Ameisensäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 141) und 71 g Phenylessigsäureäthylester (S. 813) zu 10 g

mit 400 g absolutem Aether übergossenem Natriumdraht, schüttelt die ätherische Lösung nach eintägigem Stehen zweimal mit kaltem Wasser aus und extrahirt die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte, wässerige Lösung zweimal mit Aether. Man verdunstet den filtrirten, ätherischen Auszug im Vacuum, löst den Rückstand (1 Thl.) in 9—10 Thln. Alkohol und fällt durch Kupferacetat (auf je 10 g Ester 5,5 g Kupferacetat, gelöst in der 20 fachen Menge Wasser); das ausgeschiedene Kupfersalz zersetzt man durch verdünnte Schwefelsäure und schüttelt den α-Ester mit Aether aus (W. WISLICENUS, *A.* **291**, 164). Aus der β-Modification (s. u.) beim Erwärmen auf 70°, wie auch beim Behandeln mit Alkohol u. s. w. (W.). — Flüssig. Kp_{15}: 135°. Kp_{25}: 146°. D^{15}_{15}: 1,12435. D^{20}_{20}: 1,12045. Molekulare Verbrennungswärme: 1318,7 cal. für constantes Volumen. Magnetische Molekularrotation: 19,322 bei 15° (PERKIN, *A.* **291**, 185). Molekularrefraction: BRÜHL, *A.* **291**, 219. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w. Der reine α-Ester verändert sich nicht beim Liegen im zugeschmolzenen Rohre. Lässt man ihn indessen mit einem Kryställchen des β-Esters in Berührung, so wandelt er sich allmählich in den festen β-Ester um; in letzteren geht er auch beim Stehen in alkoholischer Lösung über; höhere Temperatur und höhere Concentration befördert die Bildung des β-Esters. Der α-Ester zeigt im flüssigen Zustande sehr starke Absorption für schnelle, elektrische Schwingungen, die mit zunehmender Umwandlung in den β-Ester geringer wird und nach vollständigem Erstarren sehr gering ist (DRUDE, WISLICENUS, *A.* **312**, 35). Er bildet beständige Salze mit Natrium, Kupfer und Ferrieisen. Das Natriumsalz (s. u.) erleidet in wässeriger Lösung Umlagerung; die in der conc., eiskalten Lösung vorhandene Form giebt mit $FeCl_3$ Violettfärbung, mit $CuSO_4$ die grüne α-Kupferverbindung, mit überschüssiger Schwefelsäure eine grösstentheils ölige Fällung; die verdünnte Lösung dagegen giebt, nachdem sie kurze Zeit gestanden hat, mit Kupfersulfat einen Niederschlag der unbeständigen β-Verbindung, mit $FeCl_3$ nur schwache Färbung, mit H_2SO_4 festen β-Ester (W., *A.* **312**, 44). Einfluss der Lösungsmittel auf die Eisenchloridreaction: W., *B.* **32**, 2839. Der α-Ester verbindet sich mit Phenylcarbonimid (S. 183). Er giebt mit Anilin und Homologen (wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Anilido-[Toluido- u. s. w.]-phenylacrylsäureester) beim Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol β-Phenyl-γ-Oxychinolin (Spl. zu Bd. IV, S. 428) und Homologe (BÖRNER). Beim Erwärmen mit etwa 50%iger Schwefelsäure tritt Spaltung in Phenylacetaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 52), CO_2 und Alkohol ein (B.). — $Na.C_{11}H_{11}O_3$. *B.* Aus 8 g α-Ester, gelöst in 150 ccm absolutem Aether, und 1 g Natriumdraht (W., *A.* **291**, 204). Kugelige Krystalle. Schmelzp.: gegen 120°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt, das trockene Salz dagegen tiefblau. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. Krystallisirt aus heissem Alkohol mit 2 Mol. Alkohol in grünen Nädelchen. Schmelzp.: 171—173°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether.

b) *β-Ester (*S. 1640*). *B.* Krystallisirt aus Rohproducten der α-Modification aus (WISLICENUS, *A.* **291**, 167). Man wäscht das ausgeschiedene Product mit wenig Chloroform, und dann mit wenig Aether. — Aus dem α-Ester, durch Einsäen eines Krystalles des β-Esters oder schneller durch Eintröpfeln des in kalter, verdünnter Natronlauge gelösten α-Esters in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure (W.). — Blättchen aus Chloroform. Schmelzp.: gegen 70° (vgl. indess: W., *A.* **312**, 37). D: 1,271. Molekulare Verbrennungswärme: 1315,5 cal. für constantes Volumen. Magnetische Molekularrotation: 16,544 bei 17,5° (PERKIN, *A.* **291**, 186). Molekularrefraction: BRÜHL, *A.* **291**, 219. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und CCl_4, sehr leicht in Soda. Geht in alkoholischer Lösung theilweise in die α-Modification über; rascher erfolgt dieses mit Chloroform oder Benzol. Der reine β-Ester verändert sich nicht beim Liegen im zugeschmolzenem Rohre; im offenen Gefäss verflüssigt er sich allmählich, indem theilweise Zersetzung, theilweise Umwandlung in den α-Ester erfolgt. Er verbindet sich in der Kälte nicht mit Phenylcarbonimid (S. 183). Beim Vermischen der eiskalten Lösungen vom Natriumsalz des β-Esters und von $CuSO_4$ entsteht ein hellbläulichgrüner Niederschlag eines Salzes $Cu(C_{11}H_{11}O_3)_2$; dieses lagert sich äusserst leicht, vollständig schon nach 24 Stunden in das Kupfersalz des α-Esters um (W., *A.* **291**, 213).

c) γ-Ester. *B.* Beim plötzlichen Zerlegen kleiner Mengen Natriumformylessigester mit eiskalter Schwefelsäure bei sehr tiefer Temperatur (W., *A.* **312**, 37). — Schmelzp.: gegen 100°. Lässt sich aus Benzol von 35° unter Erniedrigung des Schmelzpunktes umkrystallisiren. Giebt keine Reaction mit $FeCl_3$ (BÖRNER, *C.* **1900** I, 122). Beim Schmelzen entsteht α-Ester (W.).

Acetat des Oxymethylenphenylessigsäureäthylesters $C_{13}H_{14}O_4 = C_2H_3O.O.CH:C(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von α- oder β-Formylphenylessigester (s. o.) mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 160° (W. WISLICENUS, *A.* **291**, 191). — Oel. Kp_{18}: 184°. Brechungsindex: BRÜHL, *Ph. Ch.* **34**, 54.

Carbanilsäurederivat des Oxymethylenphenylessigsäuremethylesters $C_{17}H_{15}O_4N$ = $C_6H_5.NH.CO.O.CH:C(C_6H_5).CO_2.CH_3$. Nadeln (aus warmem Alkohol). Schmelzp.: 133° bis 134°. Sehr leicht löslich in Aether und Chloroform, löslich in warmem Alkohol und Benzol (Börner, *C.* **1900** I, 122).

Carbanilsäurederivat des Oxymethylenphenylessigsäureäthylesters $C_{18}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5.NH.CO.O.CH:C(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei längerem Stehen von Oxymethylenphenylessigsäureäthylester (α-Form) (S. 954—955) mit Phenylcarbonimid (W., *A.* **291**, 200). — Mikroskopische Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen in Phenylcarbonimid und Oxymethylenphenylessigester.

α-Benzoat des Oxymethylenphenylessigsäureäthylesters $C_{18}H_{16}O_4$ = $C_6H_5.CO.O.CH$ ⁚ $C_2H_5.O_2C.C.C_6H_5$? *B.* Man suspendirt reine Natriumverbindung des Oxymethylenphenylessigesters (α-Form) (S. 955) in absolutem Aether und versetzt in der Kälte mit der berechneten Menge Benzoylchlorid; nach zweitägigem Stehen in der Kälte, wobei öfter umgeschüttelt wird, versetzt man mit Wasser und lässt die abgehobene ätherische Lösung verdunsten (W., *A.* **312**, 46). — Oelig. Kp_{18}: 245—246°. Bei wiederholter Destillation fällt der Siedepunkt und es findet Umwandlung in das β-Benzoat (s. u.) statt. Giebt mit Brom das gleiche zersetzliche Dibromid vom Schmelzp.: 66—67°, wie das β-Benzoat.

β-Benzoat des Oxymethylenphenylessigsäureäthylesters $C_{18}H_{16}O_4$ = $C_6H_5.CO_2.CH$ ⁚ $C_6H_5.C.CO_2.C_2H_5$? (vgl. W., *A.* **312**, 45). *B.* Neben α-Benzoat (s. o.), wenn bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die in Aether suspendirte Natriumverbindung des Oxymethylenphenylessigesters nicht gekühlt, oder wenn die Natriumverbindung vorerst in trockenem Aether gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt wird oder wenn Benzoylchlorid auf die in Wasser gelöste Natriumverbindung einwirkt (W., *A.* **291**, 194; **312**, 47). — Prismen. Schmelzp.: 87—88°. Kp_{18}: 241—242°.

α-m-Nitrobenzoat des Oxymethylenphenylessigsäureäthylesters $C_{18}H_{15}O_6N$ = $NO_2.C_6H_4.CO_2.CH$ ⁚ $C_2H_5.O_2C.C.C_6H_5$? *B.* Aus molekularen Mengen der Natriumverbindung des Oxymethylenphenylessigesters (S. 955) und m-Nitrobenzoylchlorid in absolut-ätherischer Lösung bei niederer Temperatur (W., *A.* **312**, 48). — Prismen (aus Essigester). Monoklin (Groth). Schmelzp.: 101—102°. Kp_{23}: 287—288° (fast unzersetzt) unter theilweiser Umlagerung in das β-m-Nitrobenzoat. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Essigester, schwer in Aether, sehr wenig in Petroleumäther. Brechungsindex: Brühl, *Ph. Ch.* **34**, 54. Addirt in Chloroformlösung 1 Mol. Brom unter Bildung eines farblosen, nicht krystallisirenden Dibromids. Wird in ätherischer Lösung durch Phenylhydrazin gespalten, dabei entsteht m-Nitrobenzoylphenylhydrazid vom Schmelzp.: 158—159°.

β-m-Nitrobenzoat des Oxymethylenphenylessigsäureäthylesters $C_{18}H_{15}O_6N$ = $NO_2.C_6H_4.CO_2.CH$ ⁚ $C_6H_5.C.CO_2.C_2H_5$? *B.* Durch Umlagerung des α-m-Nitrobenzoates (s. o.) bei wiederholter Destillation im Vacuum oder 1-stdg. Erhitzen auf 200—220° (W., *A.* **312**, 49). Durch Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf eine kalte, wässerige Lösung von Natrium-Oxymethylenphenylessigester (S. 955) (W.). — Täfelchen (aus Aether) oder Prismen (aus Essigester). Triklin (Groth). Schmelzp.: 117—118°. Destillirt im Vacuum in kleinen Mengen fast unzersetzt. Brechungsindex: *Ph. Ch.* **34**, 54. Liefert in Chloroformlösung mit 1 Mol. Brom anscheinend das gleiche, nicht krystallisirende Dibromid wie das α-m-Nitrobenzoat. Durch Phenylhydrazin in ätherischer Lösung wird es schwerer gespalten als dieses.

Semicarbazon des Formylphenylessigsäuremethylesters $C_{11}H_{13}O_3N_3$ = $CH_3.CO_2.CH(C_6H_5).CH:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Esters (S. 954) und salzsaurem Semicarbazid in wässeriger Lösung (Börner, *C.* **1900** I, 122). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether.

Semicarbazon des Formylphenylessigsäureäthylesters $C_{12}H_{15}O_3N_3$ = $C_2H_5.CO_2.CH(C_6H_5).CH:N.NH.CO.NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130—131° (B., *C.* **1900** I, 122). Löslich in Alkohol, heissem Benzol, Chloroform und Wasser, schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Geht beim Erhitzen auf etwa 170—173° in 1-Carbamino-4-Phenylpyrazolon(5) über.

Nitril der Formylphenylessigsäure, Oxymethylenbenzylcyanid C_9H_7ON = $OH.CH:C(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Benzylcyanid, Ameisensäureester und Natrium (W. Wislicenus, *A.* **291**, 202). Aus Ameisensäureester und Benzylcyanid durch Natriumalkoholat

unter Aether bei Ausschluss von Wasser und Alkohol (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] 55, 331). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 157—158° (W., SCH.); 165—166° (WI). Löslich in Alkohol, Benzol und heissem Wasser, unlöslich in Petroleumäther. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 310; *B.* 30. 964. Wird durch Alkalien und NH_3 leicht gespalten. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer. $FeCl_3$ giebt in starker Verdünnung blauviolette Färbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Conc. Salzsäure liefert bei 130—140° Phenylessigsäure und CO. Ammoniakgas bei 160° giebt Bisphenylcyanvinyl-Amin $NH[CH:C(CN).C_6H_5]_2$ (W., SCH., *J. pr.* [2] 55, 331). Mit $BaCl_2$ entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, mit $CuSO_4$ ein blauer Niederschlag (W., SCH.).

Carbanilsäurederivat des Oxymethylenbenzylcyanids $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.O.CH:C(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Oxymethylenbenzylcyanid und Phenylcarbonimid (W.). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 153—154°. Wird erst nach Erhitzen über den Schmelzpunkt durch $FeCl_3$ gefärbt.

Benzoat des Oxymethylenbenzylcyanids $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_5.CO.O.CH:C(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Oxymethylenbenzylcyanid durch Benzoylchlorid + Alkali (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] 55, 340). — Nadeln. Schmelzp.: 116—117°. Löslich in Benzol, nicht in Petroleumäther, unlöslich in Alkali. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit $FeCl_3$ Gelbfärbung.

Verbindung $C_{18}H_{10}N_2 = C_6H_5.C(CN):C:C:C(CN).C_6H_5$ (?). *B.* Aus Oxymethylenbenzylcyanid durch Erwärmen mit PCl_5 (W., SCH., *J. pr.* [2] 55, 340). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 186—187° (sintert bei 182°). Löslich in Benzol, schwer löslich in absolutem Alkohol.

Verbindung $C_9H_8ON_2 = C_6H_5.C(CN):CH.NH(OH)$ (?). *B.* Aus Oxymethylenbenzylcyanid durch NH_4OCl in Alkohol (W., SCH., *J. pr.* [2] 55, 342). — Weisse Nadeln oder breite Tafeln. Schmelzp.: 98°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Conc. Salzsäure spaltet in Hydroxylamin, NH_3 und Phenylessigsäure.

11) ****Phenylpropanonsäure, Phenylbrenztraubensäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.CO_2H$ (*S. 1641—1642*). *B.* Aus Phenylglycidsäure (S. 954) durch heisse, conc. Salzsäure (ERLENMEYER jun., *B.* 33, 3002). — Liefert mit NH_3 *nicht Phenyl-β-Aminomilchsäure*, sondern das Amid $C_{17}H_{18}O_2N_2$ des Phenacetylphenylalanins (S. 836) (E. jun., *B.* 30, 2977; E. jun., KUNLIN, *A.* 307, 154).

Phenylbrenztraubensäure ist nach RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* 77, 241 wahrscheinlich α-Oxyzimmtsäure $C_6H_5.CH:C(OH).CO_2H$. *Derivate der α-Oxyzimmtsäure s. Hptw. Bd. II, S. 1637—1638 und Spl. Bd. II, S. 953—954.*

Oxim des Phenylbrenztraubensäureäthylesters, α-Oximidohydrozimmtsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5.CH_2.C(:NOH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benzylacetessigester, Aethylnitrit und Natriumäthylat (DIECKMANN, GRÖNEVELD, *B.* 33, 600). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn.

Phenylcyanbrenztraubensäure** $C_{10}H_7O_3N$ (*S. 1642*). a) ****1¹-Säure $C_6H_5.CH(CN).CO.CO_2H$ (*S. 1642*). Durch Einwirkung von freiem Phenylhydrazin entstehen hauptsächlich Oxalsäurederivate des Hydrazins; Phenylhydrazin in Eisessig erzeugt zwei isomere Phenylhydrazone (ERLENMEYER, *B.* 33, 2592).

***Aethylester** $C_{12}H_{11}O_3N = C_{10}H_6NO_3.C_2H_5$ (*S. 1642*). a) ***α-Derivat** (*S. 1642*). Liefert mit Benzaldehyd bei 14-tägiger Einwirkung von conc. Salzsäure α-Oxo-β,γ-Diphenylbutyrolacton (E. jun., LUX, *B.* 31, 2222).

Oxim des Phenylcyanbrenztraubensäureäthylesters $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.CH(CN).C(:N.OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim 10-stdg. Erhitzen von 3 g des Esters mit etwas überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin (2 g) in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler (E. jun., *B.* 33, 2594). — Centimetergrosse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 119—120°. Löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser, Aether und Chloroform.

Nitrophenylbrenztraubensäure $C_9H_7O_5N = NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.CO_2H$. a) ***o-Nitroverbindung.*** *B.* Man löst 46 g Natrium in 920 g absolutem Alkohol, giebt eine Mischung von 146 g Oxalsäurediäthylester und 137 g o-Nitrotoluol hinzu und digerirt 3 Tage bei 35—40°. Die alsdann dickflüssige, dunkelrothe Reactionsmasse versetzt man, unter Vermeidung von Erwärmung, mit 187,5 g 20%iger Salzsäure, verdunstet den Alkohol im Wasserbade, extrahirt den Rückstand mehrmals mit Aether und entzieht letzterem die Nitrophenylbrenztraubensäure durch mehrmaliges Durchschütteln mit 5%iger Natronlauge. Aus ihrer alkalischen Lösung fällt man die Hauptmenge der Säure durch Salzsäure als bald erstarrendes Oel aus und gewinnt den Rest durch Ausäthern. (Ausbeute: 55% der Theorie) (REISSERT, *B.* 30, 1036; D.R.P. 92794; *Frdl.* IV, 160). — Gelbliche

Nadeln aus Benzol, die bei 115° sintern und bei ca. 121° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in Benzol und $CHCl_3$, sehr wenig in Ligroïn. Die wässerige Lösung der Säure wird durch $FeCl_3$ tief smaragdgrün gefärbt. Die Salze sind leicht zersetzlich, die Alkalisalze tief braunroth gefärbt. Durch Erhitzen mit Alkali wird Orthonitrotoluol abgespalten, während gleichzeitig in geringer Menge Isatin und o-Dinitrodibenzyl entstehen. Erwärmen mit conc. Schwefelsäure ergiebt unter CO-Entwickelung o-Nitrophenylessigsäure. Die Oxydation führt, je nach der Wahl des Mittels, zu o-Nitrobenzaldehyd, o-Nitrobenzoësäure oder o-Nitrophenylessigsäure. Brom in Alkali liefert o-Nitrobenzylidenbromid; durch Einwirkung von Chlorkalk entsteht unter anderen Producten eine bei 160° schmelzende Verbindung $C_{16}H_{12}O_6N_2$ (o-Dinitrodibenzyldiketon ?). Zinkstaub + Eisessig reducirt zu α-Indolcarbonsäure, Natriumamalgam zu N-Oxyindolcarbonsäure. Salpetrige Säure liefert primär vermuthlich o-Nitrophenylisonitrosobrenztraubensäure, in Folge secundärer Reactionen aber o-Nitrobenzonitril.

b) ***p-Nitroverbindung.*** *B.* Aus p-Nitrotoluol, Oxalsäureäthylester und Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung (vgl. die o-Verbindung) (Reissert, *B.* **30**, 1047; D.R.P. 92794; *Frdl.* **IV**, 160). — Orangegelbe, 1 Mol. Essigsäure haltende Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, ziemlich in Eisessig, schwer in Wasser, sehr wenig in Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung der Säure wird durch $FeCl_3$ bläulichgrün gefärbt. Giebt bei Oxydation mit CrO_3 p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzoësäure. — Alkalisalze: Intensiv braunroth gefärbt, beim Erhitzen ihrer Lösungen Zersetzung erleidend. — $Ca(C_9H_6O_5N)_2$. Hellgelbe Kryställchen. Verpufft beim Erhitzen.

12) ****3-Phenylpropanal(3)-Säure(1), Benzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 1642—1646*). *B.* Aus der β-Aethoxyzimmtsäure (S. 961) oder ihrem Ester durch Behandlung mit Salzsäure (Leighton, *Am.* **20**, 137). {Beim Versetzen von Aethylbenzoat .... Natriumäthylat .... Aethylacetat .... (Claisen, Lowman, *B.* **20**, 653}; D.R.P. 40747; *Frdl.* **I**, 217). {Beim Vermischen von Acetophenon mit Diäthylcarbonat .... (C., *B.* **20**, 656}; D.R.P. 40747; *Frdl.* **I**, 217). Siehe auch unten den Aethylester. — Schmelzp.: 102° bis 103° (unter Zersetzung) (L.).

Derivate der desmotropen Form $C_6H_5.C(OH):CH.CO_2H$ siehe auch S. 961—962 unter β-Oxyzimmtsäure.

*Aethylester, Benzoylessigester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1643 bis 1644*). *Darst.* Durch 5—10 Minuten langes Erwärmen, auf 35—40°, unter Umschütteln, von 40 g rohem Natrium-Benzoylacetessigester (Hptw. Bd. II, S. 1867), gelöst in 100 ccm Wasser, mit 9 g NH_4Cl und 25 ccm Ammoniak von 10% (Claisen, *A.* **291**, 71). Man schüttelt das Product mit Aether aus. — Kp_{18}: 159—165°. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,39 bei 18,8° (Perkin, *Soc.* **69**, 1238). Absorbirt elektrische Schwingungen bei 20° sehr stark, bei 65° sehr wenig, bei 75° gar nicht; scheint danach bei gewöhnlicher Temperatur eine Mischung von $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2R$ mit $C_6H_5.C(OH):CH.CO_2R$ zu sein, bei wachsender Temperatur mehr und mehr ketisirt zu werden (Drude, *B.* **30**, 952; *Ph. Ch.* **23**, 310). Dielektricitätsconstante: Löwe, *W.* **66**, 398; Drude. Einfluss der Lösungsmittel auf die Eisenchloridreaction: Wislicenus, *B.* **32**, 2839 Anm. Mit Chlorbernsteinsäureester (Hptw. Bd. I, S. 658) und Natriumäthylat entsteht α-Benzoyltricarballylsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 2048). Beim Versetzen des Natriumsalzes mit Chlorfumarsäureester (Spl. Bd. I, S. 322) entsteht Benzoylaconitsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 2048). Verbindet sich bei 0° mit 1 Mol. NH_3. Mit Methylamin entsteht eine Verbindung, die allmählich in H_2O und β-Methyliminohydrozimmtsäureester (S. 959) zerfällt. Beim Stehen mit NH_3 wird β-Aminozimmtsäureamid (S. 959) gebildet. Vereinigt sich spontan mit Benzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 29) zum α-Benzoyl-β-Anilino-β-Phenylpropionsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 1713), dessen Enolform bei Gegenwart einer Spur Natriumäthylat erhalten wird (Schiff, *B.* **31**, 607). — Ammoniakverbindung $C_{11}H_{12}O_3.NH_3$. *B.* Durch Einleiten bei 0° von NH_3 in die Lösung von Benzoylessigester in wasserfreiem Aether (Goldschmidt, *B.* **29**, 105). Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 178°. Sublimirbar. — *Neutrale Kupferverbindung $C_{22}H_{22}O_6Cu = Cu[O.C(C_6H_5):CH.CO.O.C_2H_5]_2$. Grüne Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 182—183° (Wislicenus, *B.* **31**, 3157). — Basische Kupferverbindung $C_6H_5.C(O.Cu.O.CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der neutralen Verbindung mit Methylalkohol (W.). Blaue Nädelchen aus Methyl- + Aethyl-Alkohol, die sich beim Erhitzen allmählich zersetzen und beim Erwärmen mit Benzoylessigester oder Kochen mit Benzol wieder in das neutrale, grüne Salz übergehen (W.).

Benzoylessigsäure-p-Phenetidid $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigester und p-Phenetidin (S. 397) bei 120—130° (Foglino, *C.* **1898 I**, 501). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 139—140°. Unlöslich in kaltem Wasser.

Imid des Benzoylessigsäureamids, β-Aminozimmtsäureamid $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5.C(:NH).CH_2.CO.NH_2 = C_6H_5.C(NH_2):CH.CO.NH_2$. *B.* Aus Benzoylessigester und NH_3 (GUARESCHI, *C.* **1896** I, 603). — Tafeln. Schmelzp.: 164,5—165°. $FeCl_3$ bewirkt Violettfärbung.

Methylimid des Benzoylessigsäureäthylesters, β-Methyliminohydrozimmtsäureäthylester, β-Methylaminozimmtsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5.C(:N.CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.C(NH.CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Stehen einer mit Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) versetzten Lösung von Benzoylessigester in Aether (C. GOLDSCHMIDT, *B.* **29**, 105). — Oel.

β-Diäthylaminozimmtsäureäthylester $C_6H_5.C[N(C_2H_5)_2]:CH.CO_2.C_2H_5$ *s. S. 857.*

Benzylimid des Benzoylessigsäureäthylesters, β-Benzylaminozimmtsäureäthylester $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5.C(:N.CH_2.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.C(NH.CH_2.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim anhaltenden Digeriren von Benzylamin (S. 286) mit Benzoylessigester auf dem Wasserbad (HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3005). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373.

*Benzoylessigsäurenitril, ω-Cyanacetophenon $C_9H_7ON = C_6H_5.CO.CH_2.CN$ (*S. 1645*). *Darst.* Durch Einwirkung von KCN auf Phenacylbromid in verdünnter, alkoholischer Lösung (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**. 1127). Möglichst fein zerriebenes Iminobenzoylmethylcyanid (vgl. unten) wird, mit wenig Wasser angerührt, in einem grossen Scheidetrichter mit einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure tüchtig durchgeschüttelt (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 134). — Giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam β-Phenyl-β-Milchsäurenitril (S. 931). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin bildet sich neben dem wahren Phenylhydrazon durch Umwandlung desselben sein Isomeres, das 1,3-Diphenyl-5-Iminopyrazolin.

Imid des Benzoylessigsäurenitrils $C_6H_5.C(:NH).CH_2.CN$ *s. Iminobenzoylmethylcyanid Hptw. Bd. II, S. 1216 und Spl. Bd. II, S. 763*

S. 1645, Z. 26 v. u. statt: „$C_9H_7Br_2N_2O$" lies: „$C_9H_8ON_2Br_2$".

Oximanhydrid der Benzoylessigsäure $\begin{matrix}CH_2.CO\\ \vdots \\ C_6H_5.C\text{——}N\end{matrix}\!\!>\!O$ = *Phenylisoxazolon, s. Hptw. Bd. IV, S. 305.*

*1²-Cyanbenzoylessigsäure $C_{10}H_7O_3N = C_6H_5.CO.CH(CN).CO_2H$ (*S. 1646*). Die Benzoylcyanessigsäureester $C_6H_5.CO.CH(CN)(CO_2R)$ reagiren in ihrer Silberverbindung in der tautomeren Form $C_6H_5.C(OH):C(CN)(CO_2R)$ (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1591). Alkylderivate dieser Form s. Spl. zu Bd. II, S. 1961.

13) ***o-Acetylbenzoësäure, Acetophenon-o-Carbonsäure*** $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1646—1650*). Beim Destilliren mit Methylamin entsteht Methylenphtalmethimidin (vgl. unten). Ebenso entsteht beim Erhitzen der Säure oder ihres Aethylesters mit Benzylamin auf 100° Methylenphtalbenzylimidin (s. u.). Beim Erhitzen mit Glykocoll entsteht Methylenphtalimidylessigsäure (s. o.).

S. 1646, Z. 10 v. u. statt: „$C_{18}H_{17}N_3O_3$" lies: „$C_{18}H_{17}O_2N_3$".

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 5 g Säure mit 50 ccm Alkohol und 5 Tropfen conc. Salzsäure auf 100° (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2521). — Oel. Kp: 279°.

Methylenphtalmethimidin $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}C:CH_2\\ CO\end{matrix}\!\!>\!N.CH_3$, *s. Hptw. Bd. II, S. 1873 und Spl. dazu. Desgleichen die entsprechende N-Aethyl- und N-Phenylverbindung.*

Methylenphtalbenzylimidin $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}C(:CH_2)\\ CO\end{matrix}\!\!>\!N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei ³/₄-stdg. Erhitzen auf 140° von 4 g Acetophenon-o-Carbonsäure mit 3 g Benzylamin (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2521). Bei ¹/₂-stdg. Erhitzen von Acetophenon-o-Carbonsäureäthylester (s. o.) mit Benzylamin auf 160° (G., S.). — Prismen aus Essigester. Schmelzpunkt: 122°.

Methylenphtalimidylessigsäure $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}C(:CH_2)\\ CO\end{matrix}\!\!>\!N.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Mol.-Gew. Acetophenon-o-Carbonsäure und 1 Mol.-Gew. Glykocoll auf 160° (G., GIEBE, *B.* **29**, 2519). — Säulen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 199—200° unter Schäumen. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in CO_2 und Methylenphtalmethimidin (vgl. oben). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer

in Benzol, unlöslich in Ligroïn und kochendem Wasser. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Methylphtalimidinessigsäure (S. 933). — $Ag.C_{11}H_8O_3N$. Nadeln.

Methylester $C_{12}H_{11}O_3N = C_{11}H_8NO_3.CH_3$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen auf 100° von 2 g Säure mit 25 ccm absolutem Methylalkohol und 5 Tropfen conc. Salzsäure (G., G., *B.* **29**, 2522). Bei 8—10 Minuten langem Erhitzen auf 150° von 1 Mol.-Gew. Acetophenon-o-Carbonsäure mit 1 Mol.-Gew. Glykocollmethylester (G., G.). — Nadeln. Schmelzpunkt: 105—106°. Schwer löslich in Aether und Benzol, sehr leicht in Chloroform und Alkohol.

Jodmethylat des Acetophenoncarbonsäurehydrazons $C_{10}H_{13}O_2N_2J = HO_2C.C_6H_4.C(CH_3):N.NH_2.CH_3J$. *B.* Bei der Methylirung von 1-Methylphtalazon (s. u.) in Gegenwart von KOH (Gabriel, Eschenbach, *B.* **30**, 3032 Anm.). — Krystalle aus warmem Wasser. Schmelzp.: 201° unter Schäumen.

***1-Methylphtalazon** $C_9H_8ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO \quad NH \\ \quad \cdot \\ C(CH_3):N\end{matrix}$ (*S. 1647*). *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-4-Chlorphtalazin mit Jodwasserstoffsäure und rohem Phosphor (in geringer Menge) (G., E., *B.* **30**, 3028).

1,3-Dimethylphtalazon $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO——N.CH_3 \\ \quad \cdot \\ C(CH_3):N\end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von KOH auf 1-Methylphtalazin-3-Jodmethylat, neben 1,3-Dimethyl-3,4-Dihydrophtalazin (G., E., *B.* **30**, 3032). Durch Methylirung von 1-Methylphtalazon (s. o.) (G., E.). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 109—110°. Sublimirt bei höherer Temperatur.

S. 1648, Z. 12 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 118—119°".

***Dichlormethylenphtalyl** $C_9H_4O_2Cl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C:CCl_2 \\ >O \\ CO\end{matrix}$ (*S. 1648*). *B.* Aus der Trichloracetophenyldichloressigsäure (S. 970) durch starkes Erhitzen oder beim Kochen mit Natriumacetat und Wasser, sowie mittels conc. Schwefelsäure (Zincke, Egly, *A.* **300**, 186, 202). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 127°.

* **Tetrachlormethylphtalid** $C_9H_4O_2Cl_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CCl.CCl_3 \\ >O \\ CO\end{matrix}$ (*S. 1648*). *B.* Durch längeres Einleiten von Chlor bei 200° in α-Methylphtalid (S. 933) oder o-Aethylbenzoësäure (Giebe, *B.* **29**, 2541). — Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in Wasser.

***Trichloracetylbenzoësäure** $C_9H_5O_3Cl_3 = CCl_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1648*). *B.* Durch Erhitzen der o-Trichloracetophenyldichloressigsäure (S. 970) mit Sodalösung (unter Auftreten von Chloroform) (Z., E., *A.* **300**, 200). — Schmelzp.: 139°.

15) ****m-Toluylameisensäure, m-Tolylglyoxylsäure*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.CO_2H)^3$ (*S. 1650—1653*). **Lactam-o-Toluid der 2-Amino-m-Tolylglyoxylsäure, o-Methylisatin-α-o-Toluid** $C_{16}H_{14}ON_2$ = [Strukturformel: Benzolring mit CH_3, NH, CO; >C:N–C₆H₄–CH_3]. *B.* Man trägt das aus Hydrocyan-Carbodi-o-tolylimid (S. 259) mittels Schwefelammonium dargestellte Thioamid in warme conc. Schwefelsäure ein (Geigy & Co., D.R.P. 115465; *C.* **1901** I, 71). — Braunrothe, spiessförmige Krystalle. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether mit braunrother, in heissem Benzol mit himbeerrother Farbe. Die braune alkoholische Lösung wird auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge intensiv blau.

o,o'-Dimethylindigo $C_{18}H_{14}O_2N_2$ = [Strukturformel: zwei Ringe mit CH_3, NH, CO, verbunden durch C:C]. *B.* Durch Verschmelzen von o-Tolylglycin (S. 257) mit KOH allein oder unter Zusatz von Kalk (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 58276, 63310; *Frdl.* **III**, 276, 279). — Schiefwinklige Prismen aus Anilin. — Ueber das Diäthylderivat vgl.: B. A.- u. S., D.R.P. 61712; *Frdl.* **IV**, 278).

***Lactam der 4-Amino-m-Tolylglyoxylsäure, p-Methylisatin** $C_9H_7O_2N$ = [Strukturformel: Ring mit CH_3, NH, CO, >CO] (*S. 1650—1651*). {*B.* p-Methylisatin-p-Tolylimid . . . . (P. Meyer, *B.* **16**, 2265;} vgl. D.R.P. 25136; *Frdl.* **I**, 148). Durch Erhitzen von p-Tolylglycin (S. 282) mit Alkalien in Gegenwart von Luft auf Temperaturen über 200° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 105102; *C.* **1900** I, 237).

*p-Methylisatin-β-p-Toluid $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_3<^{NH}_{C(:N.C_7H_7)}>CO$ (*S. 1652, Z. 20 v. o.*). {*B.* .... Dichloressigsäure .... (P. MEYER, *B.* **16**, 2262;} D.R.P. 25136; *Frdl.* I, 148—149).

p-Methylisatin-α-p-Toluid $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_3<^{NH}_{CO}>C:N.C_7H_7$. *B.* Analog dem o-Methylisatin-α-o-Toluid (S. 960) (G. & Co., D.R.P. 115465; *C.* **1901** I, 71). — Dunkelbraunviolette Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol mit brauner Farbe., in heissem Benzol leicht mit blaurother Farbe.

S. 1652, Z. 12 v. u. statt: „$C_{11}H_{11}N_2O_3$“ lies: „$C_{11}H_{12}O_3N_2$“.

*p-Tolylamino-p-Methyloxindol $C_{16}H_{16}ON_2$ = $CH_3.C_6H_4.NH.CH.C_6H_4.CH_3$ / CO.NH ? (*S. 1653*). {*B.* .... p-Toluidin (DUISBERG, *B.* **18**, 191;} vgl. D.R.P. 27979; *Frdl.* I, 149).

p,p'-Dimethylindigo $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. Formel I. *B.* Aus m-Methyl-o'-Acetylamino-ω-Chloracetophenon (Spl. zu Bd. III, S. 146) durch Kochen mit Kalilauge (KUNCKELL, *B.* **33**, 2648). — Blaue Flocken, beim Reiben Kupferglanz annehmend.

I. CH_3-C_6H_3<NH/CO>C:C<NH/CO>C_6H_3-CH_3.

Dimethylindirubin $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. Formel II. *B.* Entsteht neben Dimethylindigo (s. o.) bei der Reduction von p-Methylisatinchlorid — dargestellt aus p-Toluidin und Dichloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 168) — mit Zinkstaub + Essigsäure (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **28**, 2526). — Chokoladenbraune Nädelchen aus Anilin.

II. CH_3-C_6H_3<CO/NH>C:C<CO—NH(?)>C_6H_3-CH_3

6-Amino-m-Tolylglyoxylsäure $C_9H_9O_3N = (CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^6(CO.CO_2H)^3$. *B.* Aus dem Monokaliumsalz der p-Amino-m-Tolyltartronsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1954) und Kaliumpermanganat (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 117021; *C.* **1901** I, 237). — Gelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Färbt sich gegen 150° dunkler. Schmilzt unter Zersetzung bei 163—164°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 179° unter Zersetzung.

6-Aethylamino-m-Tolylglyoxylsäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_5).CO.CO_2H$. Gelbe Prismen (aus heisser, wässeriger Lösung). Schmelzp.: 132—134° (unter Aufschäumen). Leicht loslich in heissem Alkohol, schwerer in heissem Aether und Wasser (B. & S.).

16) ****p-Toluylameisensäure, p-Tolylglyoxylsäure*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.CO_2H)^4$ (*S. 1653*). *Darst.* Durch Verseifung ihres Aethylesters (s. u.) (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 367). Durch Oxydation von ω-Brom-p-Tolylmethylketon mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 909). — Schmelzp.: 97°. Kp_{10}: 164° (B.).

***Aethylester** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1653*). *B.* Aus Toluol und Aethoxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (B., *Bl.* [3] **17**, 367). — Kp_{10}: 148—149°.

S. 1653, Z. 18 v. u. statt: „Schmelzp.“ lies: „Siedep.“.

m,m'-Dimethylindigo $C_{18}H_{14}O_2N_2$ = CH_3-C_6H_3<NH/CO>C:C<NH/CO>C_6H_3-CH_3. *B.* Durch Einwirkung von Alkalien auf p-Methylindoxylsäureester und darauffolgendes Durchleiten von Luft durch die erhaltene Salzlösung (BLANK, *B.* **31**, 1817). — Dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnlich, doch leichter löslich. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen unter Bildung einer Sulfonsäure grünlichblau.

17) ***β-Phenyl-β-Oxyacrylsäure, β-Oxyzimmtsäure*** $C_6H_5.C(OH):CH.CO_2H$.

Aethyläthersäure, β-Aethoxyzimmtsäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5.C(O.C_2H_5):CH.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Esters (s. u.) mit 4%iger wässeriger Kalilauge (LEIGHTON, *Am.* **20**, 137). — Krystalle. Schmelzp.: 164—165° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn. Giebt, mit Salzsäure erhitzt, Benzoylessigsäure (S. 958). — $Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 8H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$. Weisse Nadeln.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5.C(O.C_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf α,β-Dibromhydrozimmtsäureester (L., *Am.* **20**, 136). — Oel. Kp_9: 154—155°. Giebt, mit HCl in alkoholischer Lösung erhitzt, Benzoylessigsäure (S. 958).

Phenyläthersäure, β-Phenoxyzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5.C(OC_6H_5):CH.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Phenylpropiolsäureester und Natriumphenolat (RUHE-

MANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 986). Man verseift mit alkoholischer Kalilauge. — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 143° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Aether. Beim Erhitzen tritt Zerfall in CO_2 und Phenoxystyrol ein. Conc. Schwefelsäure spaltet in Benzoylessigsäure (S. 958) und Phenol (R., STAPLETON, *Soc.* **77**, 1183). — $Ag.C_{15}H_{11}O_3$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_{15}H_{11}O_3.C_2H_5$. Prismen aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 73—74°. Kp_{10}: 204—205° (R., BEDDOW, *Soc.* **77**, 986).

Gujakoläthersäure, β-o-Methoxyphenoxyzimmtsäure $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5.C(O.C_6H_4.O.CH_3):CH.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) (R., S., *Soc.* **77**, 1181). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 138° unter Gasentwickelung. — Silbersalz. Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5.C(O.C_6H_4.O.CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus molekularen Mengen Guajakolnatrium und Phenylpropiolsäureester beim Erwärmen (R., S., *Soc.* **77**, 1180). — Oel. Kp_{15}: 230—231°.

o-Kresyläthersäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.C(O.C_7H_7):CH.CO_2H$. *B.* Analog der Phenyläthersäure (S. 961—962) (R., B., *Soc.* **77**, 987). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 133° bis 134° (unter Zersetzung). — $Ag.C_{16}H_{13}O_3$.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_{16}H_{13}O_3.C_2H_5$. Oel. Kp_{10}: 212—213° (R., B., *Soc.* **77**, 987).

m-Kresyläthersäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.C(O.C_6H_4.CH_3):CH.CO_2H$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 126° (unter Zersetzung) (R., B., *Soc.* **77**, 1120). Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Chloroform.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5.C(O.C_6H_4.CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{12}: 217° (R., B., *Soc.* **77**, 1120).

p-Kresyläthersäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.C(O.C_7H_7):CH.CO_2H$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 136—137° (unter Zersetzung) (R., B., *Soc.* **77**, 988).

Aethylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_{16}H_{13}O_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: ca. 73°. Kp_{10}: 216° bis 217° (R., B.).

α-Naphtyläthersäure $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5.C(O.C_{10}H_7):CH.CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. α-Naphtolnatrium und 1 Mol.-Gew. Phenylpropiolsäureester in Toluollösung auf dem Wasserbade und verseift den gebildeten Ester mit alkoholischer Kalilauge (R., B., *Soc.* **77**, 989). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152—153° (unter Zersetzung).

Aethylester $C_{21}H_{18}O_3 = C_{19}H_{13}O_3.C_2H_5$. Gelbliches Oel. Kp_{16}: 270° (R., B., *Soc.* **77**, 989).

Acetat $C_6H_5.C(O.CO.CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$ *und* **Aethylcarbonat** $C_6H_5.C(O.CO_2.C_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5$ **des β-Oxyzimmtsäure-Aethylesters** *s. Hptw. Bd. II, S. 1644, Z. 4 u. 8 v. o.*

β-Phenylthiozimmtsäure $C_{15}H_{12}O_2S = C_6H_5.C(S.C_6H_5):CH.CO_2H$. *B.* Aus dem Aethylester (s. u.) beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 1182). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 163° unter Gasentwickelung. — Kupfersalz. Hellgrüner Niederschlag. — $Ag.C_{15}H_{11}O_2S$. Weisser Niederschlag.

Aethylester $C_{17}H_{16}O_2S = C_6H_5.C(S.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus molekularen Mengen Thiophenol und Phenylpropiolsäureester beim Erwärmen (R., S.). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

Disulfid der β-Sulfhydrylthiozimmtsäure $C_9H_6OS_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C:CH.CO \\ \vdots \qquad \vdots \\ S - S \end{matrix}$. *B.* Zimmtsäureäthylester wird mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefel 8—10 Stunden im Oelbade auf 250—260° erhitzt (BAUMANN, FROMM, *B.* **30**, 115; D.R.P. 87931; *Frdl.* **IV**, 1328). — Gelbliche Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Benzol, Aether, Aceton und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Wasser. Wird durch Kochen mit Bleioxydnatronlösung leicht entschwefelt, durch Kochen mit Wasser langsam unter Abgabe von Schwefel und H_2S zersetzt; spaltet beim Destilliren mit Kalilauge Acetophenon ab. Giebt, mit Phenylhydrazin mehrere Stunden auf 130—180° erhitzt, Bis-Diphenylpyrazolon.

18) ***Acetophenon-m-Carbonsäure*** $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Kochen des Nitrils (s. u.) mit 20%iger Kalilauge (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3408). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in kochendem Wasser, Aether und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform.

Methylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_9H_7O_3.CH_3$. Geruchloses Oel (R., v. M., *B.* **33**, 3408).

Nitril, m-Cyanacetophenon $C_9H_7ON = CN.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Aus m-Aminoacetophenon durch Austausch von NH_2 gegen CN (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3407). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 98—99°.

3. *Säuren $C_{10}H_{10}O_3$ (*S. 1653—1662*).

1) *Die im Hptw. an dieser Stelle als o-Propioncumarsäure aufgeführte Säure hat die Constitution $HO.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$, ist also als* ***α-Methylcumarsäure*** *zu bezeichnen. Derivate dieser Säure sind auch im Hptw. Bd. II, S. 1656, Nr. 4 aufgeführt.*

2) ****γ-Phenyl-α-Oxycrotonsäure, α-Oxy-β-Benzalpropionsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1654—1656*). *B.* Durch Lösen von 10 g Zimmtaldehydcyanhydrin (s. u.) in 150 ccm Aether, Versetzen mit conc. Salzsäure in einer Kältemischung, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht, und Stehenlassen (2—3 Tage) bei gewöhnlicher Temperatur (Fittig, Ginsberg, Petkow, *A.* **299**, 6, 20, 25). — Nadelbüschel aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser und Aether, fast unlöslich in Benzol und CS_2, unlöslich in Ligroïn. Giebt beim kurzen Erwärmen (auf siedendem Wasserbad) mit ganz verdünnter Salzsäure neben β-Benzoylpropionsäure (S. 965) das stabile Phenylcrotonlacton (S. 966), beim längeren Kochen (4 Stunden) mit Salzsäure (7%ig) glatt β-Benzoylpropionsäure. Geht bei kurzem Kochen mit ganz verdünnter Natronlauge (5%ig) quantitativ in Benzylbrenztraubensäure (S. 969) über. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht β-Benzalpropionsäure und γ-Phenylbuttersäure. — $Ca(C_{10}H_9O_3)_2$. Krystallwarzen. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Wird am Licht in feuchtem Zustande rasch schwach rosa gefärbt. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetat $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH:CH.CH(O.CO.CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Phenyloxycrotonsäure beim Erwärmen mit Acetanhydrid im Wasserbade (Thiele, Sulzberger, *A.* **319**, 207). Neben labilem Phenylcrotonlacton (S. 966) bei der Reduction des Acetates des Phenylbromoxybutyrolactons (Spl. zu Bd. II, S. 1766) mittels verkupferten Zinkstaubes (T., S.). — Nädelchen (aus Wasser), 1 Mol. H_2O enthaltend, welche bei 78—79° schmelzen (bei 76° sintern). Schmelzp.: (wasserfrei) 90—91°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heissem Wasser. Geht beim Kochen mit Salzsäure in Benzoylpropionsäure (S. 965) über, spaltet beim Destilliren im Vacuum Essigsäure ab und liefert stabiles Phenylcrotonlacton, das besonders bei schneller Destillation auch etwas labiles Phenylcrotonlacton (S. 966) enthält.

Amid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CO.NH_2$. *B.* Als intermediäres Product bei der Darstellung von Phenyl-α-Oxycrotonsäure aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds (s. u.) mittels Salzsäure in kalter, ätherischer Lösung (Fittig, Ginsberg, *A.* **299**, 23). — Blättchen aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 141,5°. Unlöslich in Aether. Giebt mit Natronlauge das Amid der Benzylbrenztraubensäure(?) (S. 969) (F., Petkow, *A.* **299**, 33).

***Nitril, Cyanhydrin des Zimmtaldehyds** $C_{10}H_9ON = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CN$ (*S. 1654*). *Darst.* Aus reinem Zimmtaldehyd (Fittig, Ginsberg, *A.* **299**, 11). — Blättchen aus heissem CS_2. Schmelzp.: 74°. Giebt mit Salzsäure in kalter, ätherischer Lösung die Phenyl-α-Oxycrotonsäure (F., G., *A.* **299**, 12).

S. 1654, Z. 16 v. u. streiche die Angabe: „Schmelzp.: 80—81° (Pinner)“.

S. 1655, Z. 13 v. u. statt: „659“ lies: „695“.

S. 1656, Z. 7 v. o. statt: „$C_{11}H_{10}BrN_2O_2$“ lies: $C_{11}H_{10}O_2N_2Br_2$“.

3) ****o-β-Methylcumarsäure, β-o-Oxyphenylcrotonsäure*** $(HO)^2C_6H_4[C(CH_3):CH.CO_2H]^1$ (*S. 1656*). ***β-Methylcumarin** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ O\;\text{—}\;CO\end{matrix}$ (*S. 1656*). *Darst.* Durch 12-stdg. Einwirkung von 180 ccm kalter, conc. Schwefelsäure auf ein Gemisch von 20 g Acetessigester und 40 g Phenol. Ausbeute: 0,8 g (v. Pechmann, v. Krafft, *B.* **34**, 421). — Nadeln aus Wasser. Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 81—82°. Riecht nur schwach nach Cumarin.

4-Amino-β-Methylcumarin $C_{10}H_9O_2N$ = [Strukturformel: H_2N-Benzolring, kondensiert mit Ring aus C.CH_3, CH, CO, O]. *B.* Aus 100 g m-Aminophenol und 140 g Acetessigester durch 10- bis 12-stdg. Kochen mit einer Lösung von 100 g $ZnCl_2$ in 300 g Alkohol (neben Chinolin-, Dihydrochinolin- und Chinocumarin-Derivaten) (v. Pechmann, Schwarz, *B.* **32**, 3696, 3699; vgl. v. P., *B.* **32**, 3685). — Braungelbe Stäbchen aus Alkohol. Sintert von 215°; schmilzt bei 223°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, leichter in Eisessig, unlöslich in Wasser und Essigsäure. Wird aus seinen Lösungen in Mineralsäuren durch Wasser nicht gefällt. Die Lösungen fluoresciren blau. Liefert durch Diazotiren und Verkochen β-Methylumbelliferon (Hptw. Bd. II, S. 1779).

4-Methylamino-β-Methylcumarin $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3.NH.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{O \quad\quad CO}$. *B.* Durch 10-stdg. Kochen von 5 g Monomethyl-m-Aminophenol, 6 g Acetessigester, 15 g Alkohol und 5 g $ZnCl_2$ (v. P., S., *B.* **32**, 3697). — Schwefelgelbe Nädelchen mit 1 Mol. H_2O aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 123°. Die Lösungen fluoresciren grünlichblau.

Nitrosamin $C_{11}H_{10}O_3N_2 = CH_3.N(NO).C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{O \quad\quad CO}$. Dunkelgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 189° (v. P., S., *B.* **32**, 3697).

4-Dimethylamino-β-Methylcumarin $C_{12}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{O \quad\quad CO}$. *B.* Durch 7-stdg. Kochen von 100 g m-Dimethylaminophenol und 110 g Acetessigester mit einer Lösung von 50 g wasserfreiem $ZnCl_2$ in 200 g Alkohol (v. P., Schaal, *B.* **30**, 277; **32**, 3690; vgl. v. P., *B.* **32**, 3682). Durch Erhitzen von 4-Amino-β-Methylcumarin (S. 963) mit CH_3J auf 100° und Erhitzen des hierbei vorwiegend entstehenden Jodmethylats über den Schmelzpunkt (v. P., S., *B.* **32**, 3698). — Gelbliche, grünschillernde Nadeln aus verdünntem Alkohol, die 3 Mol. H_2O enthalten und an der Luft verwittern. Schmelzpunkt: 143°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren blau. Bildet mit Mineralsäuren krystallisirte Salze, deren Lösungen kupferroth fluoresciren. Wird von 50%iger Kalilauge ziemlich schnell gelöst; aus der Lösung fällen Säuren die unveränderte Substanz. Liefert beim Verschmelzen mit Aetzalkalien Bis-Dimethylaminodihydromethylcumaron (s. u.), neben Spuren von 2-Oxy-4-Dimethylaminoacetophenon.

β-Methylcumarin-4-Trimethylammoniumjodid $C_{13}H_{16}O_2NJ = J(CH_3)_3N.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{O \quad\quad CO}$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 5 g 4-Amino-β-Methylcumarin (S. 963) mit 12—13 g CH_3J auf 100° (v. P., S., *B.* **32**, 3698). — Nädelchen aus wenig Wasser. Schmelzp. (bei raschem Erhitzen): 188° unter Aufschäumen. Leicht löslich in heissem Wasser, sehr wenig in Alkohol. Die verdünnten Lösungen fluoresciren blau.

Bis-Dimethylaminodihydromethylcumaron $C_{22}H_{28}O_2N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{C(CH_3)}>CH_2 \quad H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{(CH_3)C}>C_6H_3.N(CH_3)_2$ (?) *B.* Durch Verschmelzen von 4-Dimethylamino-β-Methylcumarin (s. o.) mit Aetzalkalien (v. P., Schaal, *B.* **32**, 3692). — Fleischrothe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 142°. Löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Wasser.

4-Acetamino-β-Methylcumarin $C_{12}H_{11}O_3N = CH_3.CO.NH.C_9H_4O_2(CH_3)$. Nädelchen aus verdünnter Essigsäure oder wässerigem Aceton. Schmelzp.: 270° (v. P., Schwarz, *B.* **32**, 3697).

4-Benzoylamino-β-Methylcumarin $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_5.CO.NH.C_9H_4O_2(CH_3)$. Rothstichige Nadeln aus Essigsäure oder Aceton. Schmelzp.: 249—250° (v. P., S., *B.* **32**, 3697).

4-Dimethylamino-α-Brom-β-Methylcumarin $C_{12}H_{12}O_2NBr = (CH_3)_2N.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CBr}{O \quad\quad CO}$. *B.* Durch Umkrystallisiren des p-Dimethylamino-β-Methylcumarindibromids (S. 934) aus verdünntem Alkohol (v. P., S., *B.* **32**, 3694). — Nadeln. Schmelzpunkt: 169°. Die Lösungen fluoresciren grünlich. Wird von alkoholischer Kalilauge in 5-Dimethylamino-2-Methylcumarilsäure (S. 983) übergeführt.

4-Dimethylamino-α,x-Dibrom-β-Methylcumarin $C_{12}H_{11}O_2NBr_2 = (CH_3)_2N.C_6H_2Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CBr}{O \quad\quad CO}$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelöstes 4-Dimethylamino-α-Brom-β-Methylcumarin (s. o.) entstehen zwei isomere Bromproducte. I. Nadeln aus Alkohol; Schmelzp.: 126° und II. Nadeln aus Chloroform + Aether, Schmelzp.: 184° (v. P., S., *B.* **32**, 3694).

4-Diäthylamino-Tribrom-β-Methylcumarin $C_{14}H_{14}O_2NBr_3 = (C_2H_5)_2N.C_6HBr_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CBr}{O \quad\quad CO}$. *B.* Durch Einwirkung von Bromwasser auf das in verdünnter Salzsäure gelöste, aus m-Diäthylaminophenol und Acetessigester mittels alkoholischer $ZnCl_2$-Lösung erhältliche, ölige 4-Diäthylamino-β-Methylcumarin (v. P., S., *B.* **32**, 3695). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. (unscharf): 109°.

4-Dimethylamino-x-Nitro-β-Methylcumarin $C_{12}H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_2(NO_2)<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{O \quad\quad CO}$. *B.* Durch Zufügen der berechneten Menge Salpeter-

säure zu in 50 Thln. Eisessig gelöstem 4-Dimethylamino-β-Methylcumarin (S. 964) (v. P., S., *B.* **32**, 3693). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 159°.

4-Dimethylamino-x,x-Dinitro-β-Methylcumarin $C_{12}H_{11}O_6N_3$ = $(CH_3)_2N.C_6H(NO_2)_2<\begin{matrix}C(CH_3):CH \\ O \quad\quad CO\end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Salpetersäure auf in 10 Thln. Eisessig gelöstes 4-Dimethylamino-β-Methylcumarin (S. 964) (v. P., S., *B.* **32**, 3693). — Gelbe Nadeln aus Eisessig, die sich bei 230° bräunen und bei 255—260° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich.

4) *α-**Methylcumarsäure** $HO.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$ (*S. 1656*). *Derivate dieser Säure sind auch im Hptw. Bd. II, S. 1653, Z. 11 v. u. bis S. 1654, Z. 31 v. o. zu finden. Vgl. die Bemerkung sub Nr. 1.*

S. 1656, Z. 18 v. u. statt: „$C_{11}H_{12}O_2$" lies: „$C_{11}H_{12}O_3$".

7) ****2-Propen(2¹)-ylol(2²)-Benzoësäure(1), Methylbenzylketon-o-Carbonsäure*** $CH_3.C(OH):CH.C_6H_4.CO_2H = CH_3.CO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1656*). *B.* Durch Kochen von 3 Methylisocumarin (s. u.) mit Kalilauge (Gottlieb, *B.* **32**, 965). — Nadeln. Schmelzpunkt: 118—119°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Methylisocumarin über. — $Cu(C_{10}H_9O_3)_2$. Dunkelgrüne Nädelchen. Löslich in heissem Wasser. — $Ag.C_{10}H_9O_3$. Nädelchen.

***3-Methylisocumarin** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.CH_3 \\ CO.O\end{matrix}$ (*S. 1656—1657*). *Darst.* Durch 1-stdg. Kochen von 20 g Pseudodiacetyl-o-Cyanbenzylcyanid mit 100 ccm 85 %iger Phosphorsäure (Gottlieb, *B.* **32**, 964). — Schmelzp.: 78°. Kp_{775}: 293—295°. Wird von siedender Kalilauge zu Methylbenzylketon-o-Carbonsäure gelöst.

Oxim der Methylbenzylketon-o-Carbonsäure $C_{10}H_{11}O_3N = HO_2C.C_6H_4.CH_2.C(:N.OH).CH_3$. *B.* Durch 1½-stdg. Kochen von in Kali gelöstem Methylisocumarin (s. o.) mit Hydroxylamin (Gottlieb, *B.* **32**, 965). — Blättchen aus 50 %igem Alkohol. Schmelzpunkt: 162° unter Aufschäumen. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, sehr wenig in Benzol.

Anhydrid des Oxims der Methylbenzylketon-o-Carbonsäure $C_{10}H_9O_2N$ = $\begin{matrix}C_6H_4.CH_2.C.CH_3 \\ CO—O—N\end{matrix}$. *B.* Durch Schmelzen des Oxims (s. o.) bis zum Aufhören des Schäumens (G., *B.* **32**, 966). — Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 171—173° unter Bräunung. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

10) *β-***Benzoylpropionsäure,*** γ-***Phenyl-***γ-***Oxycrotonsäure,*** γ-***Phenyl-***γ-***Oxybutyrolacton*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H = C_6H_5.C(OH):CH.CH_2.CO_2H$ = $\begin{matrix}C_6H_5.C(OH).CH_2.CH_2 \\ O \quad\quad\quad CO\end{matrix}$ (*S. 1657—1658*). *B.* Aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds (S. 963), entsteht diese Säure durch Verseifung, weil die zunächst mittels Salzsäure entstehende α-Oxy-β-Benzalpropionsäure (S. 963) äusserst leicht — schon beim Kochen mit verdünnter Salzsäure — in die isomere Säure $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ umgelagert wird (Fittig, *A.* **299**, 4, 12; F., Ginsberg, *A.* **299**, 23). Zur Theorie dieser Umlagerung vgl.: Thiele, Sulzberger, *A.* **319**, 199. — Durch Aufspaltung von labilem oder stabilem Phenylcrotonlacton (S. 966) mittels Salzsäure oder Alkali (Kugel, *A.* **299**, 54; T., S., *A.* **319**, 204). — Durch Kochen des Acetates der α-Oxy-β-Benzalpropionsäure (S. 963) mit Salzsäure (T., S., *A.* **319**, 207). — Aus Trichlormethylstyrylcarbinol durch Erhitzen mit Wasser auf 180° oder durch Einwirkung von 5 %iger, wässeriger Lösung von KOH oder von K_2CO_3 (Dreoglaw, *Ж.* **32**, 220; *C.* **1900** II, 328). — Durch Einwirkung von wässerigem Alkali auf Phenylallencarbonsäure (D.). — *Darst.* Man erwärmt 1 Thl. Bernsteinsäureanhydrid mit 1,5 Thln. $AlCl_3$ in 5 Thln. Benzol 6 Stunden auf 60° (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 398). — Nadeln aus Wasser. Nadeln und Blättchen aus Alkohol. Schüppchen aus Benzol. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht stabiles Phenylcrotonlacton (S. 966) neben einer isomeren (oder polymeren) Verbindung (S. 966) (Kugel, *A.* **299**, 50). Liefert mit Phenylcarbimid bei 90—100° ein zähflüssiges Anhydrid ($C_{20}H_{18}O_5$?), bei 160—170° ihr Anilid (S. 967) neben der gelben Verbindung $C_{32}H_{26}O_2N_2$ (S. 967) (Klobb, *Bl.* [3] **19**, 390).

S. 1657, Z. 2—1 v. u. streiche den Passus: „Liefert mit Essigsäureanhydrid .... gemischtes Säureanhydrid (P.)".

S. 1658, Z. 4 v. o. streiche: „+ $2H_2O$".

***Methylester** $C_{11}H_{12}O_3 = C_{10}H_9O_3.CH_3$ (*S. 1658*). Krystallinische Masse. Schmelzpunkt: 18,0—20,5°. Kp_{10}: 187—187,5° (Kugel, *A.* **299**, 62).

***Aethylester** $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_9O_3.C_2H_5$ (*S. 1658*). Schmelzp.: 18,0—19,5°. Kp_{33}: 192,5° (K., *A.* **299**, 62).

S. 1658, S. 14—15 v. o. streiche die Angabe: „Schmelzp.: 30—32°; Siedep.: 160°. Hellgelbe Flüssigkeit."

***Anhydrid, stabiles Phenylcrotonlacton, 1-Phenylbuten(1)-olid(1,4)** $C_{10}H_8O_2$ = $C_6H_5.C:CH.CH_2$ / O——CO (*S. 1658, Z. 21 v. o.*). Zur Constitution siehe: THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 196. *B.* Neben geringen Mengen eines isomeren (oder polymeren?) Lactons $C_{10}H_8O_2$ (s. u.), durch Erwärmen (Wasserbad, 3 Stunden) der β-Benzoylpropionsäure mit Essigsäureanhydrid (molekulare Mengen) (KUGEL, *A.* **299**, 54). In geringer Menge bei der Umwandlung der α-Oxy-β-Benzalpropionsäure (S. 963) in Benzoylpropionsäure durch Kochen mit 7%iger Salzsäure (Zwischenproduct der Reaction) (FITTIG, GINSBERG, *A.* **299**, 23). Durch trockene Destillation der β-Benzoylpropionsäure (F., G.). Aus dem labilen Phenylcrotonlacton (s. u.) durch Umlagerung (TH., S., *A.* **319**, 205). — Rhombische, dichroitische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91—92° (F., G.); 92—93° (K.). Leicht flüchtig. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht charakteristisch, nicht unangenehm. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, leicht in Aether und Eisessig, kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser. Leicht löslich in warmen Alkalien und Alkalicarbonaten unter Uebergang in Benzoylpropionsäure. Addirt 1 Mol. Brom. $FeCl_3$ giebt ein rothes Oxydationsproduct $C_{20}H_{12}O_4$ (s. u.) (K.), welches auch bei der Oxydation mit 5%iger, $MgSO_4$-haltiger Permanganatlösung entsteht (TH., S., *A.* **319**, 207).

Rothes Oxydationsproduct des stabilen Phenylcrotonlactons $C_{20}H_{12}O_4$ = $C_6H_5.C:CH.C$ $C.CH:C.C_6H_5$ / O CO CO O ? *B.* Durch Kochen (10 Minuten) der alkoholischen Lösung des Lactons mit $FeCl_3$ (K., *A.* **299**, 56). Besser durch Oxydation des Lactons mit $KMnO_4$ (TH., S., *A.* **319**, 198, 207). — Mikroskopische, flache Prismen von der Farbe des caput mortuum, bezw. wohl entwickelte, dunkelrothe Krystalle mit blauem Schimmer. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Petroleumäther, schwer löslich in Aether und Chloroform, löslich in siedendem Eisessig und Benzol. Sehr verdünnte Lösungen in Benzol und Xylol zeigen prachtvolle Fluorescenz. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist zunächst grün, dann bei grösseren Mengen dunkelblau, beim Erwärmen rothbraun; bei Zusatz von Wasser tritt Ausscheidung mikroskopischer, gelblicher Prismen und grünliche Fluorescenz der Flüssigkeit ein. Giebt bei der Spaltung mit alkoholischem Kali Diphenacylfumarsäure (?).

Isomeres oder polymeres Lacton $C_{10}H_8O_2$. *B.* In geringer Menge neben dem stabilen Phenylcrotonlacton (s. o.) durch Erwärmen der β-Benzoylpropionsäure mit Essigsäureanhydrid (K., *A.* **299**, 55). — Prismen aus Alkohol. Schmilzt bei 227° unter Bildung einer rothbraunen Masse. Löslich in Alkohol und Benzol in der Siedehitze, ferner in heissem Eisessig und Chloroform. Löslich in conc. Schwefelsäure und durch Wasser wieder ausfällbar. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. $FeCl_3$ wirkt nicht ein.

Labiles Phenylcrotonlacton, 4-Phenylbuten(2)-olid(1,4) $C_{10}H_8O_2$ = $C_6H_5.CH.CH:CH$ / O CO. *B.* Man löst 5 g Acetat des Phenylbromoxybutyrolactons (Spl. zu Bd. II, S. 1766) in etwa 100 ccm Alkohol und setzt 15 g mit Wasser aufgeschlämmten und mit 3 g $CuSO_4$ verkupferten Zinkstaub zu, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen darf; man lässt dann 1/2 Stunde bei Zimmertemperatur stehen, filtrirt, versetzt mit viel Wasser und schüttelt mit Aether aus (TH., S., *A.* **319**, 204). — Rothgelbes, neutral reagirendes Oel, das in einer Kältemischung erstarrt, bei gewöhnlicher Temperatur sich aber wieder verflüssigt. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und heissem Wasser, nicht löslich in Ligroïn. Flüchtig mit Wasserdampf. Färbt sich mit Barytwasser grün, in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge gelbroth. Geht beim Kochen mit conc. Salzsäure oder Sodalösung in Benzoylpropionsäure über. Wandelt sich sehr langsam beim Aufbewahren, schnell beim Destilliren im Vacuum (Kp_{30}: 140°) in stabiles Phenylcrotonlacton (s. o.) um; die gleiche Umlagerung bewirkt Piperidin in alkoholischer Lösung oder Kochen des Lactons mit Acetanhydrid. Durch Oxydation mit Permanganat entsteht Phenyldioxybutyrolacton.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$. *B.* Aus β-Benzoylpropionsäure (5 g) durch Erhitzen (Wasserbad, 12 Stunden) mit Benzoylchlorid (8 g) (KUGEL, *A.* **299**, 61). — Prismen. Schmelzp.: 191—192°. Löslich in Aether, Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Xylol, unlöslich in Wasser und Petroleumäther.

Orangegelbe Amidverbindung $C_{10}H_9ON = \begin{matrix} C_6H_5.C:CH.CH_2 \\ NH \quad CO \end{matrix}$ (?). *B.* Neben einer gelbgrün-bronzefarbenen, krystallinischen Amidverbindung $C_{10}H_7ON$ (s. u.) und einer amorphen Verbindung durch Erhitzen (100°, 5—6 Stunden, im Rohr) des Benzoylpropionsäureesters (S. 966) mit bei 0° gesättigtem alkoholischen Ammoniak (10—15-faches Volumen) (KUGEL, *A.* **299**, 63). — Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 233°. Löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Petroleumäther und CS_2.

Gelbgrün-bronzefarbige Amidverbindung $C_{10}H_7ON = \begin{matrix} C_6H_5.C:CH.C \;\; C.CH:C.C_6H_5 \\ NH \quad CO \quad CO \quad NH \end{matrix}$? *B.* Siehe oben die Amidverbindung $C_{10}H_9ON$ (K., *A.* **299**, 64). — Mikroskopische, blaue Blättchen mit gelbem Glanz. Dunkelblaues Pulver beim Verreiben. Unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform, etwas löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in Eisessig; löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Phenol, in letzterem mit besonders prächtig blauer Farbe. Die grüne Lösung in conc. Schwefelsäure wird von Wasser wieder in blauen Flocken gefällt. Lösung in alkoholischem Kali zunächst dunkelblau, dann gelbgrün. Giebt beim Stehenlassen mit alkoholischem Ammoniak in der Druckflasche weinrothe Färbung und Ausscheidung eines dunkelblauen Körpers.

*β-**Benzoylpropionsäureanilid** $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 1658*). *B.* Neben der Verbindung $C_{32}H_{26}O_2N_2$ (s. u.) aus Benzoylpropionsäure und Phenylcarbonimid oder Anilin bei 160—170° (KLOBB, *Bl.* [3] **19**, 392). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 145°. Wird durch conc. Salzsäure bei 100° in seine Componenten zerlegt. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht die Verbindung $C_{32}H_{26}O_2N_2$.

Verbindung $C_{32}H_{26}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.C:CH.C.CO.N.C_6H_5 \end{matrix}$? *B.* Aus Benzoylpropionsäure durch Erhitzen mit Phenylcarbonimid oder mit Anilin auf 150—170° (neben dem Anilid, s. o.) (KL., *Bl.* [3] **19**, 393). Aus dem Anilid durch Einwirkung von Acetylchlorid (KL.). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 195°. Wird von kalter, conc. Schwefelsäure gelöst, aber nicht verändert.

Benzoylbrompropionsäure $C_{10}H_9O_3Br$. *B.* Aus dem stabilen Phenylcrotonlacton (S. 966) durch Addition von Brom in CS_2-Lösung und Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf das Additionsproduct (FITTIG, GINSBERG, *A.* **299**, 19). — Farblose, asymmetrische Krystalle (SÖLLNER) aus warmem CS_2. Löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

11) ****Phenacetylessigsäure, γ-Phenylacetessigsäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 1658*). **Carbamidsäurederivat der α-Amino-γ-Phenylacetessigsäure** $C_6H_5.CH_2.CO.CH<\begin{matrix} CO.NH \\ NH.CO \end{matrix}$, *s. Oxystyrylhydantoïn, Hptw. Bd. II, S. 1655.*

Die Phenacetylcyanessigsäureester $C_6H_5.CH_2.CO.CH(CN)(CO_2R)$ reagiren als Ag-Verbindungen in der tautomeren Form $C_6H_5.CH_2.C(OH):C(CN)(CO_2R)$ (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1591). Derivate dieser Form *s. Spl. zu Bd. II, S. 1965.*

Phenacetylcyanessigsäuremethylester $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5.CH_2.CO.CH(CN)(CO_2.CH_3)$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Cyanessigsäureesters (Hptw. Bd. I, S. 1218) und Phenylessigsäurechlorid (S. 813) (H., B., *C. r.* **130**, 1594). — Schmelzp.: 61°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

12) **α-*Benzoylpropionsäure, Methylbenzoylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 1658—1659*). ***Nitril, α-Cyanäthylphenylketon** $C_{10}H_9ON = C_6H_5.CO.CH(CH_3).CN$ (*S. 1658*). *B.* In geringer Menge aus Benzoësäureester, Aethylcyanid (Spl. Bd. I, S. 804) und Natriumäthylat im Rohr bei 150° (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 306).

***Imid des Nitrils, Iminobenzoylcyanäthyl** $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5.C(:NH).CH(CH_3).CN$ (*S. 1658—1659*). Liefert in alkoholischer Lösung mit $NH_3O.HCl$ Methylphenylisoxazolonimid (s. u.) (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 109).

α-Methyl-β-Phenylisoxazolonimid $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C \quad CH.CH_3 \\ N.O.C:NH \end{matrix}$. *B.* Aus Iminobenzoylcyanäthyl (s. o.) und $NH_3O.HCl$ (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 109). — Nadeln. Schmelzp.: 92°. — $C_{10}H_{10}ON_2.HCl$.

13) **α-*Phenylacetessigsäure*** $CH_3.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1659*). **Aethylester** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3.CO.CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man führt α-Phenylacetessigsäurenitril (S. 968) durch alkoholische Salzsäure in den Iminoäther über und zerlegt letzteren durch Wasser (BECKH, *B.* **31**, 3161). — Stark lichtbrechendes Oel. Kp_{11}: 145—147°. Ziemlich leicht

löslich in Alkalien. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung intensiv dunkelviolett. Einfluss der Lösungsmittel auf die Eisenchloridreaction: W. WISLICENUS, *B.* **32**, 2839. Beim Erwärmen mit Kalilauge entstehen Essigsäure und Phenylessigsäure (S. 812), beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Methylbenzylketon (Hptw. Bd. III, S. 143—144), CO_2 und Alkohol. — Natriumsalz. Derbe Kryställchen oder hygroskopisches Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol.

Nitril, Acetobenzylcyanid $C_{10}H_9ON = CH_3.CO.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Benzylcyanid (S. 814—815) und Essigester bei Gegenwart von Natriumäthylat (BECKH, *B.* **31**, 3160; WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 343). — Krystallmasse aus verdünntem Alkohol oder Essigester + Ligroïn. Schmelzp.: 90° (B.); 89—90° (W., SCH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigester. Flüchtig mit Wasserdämpfen. $FeCl_3$ färbt die alkalische Lösung schwach moosgrün. Löst sich in Alkalien unter allmählicher Zersetzung.

β-Methyl-α-Phenylisoxazolonimid $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} CH_3.C{-}{-}CH.C_6H_5 \\ N.O.C{:}NH \end{matrix}$. *B.* Aus Acetobenzylcyanid (s. o.) durch NH_4OCl in Alkohol (W., SCH., *J. pr.* [2] **55**, 344). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Löslich in Alkohol und Benzol. Liefert bei der Spaltung mit HCl kein Hydroxylamin.

S. 1659, Z. 21 v. o. hinter: „$Ag_3.C_{48}H_{29}N_6O_{19}$“ schalte ein: „$+ 3H_2O$“.

14) ***o-Propiophenoncarbonsäure*** $(CH_3.CH_2.CO)^2C_6H_4(CO_2H)^1$ (*S. 1659—1660*). *B.* Durch Lösen von Aethylidenphtalid (s. u.) in Natronlauge (GOTTLIEB, *B.* **32**, 959). — Liefert mit Phenylhydrazin 1-Aethyl-3-Phenylphtalazon, mit Glykocoll Aethylidenphtalimidylessigsäure (s. u.). Wird von Natriumamalgam in Aethylphtalid übergeführt.

***Anhydrid, Aethylidenphtalid** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix} C{:}CH.CH_3 \\ CO.O \end{matrix}\rangle$ (*S. 1659*). *Darst.* Durch $1^1/_2$—2-stdg. Erhitzen von 33 g Natriumpropionat mit je 50 g Phtalsäure- und Propionsäure-Anhydrid auf 160—170° (GOTTLIEB, *B.* **32**, 958).

Aethylidenphtalimidylessigsäure $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4\langle\begin{matrix} C{:}CH.CH_3 \\ CO.N.CH_2.CO_2H \end{matrix}\rangle$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Thl. o-Propiophenoncarbonsäure mit $^1/_2$ Thl. Glykocoll auf 165° bis 175° (GOTTLIEB, *B.* **32**, 959). — Säulen aus 50%igem Alkohol oder Eisessig. Schmelzpunkt: 205—207°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und $CHCl_3$. — $Ag.C_{12}H_{10}O_3N$. Krystallinischer Niederschlag.

15) ***o-Toluylessigsäure*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.CH_2.CO_2H)^2$ (*S. 1660*).

S. 1660, Z. 17 v. o. ist zu streichen.

Nitril $C_{10}H_9ON = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CN$. Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 70,4° (HALLER, *B.* **22** Ref., 439).

16) ***p-Aethylbenzoylameisensäure*** $(C_2H_5)^1C_6H_4(CO.CO_2H)^4$ (*S. 1660*). ***1¹,1²-Dichlor-1²-Nitroäthylbenzoylameisensäure** $C_{10}H_7O_5NCl_2 = CHCl(NO)_2.CHCl.C_6H_4.CO.CO_2H$ (*S. 1660*).

***Acetylderivat** $C_{12}H_9O_6NCl_2$ (*S. 1660*). Constitution: $C_6H_4\langle\begin{matrix} CO.CO.O \quad CO.CH_3 \\ CHCl{-}CCl.NO.OH \end{matrix}$ (ZINCKE, *A.* **295**, 3, 5). Giebt mit Alkali in der Kälte neben Essigsäure und salpetriger Säure hauptsächlich Dichlorindenoxycarbonsäure (S. 984).

***Methylester des Acetates** $C_{13}H_{11}O_6NCl_2$ (*S. 1660*). Constitution: $CH_3.CO.NO.CCl.CHCl.C_6H_4.CO.CO_2.CH_3$ (Z., *A.* **295**, 5). Giebt mit methylalkoholischer Natronlauge theilweise den ursprünglichen Methylester (Hptw. Bd II, S. 1660, Z. 22 v. u.), theilweise die Dichlorindenoxycarbonsäure (S. 984).

18) ***m-Xylylglyoxylsäure, 1,3-Dimethylbenzoylameisensäure(4)*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CO.CO_2H)^4$ (*S. 1660—1661*). *B.* Durch Verseifung ihres Aethylesters (s. u.) (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 368). — Tafeln aus CS_2. Schmelzp.: 75°.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus m-Xylol, Aethoxalylchlorid und $AlCl_3$ (B., *Bl.* [3] **17**, 368). — Schmelzp.: 50°. Kp_{10}: ca. 175°.

5-Jodxylylglyoxylsäure $C_{10}H_9O_3J = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2J^5(CO.CO_2H)^4$. *B.* Aus symm. Acetojodxylol durch Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (NOYES, *Am.* **20**, 803). — Sehr wenig löslich.

Tetramethylindigo $C_{20}H_{18}O_2N_2$ = *B.* Durch Erhitzen von m-Xylylglycin mit KOH auf 270—300° und Durchleiten von Luft durch die in Wasser gelöste Schmelze (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 61711; *Frdl.* III, 277). — Nadeln aus Anilin. In kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig mit blauer, in rauchender Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löslich.

CH_3, NH, CO, CH_3 | C:C | NH, CO, CH_3, CH_3.

19) ****p-Xylylglyoxylsäure*** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_3(CO.CO_2H)^2$ (*S. 1661*). *Darst.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 940). — Schmelzp.: 75°.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CO_2.C_2H_5$. *Darst.* Aus p-Xylol, Aethoxalylchlorid und $AlCl_3$ (B., *Bl.* [3] **17**, 940). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 155—156°.

S. 1661, Z. 10—9 v. u. statt: „Dichloroxyindencarbonsäure" lies: „Dichloroxyhydrindencarbonsäure".

21) ***Benzylbrenztraubensäure*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Benzyloxalessigester mit der 6-fachen Menge n-Schwefelsäure (W. Wislicenus, Münzesheimer, *B.* **31**, 555; W., *B.* **31**, 3134). Aus α-Oxy-β-Benzalpropionsäure (S. 963) durch Kochen (2 Stunden) mit 5%iger Natronlauge (Fittig, Petkow, *A.* **299**, 28, 30). — Tafeln aus Aether und Ligroïn. Blättchen mit $1^1/_2H_2O$ aus Wasser. Schmelzp. der lufttrockenen Säure: 46° (F., P.); 48—50° (W., M.). Geht im dunklen Vacuumexsiccator in die sehr hygroskopische, wasserfreie Säure über; zerfliesst am Licht im Exsiccator zu einem Oel, ohne sich dabei zu zersetzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in CS_2, ziemlich leicht in heissem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht Phenyl-α-Oxybuttersäure. — $Ca(C_{10}H_9O_3)_2 + H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen aus heissem Wasser. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Weisser, käsiger Niederschlag.

Amid (?) $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Amid der α-Oxy-β-Benzalpropionsäure (S. 963) mittels Natronlauge (F., P., *A.* **299**, 33). — Sechsseitige Krystalle aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 179—180°. Schwer löslich in heissem Wasser, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn und Aether, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

22) ***γ-Phenyl-γ-Oxycrotonsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH:CH.CO_2H$. **Anhydrid**, *siehe labiles Phenylcrotonlacton S. 966.*

23) ***α-Methyl-β-m-Oxyphenylacrylsäure*** $HO.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 5—6-stdg. Kochen von 1 Thl. trockenem, propionsaurem Natrium mit 1 Thl. m-Oxybenzaldehyd und 10 Thln. Essigsäureanhydrid (Werner, *B.* **28**, 2000). — Täfelchen aus Wasser. Schmelzp.: 130°. — $Zn.\bar{A}_2$. Flockiger Niederschlag.

Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 92—93,5° (Moureu, *Bl.* [3] **15**, 1025).

Aethyläthersäure $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$ *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen von 1 Thl. Aethyl-m-Oxybenzaldehyd mit 1 Thl. propionsaurem Natrium + Essigsäureanhydrid (Werner). — Spiesse. Schmelzp.: 80°.

24) ***m-Tolylbrenztraubensäure*** $(CH_3)^1C_6H_4(CH_2.CO.CO_2H)^3$. **Oxim**, α-**Isonitroso-β-m-Tolylpropionsäure** $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3.C_6H_4.CH_2.C(:N.OH).CO_2H$. *B.* Man löst m-Tolubenzylacetessigester (S. 976) in alkoholischer Kalilauge, fügt $NaNO_2$ hinzu, säuert an, schüttelt durch, macht von neuem alkalisch und lässt 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen (Ryan, *B.* **31**, 2130). — Nadeln. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. — $Ag.C_{10}H_{10}O_3N$. Färbt sich am Licht etwas dunkel.

4-Nitroderivat, 4-Nitro-1-Methylphenylbrenztraubensäure(3) $C_{10}H_9O_5N = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^4(CH_2.CO.CO_2H)^3$. *B.* Aus 4-Nitro-m-Xylol und Oxalsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (Reissert, Scherk, *B.* **31**, 388). — Gelbe Kryställchen aus Eisessig, die 1 Mol. Krystallessigsäure enthalten, welches sie bei 100° abgeben. Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Benzol und $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung tief grün. Die Lösungen der Alkalisalze sind tief roth gefärbt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht 4-Nitro-m-Tolunitril. Die Oxydation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung ergiebt 4-Nitro-m-Tolylessigsäure, mit CrO_3 4-Nitro-m-Toluylaldehyd bezw. 4-Nitro-m-Toluylsäure.

25) ***p-Tolylbrenztraubensäure*** $(CH_3)^1C_6H_4(CH_2.CO.CO_2H)^4$. **3-Nitroderivat, 3-Nitro-1-Methylphenylbrenztraubensäure(4)** $C_{10}H_9O_5N = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^3(CH_2.CO.CO_2H)^4$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester, Nitro-p-Xylol und Natriumäthylat (REISSERT, *B.* 30, 1050; D.R.P. 92794; *Frdl.* IV. 161). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 145°. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt. Bei der Reduction mit Zinkstaub + Eisessig entsteht m-Methylindol-α-Carbonsäure und mit Natriumamalgam m-Methyl-N-Oxyindol-α-Carbonsäure.

26) ***p-Toluylessigsäure*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.CH_2.CO_2H)^4$. **Nitril, Cyanomethyl-p-Tolylketon** $C_{10}H_9ON = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CN$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von p-Toluacetodinitril (s. u.) mit verdünnter Salzsäure auf 110° (E. VON MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 110). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 104—105°. Einwirkung von Phenylhydrazin: SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 144.

Imid des Nitrils, p-Toluacetodinitril $C_{10}H_{10}N_2 = CH_3.C_6H_4.C(:NH).CH_2.CN$. *B.* Beim Eintragen von 7 g Natriumpulver in die ätherische Lösung von 12 g Acetonitril und 17,5 g p-Toluylsäurenitril (E. v. M., *J. pr.* [2] **52**, 110). — Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 108°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol. Wird von Salzsäure bei 110° in NH_3 und p-Toluylessigsäure-Nitril (s. o.) zersetzt. Mit $NH_3O.HCl$ entsteht sofort das Oxim dieses Nitrils (s. u.). Analog wirkt Phenylhydrazin. Mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht Benzolazo-Cyanomethyltolylketon $C_{16}H_{13}ON_3$. — $C_{10}H_{10}N_2.HBr$.

Benzoylderivat $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_9N_2.C_7H_5O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 179° (M.).

Chlortoluacetodinitril $C_{10}H_9N_2Cl$. *B.* Durch Erwärmen von Toluacetodinitril mit Chlorkalk und etwas Wasser (E. v. M., *J. pr.* [2] **52**, 112). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: gegen 149°.

Bromtoluacetodinitril $C_{10}H_9N_2Br$. Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 164° (E. v. M.).

Oximanhydrid, p-Tolylisoxazolon $C_{10}H_9O_2N = \begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C.CH_2 \\ N - O \end{matrix} >CO$. *B.* Durch Kochen von Tolylisoxazolonimid (s. u.) mit conc. Salzsäure (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 148). — Blättchen. Schmelzp.: 134—135° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit $FeCl_3$ blauschwarze Färbung, die auf Zusatz von wenig Salzsäure in Hellgelb umschlägt.

Oxim des Toluylessigsäurenitrils $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3.C_6H_4.C(:N.OH).CH_2.CN$ oder **Tolylisoxazolonimid** $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C.CH_2 \\ N - O \end{matrix} >C:NH$. Rhomben aus Benzol. Schmelzp.: 150° bis 151° (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 110). Bei der Behandlung mit siedender, conc. Salzsäure bildet sich Tolylisoxazolon (S., *J. pr.* [2] **58**, 148).

Acetylderivat $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_9ON_2.C_2H_3O$. Schmelzp.: 191°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, sehr wenig in heissem Wasser (S., *J. pr.* [2] **58**, 148).

27) ***o-Acetophenylessigsäure*** $(CH_3.CO)^1C_6H_4(CH_2.CO_2H)^2$. **$1^2,1^2,2^1,2^1$-Tetrachlorderivat, o-Dichloracetophenyldichloressigsäure** $C_{10}H_6O_3Cl_4 = CHCl_2.CO.C_6H_4.CCl_2.CO_2H$. *B.* Aus dem 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-Diketotetrahydronaphtalin mittels Soda in der Kälte (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 196). — Nadeln und kleine Prismen aus heissem Benzol. Schmelzp.: 106—107°. Schwer löslich in Benzin, leichter in heissem Benzol, Alkohol und Eisessig. Geht durch Erwärmen mit Sodalösung in Dichlorketoxyhydrindencarbonsäure $C_{10}H_6O_4Cl_2$ über.

Methylester $C_{11}H_8O_3Cl_4 = CHCl_2.CO.C_6H_4.CCl_2.CO_2.CH_3$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol (Z., E.).

$1^2,1^2,1^2,2^1,2^1$-Pentachlorderivat, o-Trichloracetophenyldichloressigsäure $C_{10}H_5O_3Cl_5 = CCl_3.CO.C_6H_4.CCl_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Hydrat des 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-Diketotetrahydronaphtalins (5 g in Wasser) mittels Chlorkalklösung (4% ClOH in 40 ccm) unter Zusatz von etwas Eis; man zersetzt das Calciumsalz mit Salzsäure (Z., E., *A.* **300**, 198). Aus der o-Dichloracetophenyldichloressigsäure (s. o.) durch Einleiten von Chlor in die Lösung in überschüssiger Sodalösung (Z., E.). — Nadeln oder Tafeln von monoklinem Habitus aus heissem Benzol. Schmelzp.: 135°. Zersetzung: 150—160°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, schwer in Benzin. Giebt bei 160—170° das Anhydrid (S. 971), noch stärker erhitzt das Dichlormethylenphtalyl (S. 960); durch Erhitzen mit Sodalösung entsteht die γ-Trichloracetylbenzoësäure (S. 960); beim Kochen mit Wasser das Oxylacton $C_{10}H_5O_3Cl_5$ (S. 971), mit conc. Kalilauge in methylalkoholischer Lösung die o-Carboxyphenyldichloressigsäure. — $Na.C_{10}H_4O_3Cl_5$. Harte Nadelfächer aus Benzol und Benzin. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — **Calciumsalz.** Dicke, weisse Flocken.

Methylester $C_{11}H_7O_3Cl_5 = C_{10}H_4Cl_5O_3.CH_3$. Nadeln oder Täfelchen aus heissem Benzol. Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (Z., E.).

Anhydrid $C_{20}H_8O_5Cl_{10} = (C_{10}H_4Cl_5O_2)_2O$. *B.* Aus der Säure bei 160—170° (Z., E., *A.* **300**, 200). — Weisse Blättchen aus heissem Eisessig. Schmelzp.: 224°. Sublimirt von 160° an in feinen, weissen Nadeln. Unlöslich in Alkali. Giebt beim stärkeren Erhitzen das Dichlormethylenphtalyl (S. 960).

Oxylacton $C_{10}H_5O_3Cl_5 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CCl_3)}{CCl_2 —— CO}>O$. *B.* Aus der o-Trichloracetophenyldichloressigsäure durch Koench mit Wasser (Z., E., *A.* **300**, 201). Aus dem Methylat des 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-Diketotetrahydronaphtalins mittels Chlorkalk (Z., E.). — Monokline Krystalle aus Benzol-Benzin. Schmelzp.: 139° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und Eisessig. Giebt mit Acetylchlorid eine Acetylverbindung (s. u.). Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Dichlormethylenphtalyl (S. 960) über. Wird von Soda langsam unter Rückbildung der Trichloracetophenyldichloressigsäure gelöst.

Acetylverbindung des Oxylactons $C_{12}H_7O_4Cl_5 = C_{10}H_4(C_2H_3O)O_3Cl_5$. Prismen aus heissem Benzol. Schmelzp.: 170°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und heissem Benzin, leichter in Benzol (Z., E., *A.* **300**, 202).

28) ***Homocumarsäure, 1-Methyl-4-Propenylsäurephenol(3)*** $(CH_3)^1C_6H_3(OH)^3(CH:CH.CO_2H)^4$. **Anhydrid, 4-Methylcumarin** $C_{10}H_8O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.C{=}CH.C.O—CO}{CH:CH.C.CH:CH}$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 90° (STÖRMER, *A.* **312**, 281).

4) *Säuren $C_{11}H_{12}O_3$ (*S. 1662—1666*).

1) *Die im Hptw. S. 1662 als o-Butyrcumarsäure aufgeführte Säure hat die Constitution $HO.C_6H_4.CH:C(CH_2.CH_3).CO_2H$, ist also als **α-Aethyl-o-Cumarsäure** zu bezeichnen.*

2) *Die im Hptw. S. 1663, Z. 1 v. o. als p-Butyrcumarsäure aufgeführte Säure hat die Constitution $HO.C_6H_4.CH:C(CH_2.CH_3).CO_2H$, ist also als **α-Aethyl-p-Cumarsäure** zu bezeichnen.*

***Methyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3.O.C_6H_4.CH:C(C_2H_5).CO_2H$ (*S. 1663*). Schmelzpunkt: 129,5—131° (MOUREU, CHAUVET, *C. r.* **124**, 405).

S. 1663, Z. 11 v. u. statt: „β,β-Dimethylcumarsäure" lies: „β,p-Dimethylcumarsäure".
S. 1663, Z. 9 v. u. statt: „B. 27" lies: „B. 16".

S. 1663, Z. 6 v. u. Die Formel muss lauten: „$CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CBr}{O \quad\quad CO}$".

8) *γ-**Benzoylbuttersäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1663—1664*). *B.* Bei der Ketonspaltung des α-Benzoylglutarsäureesters (FICHTER, BAUER, *B.* **31**, 2001). Beim Verseifen von α,α'-Dibenzoylglutarsäureester durch Alkali (WISLICENUS, KUHN, *C.* **1898** I, 888; K., *A.* **302**, 218). — Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 127,5°. Ziemlich löslich in heissem Wasser. — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$. Schwärzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser, ist aber trocken lichtbeständig.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (K., *A.* **302**, 220). — Farbloses Oel. Kp.: 315°.

Oxim, δ-Phenyl-δ-Isonitrosovaleriansäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5.C(:NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus der Säure $NH_3O.HCl$ und Soda in alkoholischer Lösung (KUHN, *A.* **302**, 221). — Prismen aus Alkohol und Aether. Schmelzp.: 110°.

Oxim des Aethylesters $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5.C(:NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man kocht die alkoholische Lösung des Esters (s. o.) mit $NH_3O.HCl$ und starker Sodalösung mehrere Stunden und äthert nach dem Verjagen des Alkohols aus (K., *A.* **302**, 220). — Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 35—36°.

9) *δ-**Phenyllävulinsäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1664*). **Semicarbazon** $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH_2.CO_2H$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 182—183° (Gelbfärbung, Gasentwickelung) (STOBBE, RUSSWURM, SCHULZ, *A.* **308**, 179).

S. 1664, Z. 16 v. u. statt: „Phenylangelilacton" lies: „Phenylangelicalacton".

13) *α-**Benzylacetessigsäure*** $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1664—1665*). **Amid** $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Aus Benzylacetessigester (Hptw. Bd. II, S. 1664, Z. 3 v. u.) und NH_3 (GUARESCHI, *C.* **1897** I, 369). — Schmelzp.: 149—150°.

Oxim, α-Benzyl-β-Isonitrosobuttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3.C(:N.OH).CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Die Salze der Alkalien und Erden entstehen aus Methylbenzylisoxazolon (s. u.) durch hydrolytische Aufspaltung (SCHIFF, VICIANI, *B.* **30**, 1161). — $Na.C_{11}H_{12}O_3N$. *B.* Beim Zusatz von $NaO.C_2H_5$ zur alkoholischen Lösung des Isoxazolons. Weisses, nicht hygroskopisches Pulver. — $Ba(C_{11}H_{12}O_3N)_2$. Krystallinisch.

Oximanhydrid, Methylbenzylisoxazolon $C_{11}H_{11}O_2N = O<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ \vdots \\ CO.CH.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Benzylacetessigester (Hptw. Bd. II, S. 1664, Z. 3 v. u.), Anilin (2 Mol.-Gew.) und salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.-Gew.) beim Schütteln mit etwas Wasser (SCH., V., *B.* **30**, 1161). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 106°. Ziemlich leicht löslich. Mit Alkalien und alkalischen Erden entstehen unter gleichzeitiger Aufnahme von 1 Mol. H_2O und Aufsprengung des Ringes die Salze der α-Benzyl-β-Isonitrosobuttersäure (s. o.). — $Pb(C_{11}H_{10}O_2N)_2$. Weisses, unlösliches, kaum krystallinisches Pulver. — $Cu.\bar{A}_2$. Olivgrüner Niederschlag. Wird beim Pulvern stark elektrisch. — $Ag.\bar{A}$. Unlöslich. Ziemlich löslicher, lichtbeständiger Niederschlag.

p-Nitrobenzylacetessigsäureäthylester $C_{13}H_{15}O_5N = NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 145° (ROSER, *A.* **247**, 136). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Anilinobenzyl-Acetessigsäureäthylester, α-Acetyl-β-Anilinohydrozimmtsäureester, Benzalanilinacetessigester $C_{19}H_{21}O_3N$. Existirt in 3 Formen, die optisch inactiv und gleichmolekular sind. a) Enolform $C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).C[:C(OH).CH_3].CO_2.C_2H_5$? *B.* Beim Mischen von 1 Mol.-Gew. Benzalanilin mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 601; SCH., *B.* **31**, 207). — Weisse, voluminöse Krystallmasse aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 103°. Wird in alkoholischer Lösung von $FeCl_3$ sofort kirschroth gefärbt. Wird von Alkalien langsam gelöst. Geht in Benzollösung durch Berührung mit Spuren von Piperidin in die Ketoform (Schmelzp.: 78°) (s. u.) über. Wird in alkoholischer Lösung durch eine Spur Natriumäthylat in Anilin und Benzalbisacetessigester gespalten (SCH., *B.* **31**, 605; **32**, 333).

b) Ketoform $C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$?. *Darst.* Durch Zusatz von Piperidin zu einem äquimolekularen Gemisch von Acetessigester und Benzalanilin (SCH., *B.* **31**, 603). — Weisses, ziemlich compactes Krystallpulver aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 78°. Giebt in verdünntem Alkohol erst nach einigen Stunden die $FeCl_3$-Reaction, in absolutem Alkohol rascher. Unlöslich in Alkalien. Geht beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol in die Mischform (Schmelzp.: 95°) (s. u.) über. Liefert, mit Spuren von Natriumäthylat in Alkohol stehen gelassen, die bei 134—135° schmelzende Modification des Benzalbisacetessigesters (SCH., *B.* **32**, 333).

c) Mischform von a und b. *B.* Beim Zusammenreiben äquimolekularer Mengen Benzalanilin und Acetessigester unter Kühlung (SCH., *B.* **31**, 207). Aus den Verbindungen a und b beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol oder längerem Erwärmen über den Schmelzpunkt (SCH.). — Kugelige Krystallaggregate aus Benzol + Ligroïn. Schmelzpunkt: 93—95°. Giebt in 35—40%igem Alkohol rasch $FeCl_3$-Reaction.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht Benzaldoxim (BERTINI, *G.* **29** II, 25), durch Einwirkung von Phenylhydrazin Benzaldehydphenylhydrazon. Beim Erhitzen mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig, verdünnt mit dem gleichen Volumen Alkohol, auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung wandelt sich der Ester in eine Verbindung $C_{32}H_{30}O_2N_2$ (S. 973) um. Beim längeren Stehen (6 Monate lang) von rohem Benzalanilinacetessigester entstand Diphenyldihydrolutidindicarbonsäureester. Bei der trockenen Destillation bildet sich Diphenylharnstoff (B.).

Oxim des Benzalanilinacetessigesters $C_{19}H_{22}O_3N_2 = CH_3.C(:N.OH).CH(CO_2.C_2H_5).CH(NH.C_6H_5).C_6H_5$. Existirt in zwei stereoisomeren (?) Modificationen. *B.* Durch Einwirkung von Benzalanilin auf das Oxim des Acetessigesters (BERTINI, *G.* **29** II, 25).

a) Niedrigschmelzendes Oxim. Schmelzp.: 136—137°. Unlöslich in Alkalien, löslich in verdünnter, warmer Salzsäure, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Solventien. Liefert kein Acetylderivat.

b) Hochschmelzendes Oxim. Schmelzp.: 153° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, in Alkohol weniger löslich als sein Isomeres vom Schmelzp.: 136—137°, in das es beim längeren Stehen sich umwandelt. Liefert ein Acetylderivat.

Acetylderivat des hochschmelzenden Oxims $C_{21}H_{24}O_4N_2 = CH_3.C(:N.O.C_2H_3O).CH(CO_2.C_2H_5).CH(NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Oxims mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid und sofortiger Zersetzung mittels Wasser unter ständiger Abkühlung (BERTINI, *G.* 29 II, 28). — Lange, glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 114°.

Verbindung $C_{32}H_{30}O_2N_2 = \frac{C_6H_5.N.CH(C_6H_5)-N-C_6H_5}{CH_3.C:C(CO_2.C_2H_5).CH.C_6H_5}$? *B.* Beim Erhitzen von Benzalanilinacetessigester (S. 972) mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig, verdünnt mit Alkohol (B., *G.* **29** II, 30). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 155—156°. Addirt Brom und Jod.

Naphtylaminobenzyl-Acetessigsäureäthylester, Benzal-β-naphtylaminacetessigester $C_{23}H_{23}O_3N$. a) Enolform $C_{10}H_7.NH.CH(C_6H_5).C[:C(OH).CH_3].CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Benzal-β-Naphtylamin (SCHIFF, *B.* **31**, 1389). — Krystallinische Masse aus Ligroïn. Schmelzp.: 100—101°.

b) Ketoform $C_{10}H_7.NH.CH(C_6H_5).CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Benzal-β-Naphtylamin bei Gegenwart von etwas Piperidin (SCH., *B.* **31**, 1389). — Schmelzp.: 74—75°. Bei der Einwirkung von auch nur geringen Mengen Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung des Esters wird unter Abspaltung von β-Naphtylamin Benzalbisacetessigester erzeugt (vgl. SCH. *B.* **32**, 333).

14) ****β-p-Toluylpropionsäure*** $(CH_3)^1C_6H_4(CO.CH_2.CH_2.CO_2H)^4$ (*S. 1665*). *B.* {Beim Behandeln eines Gemenges von Bernsteinsäureanhydrid, ... (BURCKER, *Bl.* **49**, 449)} und CS_2 (MUHR, *B.* **28**, 3216). — Schmelzp.: 117°. Wird in sehr verdünnter, alkalischer Lösung durch $KMnO_4$ oder in verdünnter, essigsaurer Lösung durch Chromsäure zu p-Toluylsäure oxydirt (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 112). Reduction: L., D., *A.* **312**, 114.

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO_2.CH_3$. Nadeln (aus verdünntem Holzgeist). Schmelzp.: 43°. Destillirt unzersetzt im Vacuum (L., D., *A.* **312**, 111).

Amid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 160° (Blaufärbung). Löslich in heissem Wasser (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 111).

Anilid $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO.NH.C_6H_5$ (?). Blättchen. Schmelzp.: 147° (KLOBB, *Bl.* [3] **23**, 521).

Verbindung $C_{34}H_{30}O_2N_2$. *B.* Man erhitzt Toluylpropionsäure mit Phenylisocyanat auf 200° (K., *C. r.* **130**, 1254; *Bl.* [3] **23**, 520). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 204°.

16) ****o-Isobutyrylbenzoësäure*** $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1665*). *B.* Durch Verseifung des Productes der Einwirkung von Zinkstaub auf Phtalsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1794) und Isopropyljodid (Hptw. Bd. I, S. 192) (GUCCI, *G.* **28** II, 505). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 121,5—122°. Wird durch Natriumamalgam zu Isopropylphtalid (S. 937) reducirt.

S. 1665, Z. 27 v. u. statt: „240—250°" lies: „290°".

19) ****Pseudocumylglyoxylsäure*** $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(CO.CO_2H)^5$ (*S. 1666*). *B.* Aus Pseudocumol (S. 19), Chloräthanalsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 235) und $AlCl_3$ (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 156). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 76°. Spaltet beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure CO ab unter Bildung von Durylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1390). — Aethylester. Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{10}: 175—176°.

20) ****Mesitylglyoxylsäure*** $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2(CO.CO_2H)^2$ (*S. 1666*). *B.* Aus Acetylmesitylen (Hptw. Bd. III, S. 154) bei 0° durch $KMnO_4$ neben Mesitylglykolsäure (S. 937) (V. MEYER, MOLZ, *B.* **30**, 1273; VAN SCHERPENZEEL, *R.* **19**, 379). Als Aethylester aus Mesitylen (S. 19), Chloräthanalsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 235) und $AlCl_3$ (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 257). — Krystalle aus CS_2. Schmelzp.: 114—117° (V. M., M.); 116° (v. SCH.); 117° bis 118° (B.). Färbt sich bald gelb. Leicht löslich in Benzol. K = 5,27 (BREED, *Bryn Maror College Monographs* I, Nr. 1). Wird durch conc. Schwefelsäure in der Wärme zu 1,3,5-Trimethylbenzoësäure(2) (S. 844) zersetzt (v. SCH.). Zerfällt beim Destilliren mit $NH_3O.HCl$ und HCl + Alkohol in Wasser, CO_2 und Cyanmesitylen (S. 844). Der Isoamylester verbindet sich aber mit Hydroxylamin zu einem Oxim (s. u.).

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2.CO.CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{11}: 164—165° (BOUVEAULT).

Oxim des Isoamylesters $C_{16}H_{23}O_3N = C_9H_{11}.C(:N.OH).CO_2.C_5H_{11}$. Oel (V. MEYER, *B.* **29**, 837).

Mesitylglyoxylsäure-Hydrazon $C_{22}H_{24}O_4N_2 + H_2O = (CH_3)_3C_6H_2.C(CO_2H):N.N.C(CO_2H).C_6H_2(CH_3)_3 + H_2O$. Schmilzt bei 200°, wobei Verlust von CO_2 und Bildung des Hydrazons des 1,3,5-Trimethylbenzaldehyds (Spl. zu Bd. III, S. 57) stattfindet (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 157).

23) ***α-Methyl-β-Benzoylpropionsäure, α-Phenacylpropionsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch 1½—2 stdg. Erhitzen von 20 g Brenzweinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 291), 40 g $AlCl_3$ und 250 g Benzol am Rückflusskühler (KLOBB, *Bl.* [3] **23**, 511). Durch Einwirkung von alkoholischem Alkali auf Methylphenacylcyanessigsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 1966) (K., *Bl.* [3] **17**, 409). — Nadeln. Schmelzp.: 136°. Sublimirt bei höherer

Temperatur unzersetzt. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Liefert mit Phenylcarbonimid (S. 183) bei ca. 100° ein zähflüssiges Säureanhydrid, bei 180—200° 1,5-Diphenyl-3-Methylpyrrolon (Spl. zu Bd. IV, S. 334) (K., *Bl.* [3] **19**, 394). — Kaliumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

Anilid $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus der Säure und Anilin (neben Diphenylmethylpyrrolon, Spl. zu Bd. IV, S. 334) (KLOBB, *Bl.* [3] **19**, 398). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 188—190°.

24) *α-Phenylpropionylessigsäure* $CH_3.CH_2.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$. **Nitril, Aethyl-Cyanobenzylketon** $C_{11}H_{11}ON = CH_3.CH_2.CO.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Propionsäureester und Benzylcyanid durch Condensation mittels $NaO.C_2H_5$ (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 344). — Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich leicht mit Alkalien.

Hydroxylaminderivat des Nitrils, Aethylphenylisoxazolonimid $C_{11}H_{12}ON_2 =$ $\begin{matrix} CH_3.CH_2.C & CH.C_6H_5 \\ N.O.C:NH & \end{matrix}$. *B.* Aus Aethyl-Cyanobenzylketon (s. o.) und Hydroxylamin (W., SCH., *J. pr.* [2] **55**, 345). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 70—71°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

25) *α-p-Toluylpropionsäure* $CH_3.C_6H_4.CO.CH(CH_3).CO_2H$. **Imid des Nitrils, p-Tolupropiodinitril** $C_{11}H_{12}N_2 = CH_3.C_6H_4.C(:NH).CH(CH_3).CN$. *B.* Durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von p-Toluylsäurenitril und Propionitril (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 113). — Schmelzp.: 98—99°. Liefert in alkoholischer Lösung mit $NH_3O.HCl$ eine Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$ (Schmelzp.: 134°).

26) ***Butyrophenon-o-Carbonsäure, o-Butyrylbenzoësäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Beim Auflösen von Propylidenphtalid (s. u.) in heisser Kalilauge (BROMBERG, *B.* **29**, 1437). — Büschel aus Aether + Ligroïn. Schmelzp.: 89°.

Anhydrid, Propylidenphtalid $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix} C:CH.C_2H_5 \\ >O \\ CO \end{matrix}$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 100 g Phtalsäureanhydrid mit 100 g Buttersäureanhydrid und 100 g buttersaurem Natrium auf 175° (BROMBERG, *B.* **29**, 1436). Man schüttelt das Product mit warmem Wasser, neutralisirt nach dem Erkalten mit NH_3, destillirt 20 Stunden mit Wasserdampf und extrahirt das Destillat mit Aether. — Hellgelbes Oel. Erstarrt im Kältegemisch zu feinen Nadeln. Kp_{12}: 169—170°. Hydrazin erzeugt 1-Propylphtalazon (s. u.).

1-Propylphtalazon $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix} C(C_3H_7) \\ CO \end{matrix}>N_2H$. *B.* Aus Propylidenphtalid (s. o.) und Hydrazin (BROMBERG, *B.* **29**, 1437). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156°. Bei der Reduction mit Zn + HCl entsteht α-Propylphtalimidin. $POCl_3$ eerzeugt 1,4-Propylchlorphtalazin.

5. *Säuren $C_{12}H_{14}O_3$ (*S. 1666—1668*).

S. 1667, Z. 2 v. o. statt: „...laketon" lies: „...lacton".

7) **α-Aethyl-β-Benzoylpropionsäure, Aethylphenacylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_2H_5)CO_2H$ (*S. 1667*). *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aethylphenacylcyanessigester (KLOBB, *Bl.* [3] **17**, 410). — Nadeln. Schmelzp.: 83°. Sublimirbar. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser.

S. 1667, Z. 22 v. o. statt: „3446" lies: „3456".

9) **β-Phenyl-γ-Acetylbuttersäure*** $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$ (*S. 1667*). *B.* Man kocht 20 g Phenyldihydroresorcylsäureester 15—20 Stunden mit 55 g krystallisirtem Barythydrat und 400 ccm Wasser, neutralisirt mit Salzsäure und dampft ein (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 322; v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 189). Aus Acetonylbenzyl-Malonsäure durch CO_2-Abspaltung (V., K., *A.* **294**, 321). Aus γ-Phenyl-α'-oxydihydro-α-picolin-β,β'-dicarbonsäureester durch Erhitzen mit Salzsäure (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* **31**, 763). — Schmelzp.: 84—85°. 100 ccm einer bei 25° gesättigten Lösung enthalten 0,738 g Säure. K = 0,0032 (v. S., V., *A.* **308**, 189). — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$. Kp_{20}: 186—189° (V., KNÖTZSCH, *A.* **294**, 323). Beim Stehen mit alkoholischem Natriumäthylat, in Gegenwart von absolutem Aether, entsteht Phenyldihydroresorcin.

Anhydrid $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH\langle\begin{matrix} CH:C.CH_3 \\ >O \\ CH_2.CO \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen der Säure mit

5 Thln. Essigsäureanhydrid (V., K.). — Oel. Kp_{33}: 177—180°. Leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Amid $C_{12}H_{15}O_2N + H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO.NH_2 + H_2O$. Tafeln oder Prismen aus kochendem Wasser. Schmelzp.: gegen 128° (rasch erhitzt) (V., K., *A.* **294**, 326). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und kochendem Wasser, schwer in Aether und Benzol. Geht auf 100° erhitzt in das Anhydrid des Amids (s. u.) über.

Anhydrid des Amids $C_{12}H_{13}ON$. *B.* Beim Erhitzen des Amids auf 100° (V., K.). Bei mehrstündigem Erhitzen von Phenylacetylbuttersäureäthylester (S. 974) mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf 150—160° (V., K.). — Nadeln aus kochendem Wasser. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und warmem Benzol, reichlich in Aether. Giebt mit $NaNO_2$ und verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung $C_{12}H_{14}O_3N_2$(?) (V., K., *A.* **294**, 327).

Methylamid $C_{13}H_{17}O_2N = CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO.NH.CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Phenylacetylbuttersäureanhydrid (S. 974—975) mit Methylaminlösung von 30% (V., K., *A.* **294**, 328). — Schmelzp.: 143°. Reichlich löslich in Aether. Beim Verdunsten in conc. Methylaminlösung entsteht eine Verbindung $2C_{13}H_{17}O_2N + CH_3.NH_2 + H_2O$(?), welche beim Erhitzen auf 100° das Methylamid hinterlässt (V., K.).

Anilid $C_{18}H_{19}O_2N = CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Blättchen. Schmelzpunkt: 135° (V., K., *A.* **294**, 329).

Oxim der β-Phenyl-γ-Acetbuttersäure $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3.C(:N.OH).CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. Tafeln aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 127°. Löslich in Sodalösung und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser (V., K., *A.* **294**, 324).

*Das bei 93—94° schmelzende *Oxim von Michael und Freer konnte von V., K. nicht erhalten werden.*

10) ***β-Benzyllävulinsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$ (*S. 1667*). *Die im Hptw. Bd. II, S. 1667, Z. 4 v. u. aufgeführte Säure ist ein Dibromderivat der δ-Benzyllävulinsäure* $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO(CH_2)_2.CO_2H$ vgl.: Erdmann, *A.* **258**, 129.

12) ***β-o,p-Dimethylbenzoylpropionsäure, 1,3-Dimethylbenzoyl(4)-Propionsäure*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(CO.CH_2.CH_2.CO_2H)^4$ (*S. 1668*). *B.* Aus m-Xylol, gelöst in CS_2, Bernsteinsäureanhydrid und $AlCl_3$ (Muhr, *B.* **28**, 3216). — Schmelzp.: 106°. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° m-Xylol ab.

13) ***1,4-Dimethylbenzoyl(2)-Propionsäure*** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_3(CO.CH_2.CH_2.CO_2H)^2$ (*S. 1668*). Schmelzp.: 62° (Muhr). Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° p-Xylol ab.

15) ***p-Cymylglyoxylsäure, 1-Methyl-4-Methoäthylbenzoyl(2)-Ameisensäure*** $(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_3(CO.CO_2H)^2$ (*S. 1668*). **Aethylester** $C_{14}H_{18}O_3 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* 500 g Cymol werden mit $AlCl_3$ versetzt, der Kolben wird mit Eis gekühlt und evacuirt, dann tropfenweise eine Lösung von Aethoxalylchlorid in Cymol zugefügt und das Reactionsproduct mit Wasser zersetzt (bei längerer Einwirkung von $AlCl_3$ entsteht Aethylcymol) (Verley, *Bl.* [3] **17**, 911; Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 942, 1020). — Unangenehm riechendes Oel (in der Verdünnung erinnert der Geruch etwas an Veilchen). Kp_{10}: 180° (B.). Kp_{760}: 237°. D^0: 0,9841 (V.). Kp_{21}: 186° (V., *Bl.* [3] **19**, 139).

19) ***α-Aethyl-β-Methylcumarsäure*** $(HO)^2C_6H_4[C(CH_3):C(C_2H_5).CO_2H]^1$. **4-Dimethylamino-α-Aethyl-β-Methylcumarin** $C_{14}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N.C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3):C.C_2H_5\\ O \quad\quad\quad CO\end{matrix}$. *B.* Durch 7-stdg. Kochen von 10 g m-Dimethylaminophenol, Aethylacetessigester, 20 g Alkohol und 5 g $ZnCl_2$ (v. Pechmann, Schaal, *B.* **32**, 3695). — Krystalle aus Alkohol vom Schmelzpunkt: 89°, aus Benzollösung vom Schmelzp.: 135°. Löslich in viel Wasser mit violetter Fluorescenz.

20) ***δ-Benzyllävulinsäure, 6-Phenylhexanon(4)-Säure(1)*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. **5,6-Dibromderivat** $C_{12}H_{12}O_3Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ *ist im Hptw. Bd. II, S. 1667, Z. 4 v. u. irrthümlich als Derivat der β-Benzyllävulinsäure aufgeführt.*

21) ***2-Phenylhexanon(3)-Säure(1)*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$. **Nitril, Propyl-Cyanobenzylketon** $C_{12}H_{13}ON = CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(C_6H_5).CN$. Oel (Walther, Schickler, *J. pr.* [2] **55**, 346).

Propylphenylisoxazolonimid $C_{12}H_{14}ON_2 = \begin{matrix}CH_3.CH_2.CH_2.C\text{—}CH.C_6H_5\\ N.O.C:NH\end{matrix}$. Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Löslich in Alkohol und Benzol (W., S., *J. pr.* [2] **55**, 346).

22) ***m-Tolubenzylacetessigsäure*** $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_4.CH_3).CO_2H$. Aethylester $C_{14}H_{18}O_3 = CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_4.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Xylylbromid bei Gegenwart von Natriumalkoholat (RYAN, *B.* **31**, 2129). — Gelbliches Oel. Kp_{36}: 195°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Löst sich langsam in verdünntem Alkali. Aus dieser Lösung fällt conc. Natronlauge ein krystallisirtes Natriumsalz.

23) ***α-Phenacetylisobuttersäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$. Aethylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man condensirt Benzylcyanid und Bromisobuttersäureäthylester in Gegenwart von Zink und zersetzt dann mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **132**, 480). — Kp_{16}: 164—165°.

24) ***α-p-Toluylisobuttersäure*** $(CH_3)^1C_6H_4[CO.C(CH_3)_2.CO_2H]^4$. Aethylester $C_{14}H_{18}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man condensirt p-Tolunitril und α-Bromisobuttersäureäthylester in Gegenwart von Zink und zersetzt dann mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **132**, 479). — Kp_{25}: 169—172°.

25) ***Isovalerophenon-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen bis zur Lösung von 1 g Isobutylidenphtalid (s. u.) mit 10 ccm Kalilauge (BROMBERG, *B.* **29**, 1440). — Nadeln aus Aether und Ligroïn. Schmelzp.: 88°.

Isobutylidenphtalid $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C:CH.CH(CH_3)_2 \\ \quad >O \\ CO \end{matrix}\right.$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 50 g Phtalsäureanhydrid mit 50 g Isovaleriansäureanhydrid und 50 g isovaleriansaurem Natrium auf 220° (B., *B.* **29**, 1439). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 97°. Unlöslich in Ligroïn. Hydrazinhydrat erzeugt 1-Isobutylphtalazon.

1-Isobutylphtalazon $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C[CH_2.CH(CH_3)_2] \\ CO \end{matrix}\right\rangle N_2H$. *B.* Aus Isobutylidenphtalid (s. o.) und Hydrazin bei 100° (B., *B.* **29**, 1440). — Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 113°. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ entsteht 1,4-Isobutylchlorphtalazin.

26) ***Aethylbenzoylpropionsäure*** $C_2H_5.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Aethylbenzol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3217). — Nadeln. Schmelzp.: 90°.

27) ***1,2-Dimethylbenzoylpropionsäure*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_3.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus o-Xylol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3216). — Nadeln. Schmelzp.: 105°.

6. *Säuren $C_{13}H_{16}O_3$ (*S. 1668—1670*).

S. 1669, Z. 1 v. o. statt: „$C_{13}H_{10}O_2$" lies: „$C_{13}H_{14}O_2$".

6) ****α-Aethyl-α-Benzylacetessigsäure*** $CH_3.CO.C(C_2H_5)(CH_2.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1669*). *Aethylester $C_{15}H_{20}O_3 = CH_3.CO.C(C_2H_5)(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1669*). Wird beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung vollständig in Essigester und α-Aethylhydrozimmtsäureester gespalten (DIECKMANN, *B.* **33**, 2681).

7) ****1,2,4-Trimethylbenzoyl(5)-Propionsäure*** $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(CO.CH_2.CH_2.CO_2H)^5$ (*S. 1669*). *B.* Aus Pseudocumol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3216). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Pseudocumol ab.

8) ****1,3,5-Trimethylbenzoyl(2)-Propionsäure, s-Trimethylbenzoyl-β-Propionsäure*** $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_2(CO.CH_2.CH_2.CO_2H)^2$ (*S. 1669*). Nadeln. Schmelzp.: 106° (MUHR). Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Mesitylen ab.

12) ***Propylphenacylessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Aus Propylphenacylcyanessigester durch alkoholisches Kali (KLOBB, *Bl.* [3] **17**, 410). — Nadeln. Schmelzp.: 56°.

13) ***Isopropylbenzoylpropionsäure, β-Cuminoylpropionsäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Cumol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3217). — Nadeln. Schmelzp.: 72°.

14) ***1-Methyl-2-Aethylbenzoylpropionsäure*** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5).CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus o-Methyläthylbenzol, gelöst in CS_2, und Bersteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3217). — Nadeln. Schmelzp.: 78°.

7. *Säuren $C_{14}H_{18}O_3$ (*S. 1670*).

1) ****1-Methyl-4-Methoäthylbenzoylpropionsäure*** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1670, Z. 4 v. o.*). *B.* Aus Cymol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ (Muhr, *B.* **28**, 3217). — Blättchen. Schmelzp.: 70°. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Cymol ab.

2) ***ζ-Benzoyl-Oenanthsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Diphenyloktandion(1,8) aus Korksäurechlorid, Benzol + $AlCl_3$ (Etaix *A. ch.* [7] **9**, 391). — Blättchen aus wässerigem Alkohol. Schmelzp.: 78°.

3) ***1,2,4,5-Tetramethylbenzoylpropionsäure*** $(CH_3)_4C_6H.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ (Muhr, *B.* **28**, 3217). — Blättchen. Schmelzp.: 117°. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Durol ab.

4) ***Tert.-Butylxylylglyoxylsäure*** $C_6H_2(CH_3)_2[C(CH_3)_3].CO.CO_2H$. *B.* Durch Zufügen von 100 g $KMnO_4$, gelöst in 1 L. Wasser, zur Suspension von 50 g Aceto-tert.-Butylxylol in 1 L. Wasser von 60—65° bei Gegenwart von 10 g KOH (Baur-Thurgau, *B.* **31**, 1346; Fabr. de Thann & Mulhouse, D.R.P. 94019; *Frdl.* **IV**, 1300). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 120° (Fabr. de Th. & M.); 90—110° (B.-Th.). Verliert bei 160° CO_2. Giebt beim Erhitzen mit aromatischen Aminen Butyldimethylbenzaldehyd.

Dinitro-Tert.-butylxylylglyoxylsäuremethylester $C_{15}H_{18}O_7N_2 = C_6(NO_2)_2(CH_3)_2(C_4H_9).CO.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Nitriren des (öligen) Butylxylylglyoxylsäuremethylesters (Baur-Thurgau, *B.* **31**, 1346). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 127°.

8. *Säuren $C_{15}H_{20}O_3$ (*S. 1670—1674*).

Zur Stereoisomerie der santonigen Säuren: Andreocci, *R. A. L.* [5] **8 I**, 83. Die santonigen Säuren färben sich nach dem Erhitzen mit H_2SO_4 und Wasser durch einige Tropfen $FeCl_3$ violett (Bertolo, *G.* **29 II**, 102).

3) ****d-Santonige Säure:*** (*S. 1670—1671*). *B.* Durch Reduction von Lävodesmotroposantonin (Spl. zu Bd. II, S. 1791) mit Zinkstaub + Essigsäure (Andreocci, Bertolo, *B.* **31**, 3132). Durch Zerlegung der rac.-santonigen Säure (S. 978) mittels Cinchonins (A., Alessandrello, *R. A. L.* [5] **8 I**, 503; *G.* **29 I**, 479). — *Darst.* Eine Lösung von 1 kg Santonin (Hptw. Bd. II, S. 1785) in 5 L. Salzsäure (D. 1,18) wird mit 2,5 L. einer $SnCl_2$-Lösung (enthaltend 1,25 kg Zinn und mit Salzsäure gesättigt) vermischt und 10 Tage an einem kühlen, dunklen Ort stehen gelassen. Die gefällte santonige Säure krystallisirt man aus Alkohol um (And., *G.* **25 I**, 485). — Liefert mit Brom ein Monobromderivat (s. u.). Beim Kochen mit $FeCl_3$-Lösung entsteht disantonige Säure $C_{30}H_{38}O_6$. Beim Erhitzen des Aethylesters auf 360° destillirt Alkohol, Propionsäure und Propionsäureäthylester über; zurück bleiben Dihydrodimethylnaphtol, ein Körper $C_{34}H_{42}O_5 = (CO_2.C_2H_5)C_{14}H_{16}.O.C_{14}H_{16}.CO_2.C_2H_5$ (amorph, unlöslich in Alkohol und Aether, liefert mit Kalilauge bei 220° Alkohol und eine Säure vom Schmelzp.: 170—175°) und ein Körper $C_{34}H_{46}O_5 = (CO_2.C_2H_5)C_{14}H_{18}.O.C_{14}H_{18}.CO_2.C_2H_5$ (löslich in Aether, unlöslich in Kalilauge; wird von Kalilauge bei 220° zerlegt in Alkohol und d-santonige Säure) (Rizzo, *G.* **25 II**, 292).

Strukturformel: CH_3 oben; Ring mit $CH_2.CH_2$ und $CH_2.CH.CH(CH_3).CO_2H$; HO; CH_3 unten.

*Methylester $C_{16}H_{22}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.CH_3$ (*S. 1670*). Schmelzp.: 86° (And.). Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 1,35; t = 27°) ist $[\alpha]_D$: 71°.

Methyläthersantonige Säure $C_{16}H_{22}O_3 = CH_3O.C_{14}H_{18}.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus d-santoniger Säure, Natriummethylat und CH_3J (And., *G.* **25 I**, 497). — Warzen aus Aether + Ligroïn. Schmelzp.: 116—117°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 4,62; t = 27°) ist $[\alpha]_D$: 72,2°.

*d-Aethyläthersantonige Säure $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}O_2.O.C_2H_5$ (*S. 1670*). *B.* Durch Reduction von Lävoäthyldesmotroposantonin (Spl. zu Bd. II, S. 1791) mit Zinkstaub + Essigsäure (And., Bertolo, *B.* **31**, 3132). — Schmelzp.: 120° (And., *G.* **25 I**, 499). Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 4; t = 15°) ist $[\alpha]_D$: 73,1°.

*Aethylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_{17}H_{23}O_3.C_2H_5$ (*S. 1671*). Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 4; t = 21°) ist $[\alpha]_D$: 70,5° (And., *G.* **25 I**, 499).

*Benzoylsantonigsäureäthylester $C_{24}H_{28}O_4 = C_7H_5O_2.C_{14}H_{18}.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1671*). Schmelzp.: 75° (And.). Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 4; t = 20°) ist $[\alpha]_D$: 59,9°.

d-Bromsantonige Säure $C_{15}H_{19}O_3Br = OH.C_{14}H_{17}Br.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Vermischen (im Kältegemisch) der Lösungen von 50 g d-Santonigsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1670) in 500 ccm CCl_4 und 29 g Brom in 100 ccm CCl_4 (Andreocci, *G.* **25 I**, 501). Beim Verseifen des Esters durch wässerige Kalilauge in der Kälte ent-

steht α-bromsantonige Säure. Beim Kochen mit alkoholischer Aetznatronlösung entstehen aber α- und β-bromsantonige Säure, die sich durch Aether trennen lassen.

a) α-Säure. Krystallisirt aus Aether mit ½ Mol. Aether in Täfelchen, die bei 110° schmelzen, nach dem Erstarren aber erst bei 115—116° wieder schmelzen. Sehr leicht löslich in Aether. Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 4, t = 14°) ist $[\alpha]_D$: 69,7°. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 360° in HBr, 1,4-Dimethylnaphtol(2) und Propionsäure.

b) β-Säure. Warzen. Schmelzp.: 159—160°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 2; t = 14°) ist $[\alpha]_D$: 61,9°.

Aethylester $C_{17}H_{23}O_3Br$ = $C_{15}H_{18}BrO_3.C_2H_5$. Rhombische (BRUGNATELLI, *G.* **25** I, 519) Tafeln. Schmelzp.: 86° (A.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 4, t = 15°) ist $[\alpha]_D$: 68,2°.

4) ****l-santonige Säure* (*Isodesmotroposantonige Säure*)** (*S. 1671*). *B.* Durch Zerlegung der rac.-santonigen Säure (s. u.) mittels Cinchonins (ANDREOCCI, ALESSANDRELLO, *R. A. L.* [5] **8** I, 503; *G.* **29** I, 479).

***Aethyläthersantonige Säure** $C_{17}H_{24}O_3$ = $C_2H_5O.C_{14}H_{18}.CO_2H$ (*S. 1671*). **Aethylester** $C_{19}H_{28}O_3$ = $C_2H_5O.C_{14}H_{18}.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 31—32° (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 517). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylsantonigsäureäthylester $C_{24}H_{28}O_4$ = $C_7H_5O_2.C_{14}H_{18}.CO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 75° (AND., *G.* **25** I, 515). Sehr leicht löslich in Aether.

α-Brom-l-santonige Säure $C_{15}H_{19}O_3Br$. *B.* und *Darst.* Analog der d-Säure (S. 977 bis 978) (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 519). — Krystallisirt aus Aether mit ½ Mol. Aether. Schmelzpunkt: 110—111°; nach dem Erstarren Schmelzp.: 115—116°. $[\alpha]_D$: —69,4°.

Aethylester $C_{17}H_{23}O_3Br$ = $C_{15}H_{18}BrO_3.C_2H_5$. Isomorph mit dem d-Ester (s. o). Schmelzp.: 86° (AND.). $[\alpha]_D$: —68,6°.

5) ****Rac.-santonige Säure, isosantonige Säure*** (*S. 1671*). *B.* Durch Reduction von rac. Desmotroposantonin (Spl. zu Bd. II, S. 1791) mit Zink + Essigsäure (ANDREOCCI, BERTOLO, *B.* **31**, 3133). — Kann durch Cinchonin in d- und l-santonige Säure (S. 977, 978) gespalten werden (A., ALESSANDRELLO, *R. A. L.* [5] **8** I, 503; *G.* **29** I, 479).

Methylester $C_{16}H_{22}O_3$ = $C_{15}H_{19}O_3.CH_3$. *B.* Durch Zusammenschmelzen der Methylester der d- und l-santonigen Säure (AND., *G.* **25** I, 523). — Schmelzp.: 110,5—111°.

***Aethylester** $C_{17}H_{24}O_3$ = $C_{15}H_{19}O_3.C_2H_5$ (*S. 1671*). *Darst.* Durch Zusammenschmelzen der d- und l-Ester (AND.). — Trikline (BRUGNATELLI, *G.* **25** I, 524) Prismen und Täfelchen.

***Benzoylisosantonigsäureäthylester** $C_{24}H_{28}O_4$ = $C_7H_5O_2.C_{14}H_{18}.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1671*). Schmelzp.: 89° (A.).

α-Bromisosantonige Säure $C_{15}H_{19}O_3Br$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von d- und l-α-bromsantoniger Säure (s. o.) (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 528). — Krystallisirt aus Aether ohne Krystalläther. Schmelzp.: 193—195°. Viel weniger in Alkohol und Aether löslich als die d- und l-Säure.

Aethylester $C_{17}H_{23}O_3Br$ = $C_{15}H_{18}BrO_3.C_2H_5$. *B.* Durch Zusammenschmelzen der isomeren d- und l-Ester (A.). Schmelzp.: 104—106°.

6) ****Desmotroposantonige Säure*** (*S. 1671—1672*). *Darst.*: WEDEKIND, *B.* **31**, 1677. — Geht bei 300° in das Anhydrid (s. u.) über; daneben entsteht etwas l-santonige Säure (s. o.). Wird durch Erhitzen mit Kali auf 300° nicht verändert, aber beim Schmelzen mit Kali entstehen 1,4-Dimethylnaphtol(2) und Propionsäure.

***Methylester** $C_{16}H_{22}O_3$ = $C_{15}H_{19}O_3.CH_3$ (*S. 1671*). Schmelzp.: 86°. Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 1,17, t = 18°) ist $[\alpha]_D$: —41,8° (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 531).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_3$ = $C_{15}H_{19}O_3.C_2H_5$. Monokline (BRUGNATELLI, *G.* **25** I, 514) Prismen. Schmelzp.: 116—117° (A.).

Anhydrid $C_{30}H_{38}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von desmotroposantoniger Säure auf 300° (A., *G.* **25** I, 541). — Harzartig. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

***Methyläthersäure** $C_{16}H_{22}O_3$ = $CH_3.O.C_{14}H_{18}.CO_2H$ (*S. 1672*). Schmelzp.: 107° bis 108° (A., *G.* **25** I, 532). Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 4, t = 29°) ist $[\alpha]_D$: —49°.

***Aethyläthersäure** $C_{17}H_{24}O_3$ = $C_2H_5.O.C_{14}H_{18}.CO_2H$ (*S. 1672*). {Schmelzp.: 127°} (B., *G.* **25** I, 535). Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 4,2, t = 28°) ist $[\alpha]_D$: —47,2°.

Benzyläthersäure $C_{22}H_{26}O_3$ = $C_6H_5.CH_2.O.C_{14}H_{18}.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine heisse Lösung von 12 g Desmotroposantonin-Benzyläther (Hptw. Bd. II, S. 1790) in 500 ccm Essigsäure von 78% (CASTORO, *G.* **25** II, 356). — Nadeln aus Alkohol.

Schmelzp.: 120—121° (A., *G.* **25** I, 536); 121—123° (C.). Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 4,06, t = 18°) ist $[\alpha]_D$: —39,3°.

Bromdesmotroposantonige Säure $C_{15}H_{19}O_3Br$. *B.* Analog der Brom-d-santonigen Säure (S. 977—978) (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 537). — Krystallisirt aus Aether mit 1/2 Mol. Aether in Nadeln. Schmelzp.: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 4,26, t = 15°) ist $[\alpha]_D$: —50,4°.

Die im Hptw. Bd. II, S. 1672, Z. 9—18 v. o. an falscher Stelle befindlichen Angaben über bromsantonige Säuren sind ersetzt durch die Artikel „d-Bromsantonige Säure" (nebst Aethylester), „α-Brom-l-santonige Säure" (nebst Aethylester) und „α-Bromisosantonige Säure" (nebst Aethylester) im Spl. Bd. II, S. 977—978.

7) ****Hyposantoninsäure*** (*S. 1672*). Constitution: (vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 196).

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagup\diagdown CH_2.CH.OH \\ \quad\quad\;\; | \\ \diagdown\diagup CH_2.CH.CH(CH_3).CO_2H \\ CH_3 \end{array}$$

*Hyposantonin $C_{15}H_{18}O_2$ (*S. 1672*). Wird von Zink + Essigsäure zu hyposantoniger Säure $C_{15}H_{20}O_2$ reducirt (GRASSI, *G.* **26** II, 456).

8) ****Isohyposantoninsäure*** (*S. 1672—1673*). *Isohyposantonin $C_{15}H_{18}O_2$ (*S. 1672—1673*). Wird von Zink + Essigsäure zu hyposantoniger Säure $C_{15}H_{20}O_2$ reducirt (GRASSI, *G.* **26** II, 456).

11) ***β-Phenyl-γ-Trimethylacetylbuttersäure, 2,2-Dimethyl-5-Phenylheptanon(3)-Säure(7)*** $(CH_3)_3C.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Man kocht 6 Stunden Benzalpinakolin mit Natriummalonsäureester in Aether, verseift und spaltet aus der zunächst erhaltenen öligen Säure durch Erhitzen auf 150—160° CO_2 ab (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 2271). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 124°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, weniger löslich in kaltem Wasser. K = 0,0025 (v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 189).

Amid $C_{15}H_{21}O_2N = (CH_3)_3C.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Beim Schütteln des durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Anhydrids der Säure mit wässerigem Ammoniak (V., K., *B.* **30**, 2271). — Nadeln aus siedendem Wasser oder Benzol. Schmelzpunkt: 133°. Löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr wenig löslich in Aether.

Oxim, 2,2-Dimethyl-3-Oximino-5-Phenylheptansäure(7) $C_{15}H_{21}O_3N = (CH_3)_3C.C(:N.OH).CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus β-Phenyl-γ-Trimethylacetylbuttersäure und Hydroxylamin in siedendem, verdünntem Alkohol (V., K., *B.* **30**, 2271). — Prismatische Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 131°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und verdünnter Salzsäure, schwer löslich in kaltem Wasser.

12) ***Pentamethylbenzoylpropionsäure*** $C_6(CH_3)_5.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Pentamethylbenzol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3217). — Blättchen. Schmelzp.: 104°. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Pentamethylbenzol ab.

9a. d-Phenyloxyhomocampholsäure $C_{17}H_{24}O_3 = CO_2H.C_8H_{14}.CH_2.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Aus Benzalcampher (Hptw. Bd. III, S. 514) oder Monobrombenzylcampher (Spl. zu Bd. III, S. 514) durch Einwirkung von Eisessigbromwasserstoff bei 100°, aus letzterem auch durch alkoholisches Kali (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **130**, 1363). — Schmelzp.: 217°. Rechtsdrehend in alkoholischer Lösung. Durch Behandlung mit Benzoylchlorid wird Benzalcampher regenerirt.

Methylester $C_{18}H_{26}O_3 = C_{17}H_{23}O_3.CH_3$. Schmelzp.: 105°. Rechtsdrehend in Toluollösung (H., M., *C. r.* **130**, 1363).

10. *Säuren $C_{20}H_{30}O_3$ (*S. 1674*).

2) ***Camphanoncamphansäure*** $C_7H_{13}\left\langle\begin{array}{l} CH.CH_2 \\ CO \\ C—C.CO_2H \end{array}\right\rangle C_7H_{13}$ (?). *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf Bromcampher (Hptw. Bd. III, S. 489) und darauffolgende Einwirkung von Wasser (neben anderen Verbindungen) (ODDO, *G.* **27** I, 183). Aus Campher (Hptw. Bd. III, S. 485) und Natrium in Toluollösung (O., *G.* **27** I, 205; *R. A. L.* [5] **6** I, 226). — Schmelzpunkt: 224—225°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn. Monokline Krystalle (LA VALLE). $[\alpha]_D^{12,6}$ in 4,75 %iger, absolut-alkoholischer Lösung: + 98,36°. Wird durch Brom nicht verändert. — Natriumsalz. Schwer löslich in Alkalien. — $Ag.C_{20}H_{29}O_3$. Sehr lichtempfindlich.

Methylester $C_{21}H_{32}O_3 = C_{20}H_{29}O_3.CH_3$. Schmelzp.: 94—95° (O.).

Aethylester $C_{22}H_{34}O_3 = C_{20}H_{29}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 79° (O.).

F. *Säuren $C_nH_{2n-12}O_3$ (*S. 1674—1686*).

I. *Säuren $C_9H_6O_3$ (*S. 1675—1676*).

1) **o-Cumarilsäure* $C_9H_6O_3 = C_6H_4<^{O-}_{CH}>C.CO_2H$ (*S. 1675—1676*). Bezifferung: (STÖRMER, *A.* **312**, 257); abweichende Bezifferung vgl.: SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 2327. *B.* Bei der Oxydation von 1-Acetylcumaron (Spl. zu Bd. III, S. 733) mit $KMnO_4$ (ST., *B.* **30**, 1711). — Bei der Einwirkung von Brom auf das in Wasser gelöste oder in Aether suspendirte Kaliumsalz entsteht 1,2,6(?)-Tribromcumaron (S. 982) (ST., CALOV, *B.* **34**, 772).

Phenylester $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4<^{CH}_{O}>C.CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Cumarilsäurechlorid (s. u.) und Phenol in verdünnter Natronlauge (ST., C., *B.* **34**, 773). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 101°.

Chlorid $C_9H_5O_2Cl = C_6H_4<^{CH}_{O-}>C.COCl$. *B.* Durch Erwärmen von 10 g Cumarilsäure mit 13—14 g PCl_5 und Destilliren des Products (ST., C., *B.* **34**, 773). — Schmelzpunkt: 52°. Kp: 264—265°. Riecht nach Bittermandelöl.

Amid $C_9H_7O_2N = C_6H_4<^{CH}_{O-}>C.CO.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 159° (ST., C.).

Anilid $C_{15}H_{11}O_2N = C_8H_5O.CO.NH.C_6H_5$. Gelblich weisse Nädelchen. Schmelzp.: 159° (ST., C., *B.* **34**, 773).

Nitril $C_9H_5ON = C_8H_5O.CN$. *B.* Durch Erhitzen von Cumarilsäureamid (s. o.) mit P_2O_5 auf 110—120° (ST., C., *B.* **34**, 773). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 36°. Riecht stark nach Zimmt.

Hydrazid $C_9H_8O_2N_2 = C_8H_5O.CO.NH.NH_2$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 5 g in wenig Alkohol gelöstem Cumarilsäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1675) mit 4 g 50%iger Hydrazinhydratlösung (ST., C., *B.* 34, 773). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 172°. Unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser.

Azid $C_9H_5O_2N_3 = C_6H_4<^{CH}_{O}>C.CO.N<^{N}_{N}$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 109°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol (ST., C., *B.* **34**, 773).

4-Chlorcumarilsäure $C_9H_5O_3Cl = C_6H_3Cl<^{CH}_{O-}>C.CO_2H$. Nadeln. Schmelzpunkt: 258°. Sublimirbar. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform (STÖRMER, *A.* **312**, 326).

*4-Bromcumarilsäure $C_9H_5O_3Br = C_6H_3Br<^{CH}_{O-}>C.CO_2H$ (*S. 1675, Z. 32 v. o.*). *B.* Durch Kochen von 5-Bromcumarindibromid (S. 928) mit alkoholischem Kali (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1966, 2327). — Schmelzp.: 252° (S., W.). Schmelzp.: 253°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser (STÖRMER, *A.* **312**, 325).

4,6-Dibromcumarilsäure $C_9H_4O_3Br_2 = C_6H_2Br_2<^{CH}_{O-}>C.CO_2H$. *B.* Durch kurzes Kochen von 1,3,5-Tribromcumarin (S. 951) mit verdünnter Kalilauge (SI., W., *B.* **33**, 423). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf 3,5-Dibromcumarindibromid (S. 928) (SI., W., *B.* **33**, 1965). — Nadeln aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 276°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol. — $Na.C_9H_3O_3Br_2 + H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen aus Wasser. Schuppen aus Alkohol. Das bei 120° getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Löslich in heissem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Wasserhaltig blau, wasserfrei grün.

Methylester $C_{10}H_6O_3Br_2 = C_6H_2Br_2<^{CH}_{O-}>C.CO_2.CH_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 5 g entwässerten dibromcumarilsaurem Kalium mit 9,5 g Methyljodid und 20 ccm Methylalkohol auf 160° (SI., W., *B.* **33**, 424). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 151°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Sublimirt in Prismen.

*Cumaron $C_8H_6O = C_6H_4<^{CH}_{O-}>CH$ (*S. 1675*). Bezifferung: (STÖRMER, *A.* 312, 257). Abweichende Bezifferung vgl.: SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 2327;

St., *B.* **34**, 781. Vorkommen homologer Cumarone im Theer: St., Boes, *B.* **33**, 3013. — *B.* Beim Schmelzen von Acetylcumaron mit KOH (St., *B.* **30**, 1711). Beim Schmelzen von α-Cumarylphenylketon oder von α-Cumaryl-p-Tolylketon mit KOH (Kostanecki, Tambor, *B.* **29**, 238). Aus Phenoxyacetaldehyd durch Condensation mit 33%iger Eisessiglösung von $ZnCl_2$ (St., Gieseke, *B.* **30**, 1703). Aus Phenoxyacetal beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ in Eisessig oder beim Eintragen in schmelzende, wasserfreie Oxalsäure, neben polymeren Verbindungen (St., *A.* **312**, 261). — *Darst.* Durch Destilliren von Paracumaron (s. u.) (Verfahren zur Abscheidung des Cumarons aus dem Schwerbenzol und zur Trennung von Inden) (Krämer, Spilker, *B.* **33**, 2258). Abscheidung aus dem Schwerbenzol (Solventnaphta) durch Pikrinsäure: Chem. Fabriks-Act.-Ges. Hamburg, D.R.P. 53792; *Frdl.* **II**, 5. — Kp: 173—174° (St., *A.* **312**, 261). $D^4{}_4$: 1,087. $D^{15}{}_{15}$: 1,0776. $D^{25}{}_{25}$: 1,0705. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,80 bei 18,5° (Perkin, *Soc.* **69**, 1243). Bei der Einwirkung einer Schwefelsäure mit 80% Hydrat auf in Benzol gelöstes Cumaron entsteht fast ausschliesslich in Benzol lösliches Cumaronharz; durch Anwendung von stärkerer Säure lässt sich das Cumaron dagegen fast quantitativ in Form eines unlöslichen Cumaronharzes ausfällen (Krämer, Spilker, *B.* **33**, 2257). Auch $AlCl_3$ bewirkt die Polymerisation. Die Polymerisation des Cumarons durch conc. Schwefelsäure führt bei sehr niederer Temperatur zu α-Paracumaron, bei gewöhnlicher Temperatur zu β-Paracumaron (s. u.) (Störmer, *A.* **312**, 261). Auch bei längerem Stehen polymerisirt sich Cumaron; hierbei entsteht Metacumaron (s. u.) (St., *A.* **312**, 270). Cumaron wird von Salpetersäure (D. 1,41) in ein Gemisch zweier isomerer Nitrocumarone (S. 983) und 5-Nitrosalicylsäure verwandelt (St., Richter, *B.* **30**, 2094). {Wird von Natrium + absolutem Alkohol zu Hydrocumaron C_8H_8O und Aethylphenol reducirt} (Alexander, *B.* **25**, 2409). Condensirt sich — im Gegensatz zum Inden — nicht mit Oxalester; das Cumaron lässt sich deshalb durch Behandlung des käuflichen, indenhaltigen Products mit Oxalester rein erhalten (Thiele, *B.* **33**, 3400).

Paracumaron $(C_8H_6O)_x$. *B.* Durch conc. Schwefelsäure aus in Benzol gelöstem Cumaron (Krämer, Spilker, *B.* **33**, 2258). — Schmelzp.: 107—108°. D^{19}: 1,25. Liefert durch Erhitzen auf 300—350° 52% Cumaron, 17% Phenole (vorwiegend [79%] Phenol, neben kleineren Mengen o-Aethylphenol), Aethylbenzol und andere Producte.

α-Paracumaron $(C_8H_6O)_4$. *B.* Aus Cumaron und conc. Schwefelsäure bei —18° (Störmer, *A.* **312**, 264). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 230—240°. Löslich in Benzol, Chloroform und $CHBr_3$; ziemlich schwer löslich in Aether, schwer in Alkohol.

β-Paracumaron $(C_8H_6O)_8$. *B.* Aus Cumaron und conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (St., *A.* **312**, 267). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 120—130°. Löslichkeit wie bei der α-Verbindung.

Metacumaron $(C_8H_6O)_6$ (?). *B.* Neben Cumaron beim Erhitzen von Phenoxyacetal mit $ZnCl_2$ und Eisessig oder beim Eintragen in schmelzende, wasserfreie Oxalsäure (St., *A.* **312**, 262). — Gelblichbraunes Pulver. Schmelzp.: 80—100°. Zersetzt sich zwischen 170° und 180°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, weniger in Alkohol. Bei der trockenen Destillation entsteht unter anderem Cumaron und Phenol.

***Cumarondichlorid** $C_8H_6OCl_2 = C_6H_4{<}^{O}_{CHCl}{>}CHCl$ (*S. 1676, Z. 3 v. o.*). *Ist nicht unzersetzt destillirbar* (St., *A.* **312**, 317). Liefert beim Behandeln mit wässeriger Natriumacetatlösung neben Monochlorcumaron o-Oxymandelsäurealdehyd (St., *A.* **313**, 95).

***Monochlorcumaron** C_8H_5OCl (*S. 1676*). *Das im Hptw. Bd. II, S. 1676, Z. 1 v. o. aufgeführte *Monochlorcumaron C_8H_5OCl von Krämer und Spilker ist ein Gemisch von 1- und 2-Chlorcumaron (s. u.), dem wahrscheinlich auch Cumaron oder Inden beigemengt ist.* *B.* Durch wiederholte Destillation von Cumarondichlorid (s. o.) (Störmer, *A.* **312**, 317). — *Wird nicht fest. Kp: 199—202°.* D^{18}: 1,2400. $n_D{}^{22}$: 1,5735 Liefert beim Erhitzen (15—20 Stunden) mit 2 Mol.-Gew. KHO (in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst) oder etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf etwa 180—190° ausser o-Oxyphenylessigsäure (bezw. geringen Mengen des o-Oxyphenylessigsäurelactons, S. 916) Cumaranon (Spl. zu Bd. III, S. 733), 1- und 2-Aethoxycumaron (Spl. zu Bd. III, S. 730), sowie geringe Mengen eines Phenols und aldehydischer Substanzen; zuweilen, und besonders wenn statt des alkoholischen Kalis Natriumäthylat verwendet wird, bilden sich auch geringe Mengen der Aethoxyphenylessigsäure (S. 916) (St., *A.* **313**, 79).

a) ***1-Chlorcumaron*** $C_6H_4{<}^{O}_{CH}{\geqslant}CCl$. *B.* Aus o-Oxyphenylessigsäurelacton (1 Mol.-Gew.) (S. 916) und Phosphoroxychorid (3 Mol.-Gew.) bei 120° (St., *A.* **313**, 85). — Oel. Kp: 203° (corr.).

b) ***2-Chlorcumaron*** $C_6H_4{<}^{O-}_{CCl}{\geqslant}CH$. *B.* Durch wiederholte Destillation (unter

gewöhnlichem Drucke) des aus Cumaranon (Spl. zu Bd. III, S. 733) mittels PCl_5 entstehenden 2-Dichlorhydrocumarons $C_8H_6OCl_2$ (Kp_{30}: 115—120°) (St., *A.* **313**, 87). — Oel. Kp: 199—201°.

Verbindung $C_8H_5OCl_3$ oder $C_8H_3OCl_3$. *B.* Aus rohem (1- und 2)-Monochlorcumaron (S. 981) und Chlorgas in Aetherlösung (St., *A.* **312**, 315). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 78°. Kp: 258—260°. Siedet ohne erhebliche Zersetzung.

c) ***4-Chlorcumaron*** $C_6H_3Cl{<}^{O}_{CH}{>}CH$. *B.* Aus 5-Chlorsalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 69), Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) und alkoholischem Kali bei 160° (St., *A.* **312**, 325). — Flüssigkeit. Kp: 215—217°. D^{16}: 1,262. n_D^{16}: 1,5778.

d) ***6-Chlorcumaron*** $C_6H_3Cl{<}^{O}_{CH}{>}CH$. Flüssigkeit. Kp: 210—212° (St.).

Dichlorcumaron $C_8H_4OCl_2$. a) ***1,2-Dichlorcumaron*** $C_6H_4{<}^{O}_{CCl}{>}CCl$. *B.* Man addirt an Monochlorcumaron (S. 981) 2 At. Chlor und destillirt das Additionsproduct (St., *A.* **312**, 316). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 25—26°. Kp: 226—227°.

b) ***1,4(?)-Dichlorcumaron.*** *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Cumaron in CS_2-Lösung ohne Kühlung (St., *A.* **312**, 322). — Schmelzp.: 72°. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

c) ***x,x-Dichlorcumaron.*** Schmelzp.: 42—43° (St., *A.* **312**, 316).

Verbindung $C_8H_4OCl_4$ oder $C_8H_2OCl_4$. *B.* Aus dem bei 42—43° schmelzenden Dichlorcumaron (s. o.) und Chlor (St., *A.* **312**, 316). — Schmelzp.: 131°.

*Bromcumaron C_8H_5OBr (*S. 1676*). b) ***4-Bromcumaron*** $C_6H_3Br{<}^{O}_{CH}{>}CH$. *B.* Man erhitzt 10 g 5-Bromsalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 70), 4,7 g Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) und 6,8 g KOH, gelöst in 8 g Wasser und 14 g Alkohol, 12 Stunden auf 180° und destillirt dann mit Wasserdampf (St., *A.* **312**, 323). Durch Destilliren von 4-Bromcumarilsäure (S. 980) mit Kalk (Simonis, Wenzel, *B.* **33**, 1966). — Krystallmasse. Schmelzp.: +8° (Si., W.). Schmelzp.: 6—7°. Kp: 226°. D^{15}: 1,593. n_D^{15}: 1,6084 (St.).

Dibromid $C_8H_5OBr_3 = C_6H_3Br{<}^{O}_{CHBr}{>}CHBr$. *B.* Aus 4-Bromcumaron und Brom in CS_2 (Si., W., *B.* **33**, 1966). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 95°. Lösung in conc. Schwefelsäure violett.

Dibromcumarone $C_8H_4OBr_2$. a) ***1,2-Dibromcumaron*** $C_6H_4{<}^{O}_{CBr}{>}CBr$. *B.* Aus Ebert's Monobromcumaron (Hptw. Bd. II, S. 1676, Z. 7 v. o.) und Brom in CS_2 (Störmer, *A.* **312**, 314; Simonis, *B.* **34**, 782). — Schmelzp.: 27°. Kp: 269—270° (St.). Schmelzp.: 25—26°. Kp: ca. 250° (Si.). Färbt sich mit heisser, conc. Schwefelsäure violett. Durch Einwirkung von Brom entsteht 1,2,6-Tribromcumaron (s. u.).

b) ***1,4-Dibromcumaron*** $C_6H_3Br{<}^{CH}_{O}{>}CBr$. *B.* Durch kurzes Kochen von 4-Bromcumarondibromid (s. o.) mit Natriumalkoholatlösung (Si., W., *B.* **33**, 1967). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 78,5°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Lösung in warmer, conc. Schwefelsäure violett.

c) ***4,6-Dibromcumaron*** $C_6H_2Br_2{<}^{CH}_{O}{>}CH$. *B.* Durch Destilliren von 4,6-Dibromcumarilsäure (S. 980) (Si., W., *B.* **33**, 424). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 57,5°. Kp: 278—280°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Dibromid $C_8H_4OBr_4 = C_6H_2Br_2{<}^{CHBr}_{O}{>}CHBr$. *B.* Aus Dibromcumaron und Brom in CS_2 (Si., W., *B.* **33**, 424). — Prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 108°. Löslich in Benzol, Ligroïn und Aether, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser.

Tribromcumarone $C_8H_3OBr_3$. a) ***1,2,4-Tribromcumaron*** $C_6H_3Br{<}^{CBr}_{O}{>}CBr$. *B.* Aus 1,4-Dibromcumaron (s. o.) und Brom in CS_2 (Si., *B.* **34**, 783). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115°.

b) ***1,2,6(?)-Tribromcumaron*** (vgl. Si., *B.* **34**, 783). *B.* Aus Bromcumaron (Hptw. Bd. II, S. 1676) oder 1,2-Dibromcumaron (s. o.) und überschüssigem Brom (St., *A.* **312**, 314). Durch Einwirkung von Brom auf in Wasser gelöstes oder in Aether suspendirtes cumarilsaures Natrium (S. 980) (St., Calov, *B.* **34**, 772). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Kp: 315—320°.

c) ***1,4,6-Tribromcumaron*** $C_6H_2Br_2{<}^{CH}_{O}{>}CBr$. *B.* Durch kurzes Kochen von 4,6-Dibromcumarondibromid (s. o.) mit Natriumalkoholatlösung (Si., W., *B.* **33**, 1965). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 119°.

1,2,4,6-Tetrabromcumaron $C_8H_2OBr_4 = C_6H_2Br_2<^{O-}_{CBr}>CBr$. *B.* Durch längere Einwirkung von Brom auf 1,4,6-Tribromcumaron (S. 982) (St., *B.* **34**, 783). — Nadeln. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich.

Nitrocumaron $C_8H_5O_3N = NO_2.C_6H_3<^{O}_{CH}>CH$. a) ***4-Nitroverbindung.*** *B.* Neben einer isomeren [6(?)]-Nitroverbindung (s. u.) und 5-Nitrosalicylsäure (S. 895) bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Cumaron (St., Richter, *B.* **30**, 2094). — Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 134°.

b) ***6(?)-Nitroverbindung.*** *B.* Neben der 4-Nitroverbindung (s. o.) und 5-Nitrosalicylsäure bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Cumaron (St., R., *B.* **30**, 2094). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Nitrochlorcumaron $C_8H_4O_3NCl = C_8H_4OCl.NO_2$. *B.* Beim Eintragen von Monochlorcumaron (S. 981) in Salpetersäure (D: 1,41) (St., R., *B.* **30**, 2096). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 147°.

Nitrobromcumaron $C_8H_4O_3NBr = C_8H_4OBr.NO_2$. *B.* Beim Eintragen von Bromcumaron (Hptw. Bd. II, S. 1676) in Salpetersäure (D: 1,41) und schwachem Erwärmen (St., R., *B.* **30**, 2096). — Röthlichgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 132°.

Nitrodibromcumaron $C_8H_3O_3NBr_2$. *B.* Aus 1,2-Dibromcumaron (S. 982) und conc. Salpetersäure (St., *A.* **312**, 315). — Nadeln. Schmelzp.: 188°.

2) ****p-Oxyphenylpropiolsäure*** $HO.C_6H_4.C{:}C.CO_2H$ (*S. 1676*). **Methyläthersäure** $C_{10}H_8O_3 = CH_3.O.C_6H_4.C{:}C.CO_2H$. *B.* Durch mehrfache Behandlung von Dibrom-p-Methoxyhydrozimmtsäureäthylester (S. 928) mit alkoholischer Kalilauge (Reychler, *Bl.* [3] **17**, 512). — Nadeln. Schmelzp.: zwischen 132° und 139°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in alkoholhaltigem Wasser.

2. *Säuren $C_{10}H_8O_3$ (*S. 1676—1679*).

1) ****β-Methylcumarilsäure, 2-Methylcumarilsäure*** $C_6H_4<^{O}_{C(CH_3)}>C.CO_2H$ (*S. 1676*). ***Aethylester** $C_{12}H_{12}O_3 = C_{10}H_7O_3.C_2H_5$ (*S. 1676*). Gelblichgrüne, rhombische Tafeln mit sehr vollkommener basaler Spaltbarkeit (Sebaldt, *Z. Kr.* **33**, 602).

***β-Methylcumaron, 2-Methylcumaron** $C_9H_8O = C_6H_4<^{O}_{C(CH_3)}>CH$ (*S. 1676*). *B.* {...... (Störmer, *B.* **28**, *1253*}; *A.* **312**, 273). — Kp: 193—194°. D^{11}: 1,0596. n_D^{16}: 1,5535. — Pikrinsäureverbindung $C_9H_8O.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 79—80°.

Isomere Methylcumarone s. Spl. zu Bd. III, S. 730.

Polymeres 2-Methylcumaron $(C_9H_8O)_4$. *B.* Bei längerer Einwirkung kalter, conc. Schwefelsäure auf 2-Methylcumaron (Störmer, *A.* **312**, 276). — Weisslichgelbes Pulver. Schmelzp.: gegen 200°. Schwerer löslich in Alkohol und Aether als die Verbindung $(C_9H_8O)_6$ (s. u.).

Polymeres 2-Methylcumaron $(C_9H_8O)_6$. *B.* Entsteht neben 2-Methylcumaron bei dessen Darstellung aus Phenacetol (S. 355) und Schwefelsäure (St., *A.* **312**, 275). — Schmelzp.: unter 100°. Sehr leicht löslich in Aether und Chloroform. Bei der trockenen Destillation entsteht Phenol neben 2-Methylcumaron (St., Bös, *B.* **33**, 3018).

5-Dimethylamino-2-Methylcumarilsäure $C_{12}H_{13}O_3N = (CH_3)_2N.C_6H_3<^{C(CH_3)}_{O}>C.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von siedender, alkoholischer Kalilauge auf 4-Dimethylamino-α-Brom-β-Methylcumarin (S. 964) oder 4-Dimethylamino-β-Methylcumarindibromid (S. 934) (v. Pechmann, Schaal, *B.* **32**, 3694). — Graue, benzolhaltige Nadeln aus Benzol, die bei 110° benzolfrei werden und bei 165° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Ligroïn. Die alkalische Lösung fluorescirt blau. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung blaugrün.

5-Dimethylamino-2-Methylcumaron $C_{11}H_{13}ON = (CH_3)_2N.C_6H_3<^{C(CH_3)}_{O}>CH$. *B.* Durch Erhitzen der 5-Dimethylamino-2-Methylcumarilsäure (s. o.) bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung (v. P., Sch., *B.* **32**, 3695). — Krystalle aus verdünntem Holzgeist. Schmelzp.: 58°. Leicht löslich. Riecht cumarinartig.

3) ****Cinnamoylameisensäure*** $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CO_2H$ (*S. 1677*).

S. 1677, Z. 24 v. o. muss die Formel lauten: „$C_6H_5.CH{:}CH.CO.CN$.

Anilanilid $C_6H_5.CH{:}CH.C({:}N.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$ *s. Anilphenbutenylonsäureanilid Hptw. Bd. IV, S. 445—446 und Spl. dazu.*

Toliltoluid $C_6H_5.CH:CH.C(:N.C_6H_4.CH_3).CO.NH.C_6H_4.CH_3$ s. *Verbindung* $C_{24}H_{22}ON_2$ *Hptw. Bd. IV, S. 448.*

Nitril $C_6H_5.CH:CH.CO.CN$ s. *Zimmtsäurecyanid Hptw. Bd. II, S. 1407, Z. 23 v. o.*

*o-Nitrocinnamoylameisensäure $C_{10}H_7O_5N = NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.CO_2H$ (*S. 1677, Z. 21 v. u.*). {*Darst.* Man sättigt .... (Baeyer, Drewsen, *B.* **15**, 2862}; D.R.P. 19768; *Frdl.* I, 140).

4) ****Benzoylacrylsäure*** $C_6H_5.CO.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1677—1678*). *Darst.* Zu einer Lösung von 10 g Maleïnsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 323) in 100 ccm Benzol giebt man allmählich 15 g $AlCl_3$ und erwärmt 6 Stunden auf 55—60° (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 398).

Hydrazon $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.C(:N.NH_2).CH:CH.CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Benzoylacrylsäure mit Hydrazin in wässeriger Lösung (G., C., *B.* **32**, 398). — Feine, zu Flocken vereinigte Kryställchen aus Alkohol, die bei 185—186° aufschäumen. Die erstarrte Schmelze schmilzt bei 250° noch nicht wieder.

6) ****2-Propenoylbenzoësäure(1)*** $(CH_2:CH.CO)^2C_6H_4(CO_2H)^1$ (*S. 1678, Z. 23 v. u.*). *S. 1678, Z. 17 v. u. statt: „B. 267" lies: „A. 267".*

$2^2,2^3$-Dinitrosoderivat $C_{10}H_6O_5N_2 = NO.CH:C(NO).CO.C_6H_4.CO_2H = HO.N:C:C(NO).CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* ββ-Dinitrosonaphtochinon (Spl. zu Bd. III, S. 374) wird mit verdünnter Sodalösung bis zur Lösung erhitzt, die Flüssigkeit angesäuert und ausgeäthert (Zincke, Ossenbeck, *A.* **307**, 26). — Nadeln aus Aether. Schmilzt bei 187° unter Bildung von Phtalsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1794). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Wasser und Benzol. Liefert bei der Reduction eine Säure $C_{10}H_8O_5$ (vom Schmelzp.: 145°). — $Ag.C_{10}H_5O_5N_2$. Weisser Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{11}H_8O_5N_2 = C_{10}H_5N_2O_5.CH_3$. Farblose Tafeln. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol (Z., O.).

8) ****Oxyindencarbonsäure*** $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH).CO_2H\\ \quad\searrow\\ CH:CH\end{matrix}$ (*S. 1679, Z. 7 v. o.*). *Dichloroxyindencarbonsäure $C_{10}H_6O_3Cl_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH).CO_2H\\ \rangle CCl\\ CCl\end{matrix}$ (*S. 1679*). *B.* Aus Acetyl-o-Dichlornitroäthylbenzoylameisensäure (S. 968, Z. 15 v. u.) und kaltem Alkali oder aus deren Methylester mit methylalkoholischer Natronlauge (Zincke, *A.* **295**, 3).

9) ***5-Methylcumarilsäure*** s. *Spl. zu Bd. III, S. 730.*

10) ***1-Ketohydrindencarbonsäure(6), Indanon(1)-Carbonsäure(6).*** (Zur Bezifferung vgl. S. 87, 92): $CO_2H.C_6H_3\langle\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}\rangle CH_2$.

2,3-Dichlor-2,4-Dibromderivat $C_{10}H_4O_3Cl_2Br_2 = CO_2H.C_6H_2Br\langle\begin{matrix}CO\\CHCl\end{matrix}\rangle CClBr$. *B.* Aus 2,3-Dichlor-2,4-Dibrom-Oxyhydrindendicarbonsäure(1,6) (Spl. zu Bd. II, S. 1965), gelöst in heissem Eisessig, und CrO_3 (Zincke, Francke, *A.* **293**, 161). — Nädelchen aus Salpetersäure (D: 1,4). Schmelzpunkt: 205—206° unter Gelbfärbung. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Mit Soda entsteht 2,3-Dichlor-4-Brom-1-Ketoindencarbonsäure(6) (S. 987).

2,2,3-Trichlor-4-Bromderivat $C_{10}H_4O_3Cl_3Br = CO_2H.C_6H_2Br\langle\begin{matrix}CO-\\CHCl\end{matrix}\rangle CCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in 2-Chlor-4-Brom-1-Ketoindencarbonsäure(6) (S. 987), welche in Eisessig suspendirt ist (Z., Fr., *A.* **293**, 165). Man lässt längere Zeit verschlossen stehen. — Blättchen aus Salpetersäure (D: 1,4). Schmelzp.: 230° unter Gelbfärbung.

3. *Säuren $C_{11}H_{10}O_3$ (*S. 1679—1682*).

1) ****2,4-Dimethylcumarilsäure:*** $CH_3.C_6H_3\langle\begin{matrix}O\\C(CH_3)\end{matrix}\rangle C.CO_2H$. (*S. 1679, Z. 11 v. u.*). *2,4-Dimethylcumaron $C_{10}H_{10}O = CH_3.C_6H_3\langle\begin{matrix}O\\C(CH_3)\end{matrix}\rangle CH$ (*S. 1679, Z. 5 v. u.*). *B.* Aus p-Kresacetol (S. 433) und Vitriolöl (Stürmer, *A.* **312**, 289). — Kp_{747}: 218—220°. D^{11}: 1,0445. n_D^{16}: 1,5500. — Pikrinsäureverbindung $C_{10}H_{10}O.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 108°.

Isomere Dimethylcumarone s. *Spl. zu Bd. III, S. 730.*

2) * ***5-Phenylpentadiën(2,4)-ol(5)-säure(1)*** $C_6H_5.C(OH):CH.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1679, Z. 2 v. u.*). ***Anhydrid, Phenylcumalin** $C_{11}H_8O_2 = C_6H_5.C\!<\!\frac{CH.CH}{O-CO}\!>\!CH$ (*S. 1679, Z. 1 v. u.*). {Bei} 24-stdg. {Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 110° entsteht ein polymerer Körper} $(C_{11}H_8O_2)_2$ (s. u.) (LEBEN, *B.* **29**, 1674). Phenylcumalin liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam oder HJ δ-Phenylvaleriansäure (S. 844—845). Mit phenolartigen Körpern entstehen Additionsproducte, welche nur in festem Zustande bestehen. Beim Kochen der Anilinverbindung (s. u.) mit conc. Salzsäure entsteht 1,2-Diphenylpyridon(6) (Hptw. Bd. IV, S. 376). Beim Kochen mit essigsaurem Ammoniak und Eisessig entsteht 2-Phenylpyridon(6) (Hptw. Bd. IV, S. 376).

Additionsproducte: Anilinverbindung $C_{11}H_8O_2.2C_6H_5.NH_2$. *B.* Bei 20 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Phenylcumalin mit 2 Thln. Anilin (L., *B.* **29**, 1677). — Warzen aus Alkohol. Schmelzp.: 142°. Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Nädelchen. Schmelzp.: 115—118°. — Phenylcumalin-Pikrinsäure $C_{11}H_8O_2.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, trikline (BÖRIS, *G.* **26** II, 342) Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 81—82° (L.). — Phenylcumalin-Salicylsäure $C_{11}H_8O_2.C_7H_6O_3$. Krystalle aus Aether. Schmelzpunkt: 93° (L.).

Verbindung $(C_{11}H_8O_2)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von Phenylcumalin mit rauchender Salzsäure auf 110° (L., *B.* **29**, 1674). Man wäscht das Product mit Alkohol. — Krystallpulver. Schmelzp.: 219° unter Zersetzung (LEVERINI, *G.* **26** II, 338). Schwer löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Benzol und Aether.

***Dimethylphenylcumalin** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5.C\!<\!\frac{C(CH_3).C(CH_3)}{O\qquad\quad CO}\!>\!CH$ (*S. 1680, Z. 21 v. o.*). Wird durch alkoholische Kalilauge zu Dimethylbenzoylcrotonsäure (S. 987) aufgespalten (BOSSI, *G.* **29** I, 6).

Verbindung mit Hydrochinon (vgl. S. 571) $C_{13}H_{12}O_2.C_6H_4(OH)_2$. Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 113° (LEBEN, *B.* **29**, 1676).

S. 1680, Z. 23 v. u. statt: „$C_{23}H_{20}N_4O_2$" *lies:* „$C_{23}H_{22}N_4O_2$".
S. 1680, Z. 19 v. u. statt: „$C_6H_5.CH:CH_2.CO$ ...." *lies:* „$C_6H_5.CH:CH.CO$ ...."

5) * ***α-Benzalacetessigsäure, α-Acetzimmtsäure*** $CH_3.CO.C(:CH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1680—1681*). ***Aethylester** $C_{13}H_{14}O_3 = C_{11}H_9O_3.C_2H_5$ (*S. 1680—1681*). *B.* Entsteht bei niederer Temperatur aus äquivalenten Mengen von Acetessigester und Benzylidenbispiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 22, Z. 20 v. o.), aus äquivalen Mengen von Benzaldehyd und β-Piperidocrotonsäureester (Spl. zu Bd. IV, S. 21), sowie aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, $^1/_{10}$ Mol.-Gew. β-Piperidocrotonsäureester und $^9/_{10}$ Mol.-Gew. Acetessigester (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 747). — *Darst.* Durch allmähliches Eintragen unterhalb —5° von 1 g Piperidin, verdünnt mit 2 g Alkohol, in das Gemisch aus 100 g Acetessigester und 82 g Benzaldehyd (KN., *B.* **29**, 172). Man lässt 12—24 Stunden unterhalb —5° stehen.

Weder bei der Condensation äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und Acetessigester durch Salzsäuregas (CLAISEN), noch mittels Piperidins (KN.) entsteht ein Gemisch der theoretisch geforderten beiden Isomeren; es resultirt stets eine vollkommen einheitliche Verbindung (RABE, *A.* **313**, 164).

Rhomben (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 58—59°. Mit $NH_3O.HCl$ und absolutem Alkohol entsteht beim Kochen Benzal-Methylisoxazolon (s. u.), in der Kälte dagegen dessen Hydrochlorid. Beim Erwärmen mit $NH_3O.HCl$, Soda und Alkohol entsteht eine Verbindung vom Schmelzp.: 104—106° (KN., RENNER, *B.* **28**, 2999). Bei der Einwirkung von Benzalacetessigester auf Acylmalonester in Gegenwart von Kaliumalkoholat entstehen die gleichen Producte wie bei Anwendung von Malonester selbst (KN., FABER, *B.* **31**, 2769). Bei der Einwirkung von geringen Mengen Diäthylamin auf die alkoholische Lösung des Benzalacetessigesters entsteht Benzylidenbisacetessigester (KN., F., *B.* **31**, 2773).

Oxim der Benzalacetessigsäure, α-Benzal-β-Oximinobuttersäure $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3.C(:N.OH).C(:CH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 10 g salzsaurem Benzal-Methylisoxazolon (s. u.) mit 40 ccm Natronlauge von 10% (KN., R., *B.* **28**, 2997). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 186°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol. Wird beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure, wie auch beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° im Rohre, in Benzal-Methylisoxazolon zurückverwandelt. — NH_4-Salz. Schmelzp.: 194—196°.

Anhydrid, Benzal-Methylisoxazolon $C_{11}H_9O_2N = \begin{matrix}CH_3.C\quad C:CH.C_6H_5\\ N.O.CO\end{matrix}$. *B.* Beim Uebergiessen eines Gemisches aus Acetessigesteroxim (Spl. Bd. I, S. 181, Z. 5 v. u.) und Benzaldehyd mit conc. Salzsäure (SCHIFF, *B.* **28**, 2733). — Bei ½-stdg. Kochen von 10 g Benzalacetessigester mit 4 g $NH_3O.HCl$ und 20 ccm absolutem Alkohol (KN., R., *B.* **28**,

2996). — Das Hydrochlorid entsteht beim Vermischen der Lösungen von 5 g Benzalacetessigester in 20 ccm Alkohol und 5 g $NH_3O.HCl$ in 5 ccm Wasser (Kn., R.). Man erwärmt auf 50°. — Aus Benzal-β-Oximinobuttersäure (S. 985) bei 24-stdg. Stehen mit alkoholischer Salzsäure, wie auch bei 3-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohre auf 100° (Kn., R.). — *Darst.* Man giebt zu dem klar gewordenen Gemisch molekularer Mengen conc., wässeriger, salzsaurer Hydroxylaminlösung, Acetessigester und Anilin 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und ein dem Gesammtvolumen gleiches Volumen 20%iger Salzsäure; dann erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade (Schiff, Betti, *B.* **30**, 1337). — Gelbe Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 141° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol, Eisessig, heissem Alkohol und Alkalien. Sehr beständig gegen Säuren. Wird durch conc. Salzsäure bei 155° zersetzt. Spaltet beim Kochen mit verdünnter Natronlauge $^1/_2$ Mol.-Gew. Benzaldehyd ab und geht in Benzylidenbismethylisoxazolon über. Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Natronlauge entsteht α-Benzal-β-Oximinobuttersäure. — $C_{11}H_9O_2N.HCl$. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 133—134° (Kn., R.). Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Verliert schon bei 2-tägigem Stehen mit absolutem Alkohol alle Salzsäure.

S. 1681, Z. 27 v. o. muss die Formel lauten: $CO{<}{NH.C(CH_3) \atop NH.CH(C_6H_5)}{>}C.CO_2.C_2H_5$.

* **m-Nitrobenzalacetessigsäureäthylester** $C_{13}H_{13}O_5N = NO_2.C_6H_4.CH{:}C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1681*). *B.* Aus äquimolekularen Mengen m-Nitrobenzaldehyd und Acetessigester, bei starker Kühlung, durch Piperidin (Knoevenagel, *B.* **31**, 731). — Schmelzpunkt: 110°.

m-Nitrobenzal-Methylisoxazolon $C_{11}H_8O_4N_2 = {CH_3.C \quad C{:}CH.C_6H_4.NO_2 \atop N.O.CO}$. *B.* Aus Acetessigesteroxim und m-Nitrobenzaldehyd (Schiff, Betti, *B.* **30**, 1338). — Gelbliche Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 148—149°. Unlöslich in Wasser.

9) *Die sub Nr. 9 aufgeführten Verbindungen* **3-Aethylisocarbostyril** *und* **2,3-Methyläthylisocarbostyril** *sind hier zu streichen; vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 332.*

11) ***Benzalaceton-o-Carbonsäure*** $CH_3.CO.CH{:}CH.C_6H_4.CO_2H$. **Methylester** $C_{12}H_{12}O_3 = CH_3.CO.CH{:}CH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz, das aus Phtaliddimethylketon (Spl. zu Bd. II, S. 1784) durch Kochen der alkoholischen Lösung mit K_2CO_3 entsteht, durch CH_3J (Fulda, *M.* **20**, 710). — Gelbes Oel.

Oxim *s. Phtaliddimethylketonoxime, s. Spl. zu Bd. II, S. 1784.*

4. *Säuren $C_{12}H_{12}O_3$ (*S. 1682—1684*).

2) **β-Benzallävulinsäure* $CH_3.CO.C({:}CH.C_6H_5).CH_2.CO_2H$ (*S. 1683*). *Die Angaben des Hptw., Bd. II, S. 1683, Z. 12—16 v. o. über Darstellung nach Erlenmeyer, B.* **23**, *74 sind hier zu streichen, vgl. unten sub Nr. 6.* Mit Hydroxylamin entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N$ (Prismen vom Schmelzp.: 94°) (Erdmann, *A.* **258**, 132).

5) *α-Benzallävulinsäure* $CH_3.CO.CH_2.C({:}CH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus α-Benzalangelicalacton (s. u.) durch Kochen mit Sodalösung (Thiele, Tischbein, Lossow, *A.* **319**, 188). — Weisse Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 121°. Schwer löslich in kaltem Toluol und heissem Wasser, sehr wenig in CS_2. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe, die bei kleinen Mengen in kurzer Zeit fast ganz verschwindet. Die farblose Lösung in Soda wird durch Aetzalkali gelb gefärbt. Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid und H_2SO_4 α-Benzalangelicalacton. Durch Einwirkung von Jod auf die alkalische Lösung entsteht Benzaläpfelsäure.

Anhydrid, α-Benzalangelicalacton $C_{12}H_{10}O_2 = {CH_3.C{:}CH.C{:}CH.C_6H_5 \atop O \quad CO}$. *B.* Aus α-Angelicalacton und Benzaldehyd durch Condensation mittels Diäthylamin oder Piperidin (oder weniger vortheilhaft mittels Ammoniak, Anilin oder K_2CO_3) bei 110° (Th., T., L., *A.* 319, 187). Aus α-Benzallävulinsäure und Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig H_2SO_4 (Th., T., L.). — Ist im ersten Falle nicht im festen Zustande aus dem Reactionsproduct zu isoliren. Bildet im anderen Falle gelbe, beim Umkrystallisiren leicht zersetzliche Krystalle vom Schmelzp.: 60—63°.

6) *δ-Benzallävulinsäure* $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Condensation von Lävulinsäure mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung (Erlenmeyer jun., *B.* **23**, 74; Erdmann, *A.* 258, 129). — Blätter. Schmelzp.: 120° (E.). Erheblich schwerer löslich in Wasser als die β-Benzallävulinsäure (Hptw. Bd. II, S. 1683, Nr. 2). Wird von nascirendem

Wasserstoff in eine bei 87—88° schmelzende Säure übergeführt. Mit Hydroxylamin entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{13}O_3N$ (Prismen vom Schmelzp.: 148—149°).

7) ***3-Phenylhexadiën(2,4)-ol(5)-säure(1)*** $CH_3.C(OH):CH.C(C_6H_5):CH.CO_2H$. Anhydrid, γ-Phenyl-α-Methyl-α-Pyron $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_5.C{<}^{CH\quad CO}_{CH:C(CH_3)}{>}O$. *B.* Aus Phenylpropiolsäureester und Acetylaceton mit Natriumäthylat beim mehrtägigen Erhitzen auf dem Wasserbad (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 780). — Gelbe, prismatische Platten aus Alkohol, welche bei 172° erweichen, bei 180° schmelzen. Kp_{12}: 270—280°. Liefert Additionsproducte mit Ammoniak und Aminen.

8) ***2-Phenylcyclopentanon(4)-Carbonsäure(1)*** $\begin{matrix}C_6H_5.CH & CH.CO_2H\\ \cdot & \cdot \\ CH_2.CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem 5-Phenylcyclopentanon(3)-Dicarbonsäuredimethylester (Spl. zu Bd. II, S. 1968) durch Kochen mit 30%iger Schwefelsäure (STOBBE, R. FISCHER, *A.* **315**, 242). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 117—118°. Liefert mit Semicarbazid eine Verbindung vom Schmelzpunkt: 208°, mit Hydroxylamin ein Product vom Schmelzp.: 115—118°. Durch Oxydation mit HNO_3 entsteht α-Phenyltricarballylsäure. — Ag. $C_{12}H_{11}O_3$.

5. *Säuren $C_{13}H_{14}O_3$ (*S. 1684*).

4) ****β,γ-Dimethyl-γ-Benzoylcrotonsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).C(CH_3):CH.CO_2H$ (*S. 1684*). *B.* Aus Dimethylphenylcumalin (S. 985) durch alkoholische Kalilauge (BOSSI, *G.* **29** I, 6). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 101°. Liefert mit Phenylhydrazin ein Pyrazolin, mit Hydroxylamin ein Isoxazol, mit Natriumamalgam Dihydro- und Tetrahydro-Dimethylphenylcumalin (Schmelzpunkt des Gemenges: 87°, aus Petroleumäther), mit Ammoniumacetat ein Lutidon. — Ag.$C_{13}H_{13}O_3$.

6. *α-Cuminalacetessigsäure $C_{14}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CO.CH_3$ (*S. 1685, Z. 1 v. o.*).

Aethylester $C_{16}H_{20}O_3 = C_3H_7.C_6H_4.CH:C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aequimolekulare Mengen Cuminol und Acetessigester werden bei —15° mit einigen Tropfen Piperidin versetzt (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 731; K., FABER, *B.* **31**, 2774). — Kp_{10}: 198°. Wird durch Acetessigester in Gegenwart von Piperidin in Cuminalbisacetessigester (Schmelzp.: 131°) verwandelt.

G. *Säuren $C_nH_{2n-14}O_3$ (*S. 1687—1693*).

1. *Säuren $C_{10}H_6O_3$ (*S. 1687*).

S. 1687, Z. 7 v. o. statt: „$C_{20}H_{15}ClO_8$“ lies: „$C_{20}H_{13}ClO_8$“.

2) ***1-Ketoindencarbonsäure(6), Indenon(1)-Carbonsäure(6)*** (zur Bezifferung vgl. S. 92): [Strukturformel: CO_2H-Benzolring mit CO und CH zum Fünfring >CH.]

2-Chlor-4-Bromderivat $C_{10}H_4O_3ClBr = CO_2H.C_6H_2Br{<}^{CO}_{CH}{>}CCl$. *B.* Beim Kochen bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung, von 2,3-Dichlor-2,4-Dibrom-1-Oxyhydrindendicarbonsäure(1,6) (Spl. zu Bd. II, S. 1965) mit Wasser (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 164). — Gelbe Blättchen aus Essigsäure. Verkohlt gegen 250°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Beständig gegen CrO_3 und HNO_3. Mit Chlor + Eisessig entsteht 2,2,3-Trichlor-4-Brom-1-Ketohydrindencarbonsäure(6) (S. 984).

2,3-Dichlor-4-Bromderivat $C_{10}H_3O_3Cl_2Br = CO_2H.C_6H_2Br{<}^{CO}_{CCl}{>}CCl$. *B.* Aus mit Wasser zerriebener 2,3-Dichlor-2,4-Dibrom-1-Ketohydrindencarbonsäure(6) (S. 984) und überschüssiger Soda (Z., F., *A.* **293**, 162). Man fällt nach 5 Minuten durch Salzsäure. — Krystalle aus Eisessig. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Alkohol, schwer in Benzol. Wird durch Natronlauge violett gefärbt.

2. *Säuren $C_{11}H_8O_3$ (*S. 1687—1692*).

1) ****1-Naphtolmethylsäure(2), 1-Oxynaphtoësäure(2), 1-Oxynaphtalincarbonsäure(2)*** $HO.C_{10}H_6.CO_2H$ (*S. 1687—1689*). *Darst.* {Man behandelt .... α-Naphtolnatrium ..... CO_2 ..... 130° (SCHMITT, BURKHARDT, *B.* **20**, 2699}; vgl. D.R.P. 31240, 38052; *Frdl.* I, 235, 236). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: NIETZKI. D.R.P. 44170; *Frdl.* **II**, 323; Höchster Farbw., D.R.P. 48357; *Frdl.* **II**, 325.

β-Naphtylester $C_{21}H_{14}O_3$ = HO.$C_{10}H_6$.CO_2.$C_{10}H_7$. Schmelzp.: 138° (v. NENCKI, v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 43713; *Frdl.* II, 136).

Chlorid $C_{11}H_7O_2Cl$ = HO.$C_{10}H_6$.COCl. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Säure (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222). — Schmelzp.: 82—84°.

S. 1688, Z. 21 v. o. statt: „2701" lies: „2700".

x-Nitro-1-Oxynaphtoësäure(2)-Methylester $C_{12}H_9O_5N$ = $C_{10}H_5(NO_2)(OH)(CO_2.CH_3)$. *B.* Aus 1-Oxynaphtoësäure(2)-Methylester (Hptw. Bd. II, S. 1687, Z. 12 v. u.) beim Nitriren in Eisessiglösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 63). — Gelbliche Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 161°.

x-Amino-1-Oxynaphtoësäure(2)-Methylester $C_{12}H_{11}O_3N$ = $C_{10}H_5(NH_2)(OH)(CO_2.CH_3)$. *B.* Durch Reduction der Nitroverbindung (s. o.) mit salzsaurem Zinnchlorür in Eisessiglösung (E., PF., *A.* **311**, 63). — Gelbe Wärzchen oder Oktaëder (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 128—129°.

3-Anilino-1-Oxynaphtoësäure(2)-Aethylester $C_{19}H_{17}O_3N$ = HO.$C_{10}H_5(NH.C_6H_5)$.$CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 1,3-Dioxynaphtoësäure(2)-Aethylester (Spl. zu Bd. II, S. 1876) durch Erwärmen mit Anilin (METZNER, *A.* **298**, 385). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: gegen 185°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform.

S. 1688, Z. 21 v. u. statt: „α-Naphtyldithiocarbonsäure" lies: „α-Naphtoldithiocarbonsäure".

Disulfid der α-Naphtoldithiocarbonsäure $C_{22}H_{14}O_2S_4$ = HO.$C_{10}H_6$.CS.S.S.CS.$C_{10}H_6$.OH. *B.* Bei 12-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von 40 g α-Naphtol mit K_2S-Lösung (bereitet aus 144 g Kalilauge von 6,25%, welche mit 144 g der gleichen, zuvor mit H_2S gesättigten Kalilauge gemischt ist, und 40—50 g CS_2 (SCHALL, *J. pr.* [2] **54**, 418). Man fällt das vom CS_2 befreite Product mit Salzsäure und wäscht den Niederschlag mit Wasser, $NaHCO_3$ und kochendem Aether. — Rothes Pulver. Schmelzp.: 242—245°. Unlöslich in $NaHCO_3$. Beim Schmelzen mit KOH entsteht α-Naphtoësäure. Bei kurzem Kochen mit KHS-Lösung entsteht wenig α-Naphtoldithiocarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1688, Z. 21 v. u.).

***1-Oxynaphtoësäure(2)-Monosulfonsäuren** $C_{11}H_8O_6S$ = HO.$C_{10}H_5(CO_2H)$.SO_3H (*S. 1688*). a) ***4-Sulfonsäure** (*S. 1688*). *B.* {. . . . (KÖNIG, ...}; DAHL & Co., D.R.P. 51715; *Frdl.* II, 261).

b) ***7-Sulfonsäure.*** *B.* Beim Lösen von 4,7-Disulfo-1-Oxynaphtoësäure(2) (s. u.) in heisser, verdünnter Schwefelsäure (Kp: 160°) und kurzem Erwärmen auf 140—145° (FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1460). — Nadeln aus heissem Wasser + HCl bezw. gelatinöse, aus haarfeinen Nadeln bestehende Masse aus heissem Wasser. Schwer löslich in Mineralsäuren. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung indigblau. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in 1,7-Naphtolsulfonsäure über. — Saures Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in NaCl-Lösung. — $Ba[C_{10}H_5(OH)(CO_2H)SO_3]_2$. Sehr wenig lösliche Nädelchen. Die alkalischen Lösungen der Salze fluoresciren gelblichgrün.

***4,7-Disulfo-1-Oxynaphtoësäure(2)** $C_{11}H_8O_9S_2$ = $(HO)^1C_{10}H_4(CO_2H)^2(SO_3H)_2^{4,7}$ (*S. 1688, Z. 2 v. u. bis S. 1689, Z. 4 v. o.*). *B.* {. . . . (KÖNIG, *B.* **22**, 788}; SEIDLER, D.R.P. 56328; *Frdl.* II, 263). Wird durch wenig $FeCl_3$-Lösung in saurer Lösung violettblau gefärbt. Durch Soda geht die Farbe in braunroth über. Giebt beim längeren Kochen mit 3%iger Salzsäure α-Naphtol-4,7-Disulfonsäure, beim Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure auf 140° 1-Oxynaphtoësäure(2)-Monosulfonsäure(7) (s. o.) (FR, T., *B.* **30**, 1460). Durch Verschmelzen mit Alkali entsteht 1,7-Dioxynaphtoësäure(2)-Sulfonsäure(4) (Spl. zu Bd. II, S. 1876) (FR., ZINBERG, *B.* **29**, 38) bezw. 1,7-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4) (BINDSCHEDLER, D.R.P. 81938; *Frdl.* IV, 568). — $Na_2.C_{11}H_6O_9S_2 + 6H_2O$. Tafeln (FR., Z., *B.* **29**, 37). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (FR., Z.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

2) ***4-Naphtolcarbonsäure(1), 4-Oxynaphtoësäure(1)*** HO.$C_{10}H_6$.CO_2H (*S. 1689*). ***Methyläthersäure** $C_{12}H_{10}O_3$ = CH_3.O.$C_{10}H_6$.CO_2H (*S. 1689*). *B.* Durch Oxydation von 1,4-Methoxynaphtoëaldehyd und von 1,4-Methoxybutyrylnaphtalin mit $KMnO_4$ (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 308). — Nadeln. Schmelzp.: 230°.

S. 1689, Z. 19 v. o. statt: „$C_{13}H_{13}O_2$" lies: „$C_{13}H_{13}O_2N$".

Anilid der 1-Methoxythionaphtoësäure(4)(?) $C_{18}H_{15}ONS$ = CH_3.O.$C_{10}H_6$.CS.NH.C_6H_5. *B.* Aus α-Naphtolmethyläther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 582). — Gelbe, prismatische Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 179°. Liess sich nicht verseifen.

p-Chloranilid $C_{18}H_{14}ONClS$ = CH_3.O.$C_{10}H_6$.CS.NH.C_6H_4Cl. Schmelzp.: 205—206° (G., *J. pr.* [2] **59**, 589).

m-Bromanilid $C_{18}H_{14}ONBrS$ = CH_3.O.$C_{10}H_6$.CS.NH.C_6H_4Br. Schmelzp.: 149—150° (G., *J. pr.* [2] **59**, 590).

α-Naphtalid $C_{22}H_{17}ONS = CH_3.O.C_{10}H_6.CS.NH.C_{10}H_7$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 196—197°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig (G., *J. pr.* [2] **59**, 591).

p-Chloranilid der 1-Aethoxythionaphtoësäure(4) $C_{19}H_{16}ONClS = C_2H_5.O.C_{10}H_6.CS.NH.C_6H_4Cl$. Schmelzp.: 191—192° (G., *J. pr.* [2] **59**, 589).

m-Bromanilid $C_{19}H_{16}ONBrS = C_2H_5.O.C_{10}H_6.CS.NH.C_6H_4Br$. Schmelzp.: 159—160° (G., *J. pr.* [2] **59**, 590).

α-Naphtalid $C_{23}H_{19}ONS = C_2H_5.O.C_{10}H_6.CS.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 144—145° (G.).

3) ****5-Oxynaphtoësäure(2)*** $HO.C_{10}H_6.CO_2H$ (*S. 1689*). ***7-Sulfo-3-Amino-5-Oxynaphtoësäure(2)** $C_{11}H_9O_6NS = HO.C_{10}H_4(NH_2)(CO_2H).SO_3H$ (*S. 1689*). *B.* {........ (Schmid, ...}; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 69740; *Frdl.* **III**, 507).

S. 1690, Z. 8 v. o. statt: „25“ lies: „125“.

7) ****2-Oxynaphtoësäure(1)*** $HO.C_{10}H_6.CO_2H$ (*S. 1690*). {*B.* Beim Behandeln von .... β-Naphtolnatrium .... CO_2 .... (Schmitt, Burkhard, *B.* **20**, 2701;} vgl. D.R.P. 31240, 38052; *Frdl.* **I**, 235—236).

*S. 1690, Z. 17 v. o. statt: „A. **155**“ lies: „A. **152**“.*

***Methyläthersäure** $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3.O.C_{10}H_6.CO_2H$ (*S. 1690*). *B.* Durch Oxydation von 2,1-Methoxynaphtaldehyd (Rousset, *Bl.* [3] **17**, 311). — Schmelzp.: 176°.

Anilid der 2-Methoxythionaphtoësäure(1)(?) $C_{18}H_{15}ONS = CH_3O.C_{10}H_6.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus β-Naphtolmethyläther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (Gattermann, *J. pr.* [2] **59**, 582). — Derbe, gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 141°.

Anilid der 2-Aethoxythionaphtoësäure(1)(?) $C_{19}H_{17}ONS = C_2H_5O.C_{10}H_6.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus β-Naphtoläthyläther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 582). — Schmelzp.: 164—165°.

2-Oxynaphtoësäure(1)-Sulfonsäure(6) $C_{11}H_8O_6S = OH.C_{10}H_5(CO_2H).SO_3H$. *B.* Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf 2-Oxynaphtoësäure(1) bei 20—25° (Seidler, D.R.P. 53343; *Frdl.* **II**, 248). — Nadeln. Geht beim Erhitzen der wässerigen Lösung auf 60° unter CO_2-Abspaltung in β-Naphtol-6-Sulfonsäure über.

8) ****2-Naphtolmethylsäure(3), 2-Oxynaphtoësäure(3)*** (*S. 1691—1692*). Constitution nach Möhlau, *B.* **28**, 3100: $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CO\\ \vdots \\ CH:C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* {Beim Ueberleiten von CO_2 .... (Schmitt, Burkard, ...;} vgl. D.R.P. 50341; *Frdl.* **II**, 133). — Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 458). Beim Erhitzen mit 2,3-Aminonaphtoësäure und $NH_3 + ZnCl_2$ entsteht Dinaphtacridon (Hptw. Bd. IV, S. 477). Condensation mit mehrwerthigen Phenolen: Nölting, A. Meyer, *B.* **30**, 2594. Verwendung für Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 77286; *Frdl.* **III**, 1005; Höchster Farbw., D.R.P. 86937; *Frdl.* **IV**, 689; Farbwerk Griesheim, Nötzel, Istel & Co., D.R.P. 111330; *C.* **1900** II, 303.

2-Aethoxynaphtoësäure(3)-Aethylester $C_{15}H_{16}O_3 = C_{10}H_6(O.C_2H_5).CO.O.C_2H_5$. Rhombisch: Fock, *Z. Kr.* **29**, 285. Schmelzp.: 60° (Wilke).

***2-Oxynaphtoësäure(3)-Anilid** $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_6(HO).CO.NH.C_6H_5$ (*S. 1691, Z. 19 v. o.*). Einwirkung von Dimethylanilin und $POCl_3$: Nölting, *B.* **30**, 2589.

2-Acetoxynaphtoësäure(3)-Aethylester $C_{15}H_{14}O_4 = C_{10}H_6(O.CO.CH_3).CO.O.C_2H_5$. Monoklin: Fock, *Z. Kr.* **29**, 285. Schmelzp.: 82—83° (Wilke).

Diäthylester der Naphtoxyessigsäure(2)-Carbonsäure(3) $C_{17}H_{18}O_5 = C_2H_5.O_2C.CH_2.O.C_{10}H_6.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Oxynaphtoësäureesters (Hptw. Bd. II, S. 1691, Z. 13 v. o.) und Chloressigester (Höchster Farbw., D.R.P. 105200; *C.* **1900** I, 495). — Schmelzp.: 70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol.

1-Amino-2-Oxynaphtoësäure(3) $C_{11}H_9O_3N = OH.C_{10}H_5(NH_2).CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 10 g gepulverter 1-Naphtalinazo-2-Oxy-3-Naphtoësäure mit 60 ccm $SnCl_2$-Lösung (40 g $SnCl_2$ auf 100 ccm Salzsäure, D: 1,19) (Möhlau, Kriebel, *B.* **28**, 3090). Beim Kochen von 10 g 1-Nitroso-2-Oxynaphtoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1691) mit 62 ccm $SnCl_2$-Lösung (M., K.). — Gelbe Prismen aus heissem Alkohol. Zersetzt sich bei 205,5°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Aether und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Ammoniak und 3,4-Dioxynaphtoësäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1875).

S. 1692, Z. 9 v. o. statt: „α-Naphtalindioximanhydrid“ lies: „α-Naphtalindioximanhydridcarbonsäure“.

11) ***1-Oxynaphtoësäure(5)*** $HO.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Die salzsaure Lösung von 1,5-Aminonaphtoësäure wird mit salzsaurer Diazolösung aus Paranitranilin zusammengebracht

und die klar gewordene Lösung unter Zusatz von etwas Harnstoff gekocht (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 289). — Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 219°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aether, schwer in Wasser. — Der Aethylester schmilzt bei 73°.

12) ***2-Oxynaphtoësäure(7)*** $HO.C_{10}H_6.CO_2H$. *B.* Aus 2,7-Aminonaphtoësäure durch die Diazoreaction (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 289). — Blättchen. Schmelzp.: 262°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

13) ***Indenoxalsäure*** $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C:C(OH).CO_2H \\ \geqslant CH \\ CH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Einwirkung kalter, 2%iger Natronlauge auf den Aethylester (s. u.) (THIELE, *B.* **33**, 3401). — Rothe, kleine Prismen (aus wenig kaltem Aether + viel Benzol). Schmelzp.: 153—154° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aether, schwer in Benzol.

Aethylester $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C:C(OH).CO_2.C_2H_5 \\ \geqslant CH \\ CH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Inden und Oxalester in Natriumäthylatlösung (T., *B.* **33**, 851). — *Darst.* Vgl. auch T., *B.* **33**, 3400. — Orangegelbe Nadelaggregate aus Ligroïn. Schmelzp.: 86—88°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, sonst leicht löslich. Giebt mit Diazobenzolsulfonsäure intensiv orange bis roth gefärbte Kuppelungsproducte.

p-Nitrobenzoylindenoxalsäureäthylester $C_{20}H_{15}O_6N =$ $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C:C(O.CO.C_6H_4.NO_2).CO_2.C_2H_5 \\ \geqslant CH \\ CH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Indenoxalester und p-Nitrobenzoylchlorid in Acetonlösung bei Gegenwart von Pyridin (T., *B.* **33**, 3400). — Gelbe Krystallkörner aus Methylalkohol. Schmelzp.: 113—114°.

2. *Säuren $C_{12}H_{10}O_3$ (*S. 1692—1693*).

1) ****α-Naphtylglykolsäure*** $C_{10}H_7.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1692*). **Methylester** $C_{13}H_{12}O_3 = C_{12}H_9O_3.CH_3$ *ist im Hptw. irrthümlich auf S. 1693, Z. 12 v. o. sub 3 aufgeführt.*

3) ****Phenuvinsäure*** $CO\langle\begin{smallmatrix}CH:C.C_6H_5 \\ \vdots \\ CH_2.CH.CO_2H\end{smallmatrix}$ (*S. 1693*). *Der im Hptw. Bd. II, S. 1693, Z. 12 v. o. aufgeführte Methylester gehört zur α-Naphtylglykolsäure (s. o.).*

5) ***2-Oxynaphtylessigsäure(1):*** [Formel: Naphthalinring mit $CH_2.CO_2H$ und OH]. *B.* Aus Chlor-β-Naphto-α-furan und überschüssiger, alkoholischer Kalilauge bei 180° (STÖRMER, *A.* **313**, 91). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 147°. Löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Chloroform. — Calcium- und Baryum-Salze. Weisse Niederschläge. — $Cu(C_{12}H_9O_3)_2$. Apfelgrüner, krystallinischer Niederschlag oder rothbraunes Pulver.

Lacton $C_{12}H_8O_2 = C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}CH_2 \\ O\end{smallmatrix}\rangle CO$. *B.* Aus 2-Oxynaphtylessigsäure(1) (s. o.) durch Destillation (S., *A.* **313**, 92). — Nadeln (aus Alkohol), die sich allmählich hellgrün färben. Schmelzp.: 104°. Kp_{20}: 234°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, auch in Chloroform.

Dichloroxynaphtylessigsäure $C_{12}H_8O_3Cl_2$. *B.* Aus Trichlor-β-Naphtofuran (Schmelzpunkt: 144°) beim Erhitzen mit alkoholischem Kali (STÖRMER, *A.* **313**, 94). — Blättchen. Schmelzp.: 194°.

Bromoxynaphtylessigsäure $C_{12}H_9O_3Br = C_{10}H_5Br(OH).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Dibromnaphtofuran beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (S., *A.* **313**, 92). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 166°. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und Bromwasserstoffsäure. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in Oxynaphtylessigsäure über. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung entsteht 4-Bromphtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1820). — $Ba(C_{12}H_8O_3Br)_2$. Mikroskopische Krystalle. — Kupfersalz. Rothbraun, amorph.

Lacton der Bromoxynaphtylessigsäure $C_{12}H_7O_2Br = C_{10}H_5Br\langle\begin{smallmatrix}CH_2 \\ O\end{smallmatrix}\rangle CO$. *B.* Aus Bromoxynaphtylessigsäure beim Destilliren unter vermindertem Drucke (S., *A.* **313**, 93). — Krystalle. Schmelzp.: 97°. Kp_{30}: etwa 310°.

6) ***x-Methyl-2-Oxynaphtoësäure(3)*** $CH_3.C_{10}H_5(OH).CO_2H$. **Chloromethyl-β-Oxynaphtoësäure** $C_{12}H_9O_3Cl = CH_2Cl.C_{10}H_5(OH).CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxynaphtoësäure(3) (S. 989)

und Chlormethylalkohol (Bayer & Co., D.R.P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — Intensiv gelbe Nadeln. Schmelzp.: 200°.

2a. Säuren $C_{13}H_{12}O_3$.

1) *α-Cinnamylidenacetessigsäure* $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Zimmtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 58) und Acetessigester durch Piperidin bei niederer Temperatur (Knoevenagel, *B.* **31**, 734). — Kp_{17}: 213—214°. Bildet mit Acetessigester und Piperidin Cinnamylidenbisacetessigester (Hptw. Bd. II, S. 2021, Z. 12—17 v. o.).

Cinnamyliden-Methylisoxazolon $C_{13}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5.CH:CH.CH:C - C.CH_3 \\ CO.O.N \end{matrix}$. *B.* Aus Acetessigesteroxim (Spl. Bd. I, S. 181, Z. 5 v. u.) und Zimmtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 58) (Schiff, Betti, *B.* **30**, 1339). — Goldglänzende Nadeln aus viel Alkohol. Schmelzpunkt: 175—176°. Sehr wenig löslich, unlöslich in Aether. In kalter Natronlauge kaum löslich. Beim Kochen entsteht, unter Abspaltung von Zimmtaldehyd und Hydrolyse, eine farblose Lösung, aus welcher Salzsäure die ursprüngliche Substanz wieder abscheidet.

2) ***2-Phenylcyclohexen(4)-on(6)-Carbonsäure(1)***

$C_6H_5.CH\begin{matrix} < CH(CO_2H).CO > \\ < CH_2 \quad\quad\quad CH > \end{matrix}CH$. **4-Arylaminoderivate** *dieser Säure sind die Aminderivate der Phenyldihydroresorcylsäure, Spl. zu Bd. II, S. 1877.*

3. *Säuren $C_{14}H_{14}O_3$ (*S. 1693*).

S. 1693, Z. 20 v. u. statt: „97°" lies: „94°".

2) ***1-Methyl-3-Phenylcyclohexen(6)-on(5)-Carbonsäure(4)***

$C_6H_5.CH\begin{matrix} < HO_2C.CH - CO > \\ < CH_2.C(CH_3) > \end{matrix}CH$. **1-Methyl-3-p-Nitrophenylcyclohexen(6)-on(5)-Carbonsäure(4)-Aethylester** $C_{16}H_{17}O_5N = NO_2.C_6H_4.C_7H_8O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des p-Nitrobenzylidenbisacetessigesters (Spl. zu Bd. II, S. 2020) mit 20%iger Schwefelsäure (Knoevenagel, *A.* **303**, 238). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

4. 2,3-Dimethyl-7-Phenylheptatriën(2,4,6)-ol(4)-Säure(I) $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5.CH:CH.CH:C(OH).C(CH_3):C(CH_3).CO_2H$.

Anhydrid, Cinnamylidendimethylcrotonlacton $C_{15}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH:CH.CH:C.O.CO \\ CH_3.C - C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Eintropfen von Acetanhydrid in ein auf 150° erhitztes Gemisch von Pyrocinchonsäureanhydrid (Spl. Bd. I. S. 328) und β-benzalpropionsaurem Natrium (S 858) (Thiele, *A.* **306**, 242). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol oder Aether, leicht in Aceton, unlöslich in Wasser. Die Lösung in alkoholischer Kalilauge färbt sich an der Luft sehr schnell dunkelbraun. Die alkalische Lösung kuppelt mit Diazobenzolsulfonsäure.

Aminosäure $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5.CH:CH.CH:C(NH_2).C(CH_3):C(CH_3).CO_2H$(?). *B.* Durch Erhitzen von Cinnamylidendimethylcrotonlacton (s. o.) mit gesättigtem, methylalkoholischem Ammoniak auf 125—130° (T., *A.* **306**, 245). — Weisse Blättchen (aus Wasser) mit 1 Mol. Krystallwasser vom Schmelzp.: 113°. Schmilzt krystallwasserfrei bei 142°. Leicht löslich in Aceton oder Alkohol, schwer in Aether oder kaltem Benzol, sehr wenig in Wasser. Wird durch Mineralsäuren in der Kälte oder durch Erhitzen auf 130—135° allmählich in das Imid $C_{15}H_{15}ON$ (s. u.) übergeführt.

Imid $C_{15}H_{15}ON = \begin{matrix} C_6H_5.CH:CH.CH:C.NH.CO \\ CH_3.C \quad C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Cinnamylidendimethylcrotonlacton (s. o.) mit gesättigtem, methylalkoholischem Ammoniak auf 150°, oder beim Behandeln der Aminosäure $C_{15}H_{17}O_2N$ (s. o.) mit Mineralsäuren, bezw. beim Erhitzen auf 130—135° (T., *A.* **306**, 246). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 248°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Eisessig. Löst sich in methylalkoholischer Kalilauge mit gelber Farbe und wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abgeschieden.

H. *Säuren $C_nH_{2n-16}O_3$ (*S. 1693—1702*).

1. *Säuren $C_{12}H_8O_3$ (*S. 1693—1694*).

1) *α-**Naphtylglyoxylsäure** $C_{10}H_7.CO.CO_2H$ (*S. 1693—1694*). *Darst.* Durch Verseifung ihres Aethylesters (s. u.) (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 302). — Schmelzp.: 107—108° (unter Zersetzung).

Aethylester $C_{14}H_{12}O_3 = C_{10}H_7.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Neben der β-Verbindung (s. u.) aus Naphtalin und Chloräthanalsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 235) in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von $AlCl_3$ (R., *Bl.* [3] **17**, 301). — Flüssig. Kp_{23}: 213—215°. D^0: 1,19. — Pikrat $C_{14}H_{12}O_3.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 77°.

α-Naphtylglyoxylsäureoxim $C_{12}H_9O_3N = C_{10}H_7.C(:NOH).CO_2H$. Schmelzp.: 193° bis 195° (unter Zersetzung). Giebt bei der Destillation im Vacuum unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd α-Naphtylcyanid (S. 864) (R., *Bl.* [3] **17**, 302).

*Naphtalinindigo $C_{24}H_{14}O_2N_2$ (*S. 1694*). a) *Derivat des α-Naphtylamins: (*S. 1694*). *B.* .... {(WICHELHAUS ....;} D.R.P. 69636, *Frdl.* **III**, 285). Liefert bei der Einwirkung von kalter, conc. Schwefelsäure im Wesentlichen eine Disulfonsäure (W., *B.* **32**, 1237).

$C_{10}H_6 \left\langle {}^{NH}_{CO} \right\rangle C:C \left\langle {}^{NH}_{CO} \right\rangle C_{10}H_6$

b) *Derivat des β-Naphtylamins: (*S. 1694*). *B.* Durch Einwirkung von Alkalien auf β-Naphtindoxylsäureäthylester (Spl. zu Bd. IV, S. 403) und darauffolgende Oxydation (BLANK, *B.* **31**, 1817). — Die alkoholische sowie die Anilinlösung zeigen im auffallenden Licht blaue, im durchfallenden grüne Färbung. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist grünlichblau gefärbt. Färberische Eigenschaften und Verhalten gegen conc. Schwefelsäure vgl.: W., *B.* **32**, 1237.

$C_{10}H_6 \left\langle {}^{CO}_{NH} \right\rangle C:C \left\langle {}^{CO}_{NH} \right\rangle C_{10}H_6$

Trisulfonsäure $C_{24}H_{14}O_{11}N_2S_3 = C_{24}H_{11}N_2O_2(SO_3H)_3$. *B.* Durch Einwirkung kalter, rauchender Schwefelsäure auf β-Naphtalinindigo (W., *B.* **32**, 1238). — Kaliumsalz. Nadeln.

Tetrasulfonsäure $C_{24}H_{14}O_{14}N_2S_4 = C_{24}H_{10}N_2O_2(SO_3H)_4$. *B.* Aus β-Naphtalinindigo durch 2½-stdg. Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (40% Anhydrid) auf 50—60° oder 5-stdg. Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 110° (W., *B.* **32**, 1239).

S. 1694 zwischen Z. 14 und Z. 13 v. u. schalte ein: „**Hydroxylaminverbindung** $C_{12}H_{10}O_3N_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 214° (GRAEBE, GFELLER)".

S. 1694, Z. 13 v. u. statt: „**Oxim** $C_{12}H_{10}O_3N_2$" *lies*: „**Oximanhydrid** $C_{12}H_7O_2N$".

S. 1694, Z. 11 v. u. statt: „$C_{24}H_{20}N_{40}$" *lies*: „$C_{24}H_{20}ON_4$".

3) β-**Naphtylglyoxylsäure** $C_{10}H_7.CO.CO_2H$. Aethylester $C_{14}H_{12}O_3 = C_{10}H_7.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Neben der α-Verbindung (s. o.) durch Einwirkung von Chloräthanalsäureäthylester auf Naphtalin bei Gegenwart von $AlCl_3$ (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 304). — Flüssig. Kp_{20}: 212—215°. D^0: 1,18.

Naphtalinindigo $C_{10}H_6 \left\langle {}^{NH}_{CO} \right\rangle C:C \left\langle {}^{NH}_{CO} \right\rangle C_{10}H_6$ *s. oben.*

2. *Säuren $C_{13}H_{10}O_3$ (*S. 1694—1696*).

3) ***3-Oxybiphenylcarbonsäure(2), 2-Phenyl-6-Oxybenzoësäure(1)*** $C_6H_5.C_6H_3(CO_2H)(OH)$ (*S. 1695, Z. 12 v. o.*). *Darst.*: HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 456. — Löst sich in kalter, conc. Schwefelsäure mit tief weinrother Farbe, unter Uebergang in o-Oxydiphenylenketon. Wird durch Alkohol und Salzsäure in der Kälte nicht esterificirt (H., *J. pr.* [2] 59, 458). — $K.C_{13}H_9O_3$. Nadeln. — $Ag.C_{13}H_9O_3$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5.C_6H_3(OH).CO_2.CH_3$. Flüssig (H., *B.* **31**, 3035).

Aethylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5.C_6H_3(OH).CO_2.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 46—47° (H., *B.* 31, 3035).

Methyläthersäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5.C_6H_3(O.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Schmelzen von o-Methoxydiphenylenketon mit KOH (H.). — Flüssig. — $Ag.C_{14}H_{11}O_3$. Weisses, amorphes Pulver.

Aethyläthersäure $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5.C_6H_3(O.C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch Schmelzen von o-Aethoxydiphenylenketon mit KOH (H.). — Flüssig. — $Ag.C_{15}H_{13}O_3$. Gelbliches Pulver.

S. 1695, Z. 28 v. o. statt: „110°" lies: „111°".

S. 1695, Z. 7 v. u. die Formel muss lauten: $\begin{matrix} C_6H_4.O" \\ : \quad : \\ „C_6H_4.CO \end{matrix}$.

S. 1695, Z. 2 v. u. statt: „38" lies: „28".

7) ***1-Prophenylsäurenaphtol(4), 4-Oxynaphtylacrylsäure(1), p-Naphtocumarsäure*** $(HO)^4C_{10}H_6(CH:CH.CO_2H)^1$. **Methyläthersäure** $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3.O.C_{10}H_6.CH:CH.CO_2H$. *B.* Durch 36-stdg. Erhitzen von Methoxynaphtoëaldehyd (1,4) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 180° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 814). — Schmelzp.: 214°.

8) ***2-Oxybiphenylcarbonsäure(3)***: (Strukturformel: zwei verbundene Benzolringe, am zweiten Ring OH und CO_2H). *B.* Durch Erhitzen von o-Oxybiphenyl-Natrium mit CO_2 unter Druck auf 100—220° (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 61125; *Frdl.* III, 828). — Schmelzp.: 180°.

3. *Säuren $C_{14}H_{12}O_3$ (*S. 1696—1698*).

1) ****Benzilsäure, Diphenylglykolsäure, 7-Oxydiphenylmethancarbonsäure(7)*** $(C_6H_5)_2C(OH).CO_2H$ (*S. 1696—1697*). Beim Erhitzen auf 180—200° erfolgt Zersetzung unter Bildung von CO_2, H_2O, Diphenylessigsäure, Benzophenon und einem tiefroth gefärbten Harz (NEF, *A.* **298**, 242). Durch Eintragen des Kaliumsalzes in conc. Schwefelsäure bei ca. 0° entstehen eine Säure $C_{40}H_{30}O_4$ (s. u.), Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid, eine amorphe Säure $C_{27}H_{20}O_3$ (s. u.) und eine Sulfonsäure (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 734). Bei der Einwirkung auf Benzonitril in conc. Schwefelsäure entstehen Triphenyloxazolon $C_{21}H_{15}O_2N$ und Benziminooxydiphenylessigsäure (S. 994).

Säure $C_{27}H_{20}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ : \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C(CO_2H).O.CH(C_6H_5)_2$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Benzilsäure neben anderen Verbindungen (K., L., *B.* **29**, 734). — Wird durch HJ in Diphenylenessigsäure und Diphenylmethan gespalten. Durch Oxydation entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{18}O_2$ (s. u.). — $Ag.C_{27}H_{19}O_3$.

Verbindung $C_{26}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ : \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!>\!C(C_6H_5)_2$ (?). *B.* Durch Oxydation der aus Benzilsäure und Schwefelsäure entstehenden Säure $C_{27}H_{20}O_3$ (s. o.) (K., L., *B.* **29**, 740). — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 175°. Wird durch HJ bei 160° in Fluoren und Diphenylmethan gespalten. Beim Kochen mit HJ in Eisessiglösung entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{18}O$ (s. u.).

Verbindung $C_{26}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ : \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ (?). *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{26}H_{18}O_2$ mit HJ in Eisessiglösung (K., L., *B.* **29**, 741). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 157°. Wird durch Chromsäure in die Verbindung $C_{26}H_{18}O_2$ zurückverwandelt. Durch Reduction entsteht ein bei 149—150° schmelzender Kohlenwasserstoff $(C_{13}H_{10})_n$. Liefert ein bei 145° unter Zersetzung schmelzendes Phenylhydrazon.

Säure $C_{40}H_{30}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ : \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C(CO_2H)(C_{26}H_{21}O_2)$. *B.* Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Benzilsäure neben anderen Producten (K., L., *B.* **29**, 734). — Weisse Blättchen. Schmilzt unscharf bei 208—210° unter Zersetzung. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entstehen Benzophenon, Fluorenketon und Tetraphenyldiphenylentrioxymethylen (s. u.). Rauchende Jodwasserstoffsäure erzeugt bei 160—170° Diphenylenessigsäure und Diphenylmethan. Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Alkohol auf 120—150° kohlensaures Kalium und eine Verbindung $C_{39}H_{30}O_2$ (S. 994). — $K.C_{40}H_{29}O_4 + H_2O$. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{40}H_{29}O_4$.
Methylester $C_{41}H_{32}O_4 = C_{40}H_{29}O_4.CH_3$. Schmelzp.: 208—209° (K., L.).

Tetraphenyldiphenylentrioxymethylen $C_{39}H_{28}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O.C(C_6H_5)_2 \\ >O \\ O.C(C_6H_5)_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation der aus Benzilsäure und Schwefelsäure entstehenden Säure $C_{40}H_{30}O_4$ (s. o.) (K., L., *B.* **29**, 736). — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 205—206°. Rauchende Jodwasserstoffsäure spaltet bei 160—170° in Fluoren und Diphenylmethan. Beim Kochen mit HJ in Eisessiglösung entsteht Tetraphenyldiphenylenpropylenoxyd (S. 994).

Tetraphenyldiphenylenpropylenoxyd $C_{39}H_{28}O$ = $\overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_4}{|}} > C < \overset{C(C_6H_5)_2}{\underset{C(C_6H_5)_2}{>}} O$ oder $\overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_4}{\cdot}} > C < \overset{O.C(C_6H_5)_2}{\underset{—C(C_6H_5)_2}{\cdot}}$. *B.* Beim Kochen von Tetraphenyldiphenylentrioxymethylen (s. o.) mit HJ in Eisessiglösung (K., L., *B.* **29**, 736). — Gelbe Prismen aus Essigäther. Schmelzpunkt: 202—203°. Beim Erhitzen der Eisessiglösung mit HJ auf 110—120° entsteht Tetraphenyldiphenylenpropan bei durchgreifender Reduction entstehen Fluoren und Diphenylmethan. Beim Eintragen von Zinkstaub in die heisse Eisessiglösung entstehen ausser Tetraphenyldiphenylenpropan zwei Verbindungen $C_{39}H_{30}O$ von den Schmelzpunkten 186° und 223°.

Verbindung $C_{39}H_{30}O_2$ = $\overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_4}{\cdot}} > CH.O.C(C_6H_5)_2.O.CH(C_6H_5)_2$(?). *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der aus Benzilsäure und Schwefelsäure entstehenden Säure $C_{40}H_{30}O_4$ (S. 993) mit Alkohol auf 120—150° (K., L., *B.* **29**, 737). — Krystalle. Schmelzp.: 220°. Schwer löslich. Liefert bei gelinder Reduction Tetraphenyldiphenylenpropan, bei starker Reduction Fluoren und Diphenylmethan.

Benziminooxydiphenylessigsäure $C_{21}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5.C(:NH).O.C(C_6H_5)_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Triphenyloxazolon $C_{21}H_{15}O_2N$ bei der Einwirkung von Benzilsäure auf Benzonitril in conc. Schwefelsäure (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1029). — Prismen oder Platten aus Methylalkohol oder Essigester. Schmelzp.: 190° (unter Zersetzung). Giebt mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat Triphenyloxazolon, beim Erhitzen mit Kalilauge Benziminobenzhydryloxyd $C_{20}H_{17}ON$. — $Ag.C_{21}H_{16}O_3N$. Weisser Niederschlag.

S. 1697, Z. 16 v. o. statt: „$C_{14}H_{13}NO$“ lies: „$C_{14}H_{13}NO_2$“.

2) ****o-Benzhydrylbenzoësäure, Benzhydrol-o-Carbonsäure*** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1697*). *B.* Das Anhydrid (s. u.) entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Benzoylbenzoësäure (S. 999) mit Zink und Ammoniak (ULLMANN, *A.* **291**, 23). Das Kaliumsalz entsteht neben o-benzoylbenzoësaurem Kalium beim Erwärmen des Dilactons der Tetraphenylglykol-o,o'-Dicarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2040) mit Kalilauge (U.). — *Darst.* Man kocht 10 g o-Benzoylbenzoësäure 1 Stunde mit 20 g Zinkstreifen, 80 g Eisessig und 20 g Wasser, und lässt die vom Zink abgegossene Lösung erkalten. Die vom ausgeschiedenen o-Benzhydrylbenzoësäurelacton abfiltrirte Lösung wird mit 10 ccm Salzsäure und dem Zink weiter erhitzt (U.).

***Anhydrid, Phenylphtalid** $C_{14}H_{10}O_2$ = $C_6H_4 < \overset{CH.C_6H_5}{\underset{CO}{>}} O$ (*S. 1697*). Beim Kochen mit HJ und gelbem Phosphor entsteht o-Benzylbenzoësäure (S. 869).

p-Dimethylaminophenylphtalid, Dimethylanilinphtalid $C_{16}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4 < \overset{CH.C_6H_4.N(CH_3)_2}{\underset{CO}{>}} O$. *B.* Man fügt zu einer Suspension von Dimethylaminobenzoylbenzoësäure (S. 1000) in Wasser Natriumamalgam bis zur Entfärbung, filtrirt und säuert mit Essigsäure an (HALLER, GUYOT, *C. r.* **126**, 1249). Aus der gleichen Säure durch Erwärmen (2 Stunden, Wasserbad) mit Ammoniak mittlerer Concentration und Zinkstaub (LIMPRICHT, *A.* **300**, 234). — Blättchen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, weniger in Alkohol, sehr wenig in Aether; löst sich in Natronlauge, wohl zu der Verbindung $C_6H_4[CH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2](CO_2Na)$, und wird daraus wieder mittels Säure gefällt.

Nitrosodimethylanilinphtalid $C_{16}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_4 < \overset{CH.C_6H_3(NO).N(CH_3)_2}{\underset{CO}{>}} O$. *B.* Aus Dimethylanilinphtalid-Lösung (s. o.) in verdünnter Salzsäure mit Natriumnitrit unter Eiskühlung (L., *A.* **300**, 235). — Orangegelber, krystallinischer Niederschlag bezw. orangegelbe Blättchen von rhombischem Umrisse aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigäther, schwer in Aether. Giebt bei der Destillation mit Natronlauge neben Dimethylamin das Nitrosooxyphenylphtalid (Spl. zu Bd. II, S. 1881).

6) ****4'-Oxydiphenylmethancarbonsäure(2)*** $HO.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1698*). *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von p-Oxyphenylphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1881) mit Zinkstaub und 10%iger Natronlauge (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2792). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 145—146°. Löslich in Benzol, Eisessig und Aether, sehr leicht in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Geht beim Lösen in conc. Schwefelsäure

in 2,9-Dioxyanthracen über. — $Ag.C_{14}H_{11}O_3$. Weisser Niederschlag. In Wasser merklich löslich.

7) ****o-Oxydiphenylessigsäure, 2-Oxydiphenylmethancarbonsäure(7)*** $(HO.C_6H_4)(C_6H_5).CH.CO_2H$ (*S. 1698*). Baryumsalz: $Ba.C_{14}H_{10}O_3 + 4H_2O$. Durch Kochen des o-Oxydiphenylessigsäurelactons (s. u.) mit $Ba(OH)_2$. Warzenförmige Krystalle. Verliert bei 125° 3 Mol. H_2O (Bistrzycki, Flatau, *B.* **30**, 126).

Aethylester $C_{16}H_{16}O_3 = (HO.C_6H_4)(C_6H_5)CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf o-Oxydiphenylessigsäurelacton (s. u.) (Cramer, *B.* **31**, 2813). — Prismen aus Benzol und Ligroïn. Schmelzp.: 104—106°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Benzoylverbindung $C_{21}H_{16}O_4 = (C_7H_5O_2.C_6H_4)(C_6H_5)CH.CO_2H$. Täfelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in heissem Eisessig, Benzol, Alkohol, $CHCl_3$ und kaltem Aceton. — $Ag.C_{21}H_{15}O_4$. Weisser, lichtbeständiger, sehr wenig löslicher Niederschlag (B., F., *B.* **30**, 127).

***Anhydrid, o-Oxydiphenylessigsäurelacton** $C_{14}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.C_6H_4 \\ CO.O \end{matrix}$ (*S. 1698*).

Darst. Das Gemisch von Mandelsäure, Phenol und 73%iger Schwefelsäure wird unter Umschütteln langsam auf 125° erhitzt und dann 2—3 Minuten bei dieser Temperatur erhalten. Nach dem Abkühlen fügt man doppelt soviel Wasser hinzu, als man Schwefelsäure angewendet hatte. An den Kolbenwänden setzt sich eine halbfeste Masse ab, von der man die Flüssigkeit, welche p-Oxydiphenylessigsäure enthält, abgiesst. Kalte Sodalösung extrahirt aus der halbfesten Masse weitere Mengen p-Säure und hinterlässt das o-Oxydiphenylessigsäurelacton, das man aus Alkohol umkrystallisirt (B., F., *B.* **30**, 124). Durch Condensation von Mandelsäurenitril mit Phenol bei Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure (B., Simonis, *B.* **31**, 2812). — Ueber die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure, NH_3 und Aminen vgl.: Cramer, *B.* **31**, 2813. Physiologisch unwirksam (Nencki, *B.* **31**, 2812).

o-Oxydiphenylessigsäureamid $C_{14}H_{13}O_2N = HO.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf o-Oxydiphenylessigsäurelacton (s. o.) bei 0° (C., *B.* **31**, 2814). — Nadeln aus Alkohol + etwas Wasser. Schmelzp.: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Benzol und siedendem Wasser. Durch Erhitzen auf 180° oder Einwirkung kalter, verdünnter Salzsäure wird das Lacton zurückgebildet.

Methylamid $C_{15}H_{15}O_2N = HO.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO.NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung 33%iger, wässeriger Methylaminlösung auf o-Oxydiphenylessigsäurelacton (s. o.) bei 0° (C., *B.* **31**, 2814). — Nädelchen aus warmem Alkohol + etwas Wasser. Schmelzp.: 180° bis 182°. Löslich in heissem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Anilid $C_{20}H_{17}O_2N = HO.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Kochen von o-Oxydiphenylessigsäurelacton (s. o.) mit Anilin (C., *B.* **31**, 2815). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 143—146°. Leicht löslich in Alkohol, heissem Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Aether.

Hydrazid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO.NH.NH_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von o-Oxydiphenylessigsäurelacton (s. o.) mit Hydrazinhydrat in alkoholisch-wässeriger Lösung (Wedel, *B.* **33**, 767). — Mikroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 220° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich. Zeigt die Bülow'sche Reaction.

o-Carboxybenzal-o-Oxydiphenylessigsäurehydrazid $C_{22}H_{18}O_4N_2 = HO.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO.NH.N:CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus o-Oxydiphenylessigsäurehydrazid und Phtalaldehydsäure beim Schütteln in wässeriger Lösung (W., *B.* **33**, 768). — Tafeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei 145°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, weniger in Aether und Benzol.

o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton $C_{14}H_{9}O_2Br = \begin{matrix} C_6H_5.CBr.C_6H_4 \\ CO.O \end{matrix}$. *B.* Durch Bromiren des o-Oxydiphenylessigsäurelactons (s. o.) in Benzol (Bistrzycki, Flatau, *B.* **30**, 127). — Tafeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig und heissem, schwer in kaltem Ligroïn. Tauscht das Brom leicht gegen OC_2H_5 aus.

Aminooxydiphenylessigsäure (o-Oxydiphenylglykocoll) $C_{14}H_{13}O_3N = HO.C_6H_4.C(NH_2)(C_6H_5).CO_2H$ oder $\begin{matrix} NH_3.C(C_6H_5).C_6H_4.OH \\ O \quad CO \end{matrix}$. *B.* Durch Verseifen des Amids (S. 996) mit 25%iger Salzsäure (Cramer, *B.* **31**, 2816). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 210° bis 215°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in heissem Wasser, fast unlöslich in heissem Benzol. Sehr hygroskopisch. — $C_{14}H_{13}O_3N.HCl$. Krystallinische Masse aus Wasser + rauchender Salzsäure. Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 275—278° unter Braunfärbung. Verliert leicht Salzsäure.

Amid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO.C_6H_4.C(NH_2)(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Schütteln von o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton (S. 995) mit conc. wässerigem Ammoniak (C., *B.* **31**, 2815). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 150—151° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn und Wasser.

o-Oxydiphenylacetaminoessigsäurelacton $C_{16}H_{13}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5.C(NH.CO.CH_3).C_6H_4 \\ CO \quad\quad\quad\quad O \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von o-Oxydiphenylglykocoll (S. 995) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (C., *B.* **31**, 2817). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 225—228°. Unlöslich in Benzol.

9) ***2'-Oxydiphenylmethancarbonsäure(2)***: 4'-Dimethylamino-2'-Oxydiphenylmethancarbonsäure(2) [Strukturformel: $C_6H_4(CO_2H)-CH_2-C_6H_4(OH)$] $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_4(CO_2H).CH_2.C_6H_3(OH).N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4'-Dimethylamino-2'-Oxybenzophenoncarbonsäure(2) durch Reduction mittels granulirten Zinks in salzsaurer Lösung (Haller, Guyot, *Bl.* [3] **25**, 203). — Weisse oder schwach röthlich gefärbte Kryställchen (aus Alkohol), deren Lösungen bei Luftzutritt sich sehr schnell durch Oxydation färben. Schmelzp.: 204°.

4'-Diäthylamino-2'-Oxydiphenylmethancarbonsäure(2) $C_{18}H_{21}O_3N = C_6H_4(CO_2H).CH_2.C_6H_3(OH).N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der entsprechenden Diäthylaminooxybenzophenoncarbonsäure durch Reduction mittels granulirten Zinks in salzsaurer Lösung oder mittels Zinks und Kalilauge (H., G., *Bl.* [3] **25**, 204; *C. r.* **126**, 1251). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°.

10) ***p-Oxydiphenylessigsäure, 4-Oxydiphenylmethancarbonsäure(7)*** $(OH.C_6H_4)(C_6H_5)CH.CO_2H$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung von o-Oxydiphenylessigsäurelacton (S. 995) (Bistrzycki, Flatau, *B.* **30**, 125; B., Simonis, *B.* **31**, 2812). — Nadeln aus Eisessig + Ligroïn. Schmelzp.: 173°. Schwer löslich in heissem Toluol, ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Starke Säure.

4. *Säuren $C_{15}H_{14}O_3$ (*S. 1698—1700*).

3) ****Diphenyläthanol-o-Carbonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1698 bis 1699*). Benzylphtalimidin $\begin{matrix} NH.CO \\ C_6H_5.CH_2.CH.C_6H_4 \end{matrix}$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1710 und Spl. Bd. II, S. 1004.*

Bromid *und* Nitrit des Benzalphtalids *s. Hptw. Bd. II, S. 1708.*

6) ****α-Phenyl-β-p-Oxyphenylpropionsäure, α-Phenyl-p-Oxyhydrozimmtsäure*** $HO.C_6H_4.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1699, Z. 27 v. o.*). p-Chlorphenyl-p-Methoxyzimmtsäurenitrildibromid $C_{16}H_{12}ONClBr_2 = CH_3.O.C_6H_4.CHBr.CBr(C_6H_4Cl).CN$ (Walther, Wetzlich *J. pr.* [2] **61**, 189). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 164,5°.

9) ****Phenyl-p-Kresylessigsäure, 6-Oxy-3-Methyldiphenylmethancarbonsäure(7)*** $CH_3.C_6H_3(OH).CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1700, Z. 21 v. o.*). — Basisches Baryumsalz. $Ba.C_{15}H_{12}O_3 + 4H_2O$. *B.* Aus dem entsprechenden Lacton (Hptw. Bd. II, S. 1700, Z. 25 v. o.) durch Kochen mit $Ba(OH)_2$. Verliert bei 125° 3 Mol. H_2O (Bistrzycki, Flatau, *B.* **30**, 129).

Phenyl-p-Kresylessigsäureamid $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3.C_6H_3(OH).CH(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von conc. wässerigem Ammoniak auf Phenyl-p-Kresylessigsäurelacton (Hptw. Bd. II, S. 1700) (Cramer, *B.* **31**, 2817). — Prismen. Schmelzp.: 139—140°.

Phenyl-p-Kresylbromessigsäurelacton $C_{15}H_{11}O_2Br = \begin{matrix} C_6H_5.CBr.C_6H_3.CH_3 \\ CO.O \end{matrix}$. *B.* Durch Bromiren von Phenylkresylessigsäurelacton (Hptw. Bd. II, S. 1700) (Bistrzycki, Flatau, *B.* **30**, 130). — Monokline, tafelförmige Krystalle (Cramer, *B.* **31**, 2818). Schmelzpunkt: 94—96°.

Phenyl-p-Kresyl-Aminoessigsäure $C_{15}H_{15}O_3N = HO.C_6H_3(CH_3).C(NH_2)(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Amids (s. u.) mit Salzsäure und Kochen des Chlorhydrates mit Wasser (C., *B.* **31**, 2819). — Schmelzp.: 190—192°. Sehr wenig löslich. — $C_{15}H_{15}O_3N.HCl$. Verliert leicht HCl.

Phenyl-p-Kresyl-Aminoessigsäureamid $C_{15}H_{16}O_2N_2 = HO.C_6H_3(CH_3).C(NH_2)(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Schütteln von Phenyl-p-Kresylbromessigsäurelacton (s. o.) mit conc. wässerigem Ammoniak (C., *B.* **31**, 2818). — Krystalle. Schmelzp.: 146—148°.

Phenyl-p-Kresyl-Acetaminoessigsäurelacton $C_{17}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5.C(NH.CO.CH_3).C_6H_3.CH_3$ / $CO—O$ (CO und O gebunden). *B.* Durch Kochen von Phenyl-p-Kresyl-Aminoessigsäure (S. 996) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (C., *B.* **31**, 2819). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 214—216°. Löslich in Alkohol, heissem Wasser und Benzol.

10) ****p-Tolylphtalidsäure, 4'-Methyldiphenylcarbinolcarbonsäure(2)*** $CH_3.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1700*). *Anhydrid, p-Tolylphtalid $C_{15}H_{12}O_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CH.C_6H_4.CH_3}_{CO}\rangle O$ (*S. 1700*). *B.* Durch Reduction von p-Toluyl-o-Benzoësäure (S. 1005) mit Zinkstaub und Ammoniak (Limpricht, *A.* **314**, 251). — Ist bei 15 mm Druck unzersetzt destillirbar. Bei anhaltendem Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht p-Methyl-o-benzyl-Benzoësäure (S. 870—871). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht je nach der Menge desselben Toluylbenzoësäure oder Benzophenondicarbonsäure(2,4') (Spl. zu Bd. II, S. 1976)) Durch conc. Schwefelsäure wird eine Sulfonsäure gebildet.

Nitro-p-Tolylphtalid $C_{15}H_{11}O_4N$ = $CH_3.C_6H_3(NO_2).CH.C_6H_4.CO$ (CH und CO über O gebunden). *B.* Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf p-Methyl-o-benzyl-Benzoësäure (S. 870—871), neben Trinitro-Methyldiphenylmethandicarbonsäure (Limpricht, *A.* **314**, 245). Durch Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,50) auf Tolylphtalid (s. o.) (L., *A.* **314**, 255). — Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol.

Trinitrotolylphtalid $C_{15}H_9O_8N_3$ = $C_{15}H_9(NO_2)_3O_2$. *B.* Aus Tolylphtalid (s. o.) und Salpetersäure bei längerer Einwirkung oder bei Einwirkung von Salpeterschwefelsäure (L., *A.* **314**, 258). Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf p-Methyl-o-benzyl-Benzoësäure (S. 870—871), neben Trinitro-Methyldiphenylmethancarbonsäure (L., *A.* **314**, 246). — Weisse Blättchen aus Aceton. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Benzol, Eisessig und Aether.

Aminotolylphtalid $C_{15}H_{13}O_2N$ = $C_{15}H_{11}(NH_2)O_2$. *B.* Durch Reduction der Nitroverbindung (s. o.) mit saurer Zinnchlorürlösung (L., *A.* **314**, 256). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_{15}H_{13}O_2N.HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 205°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser zerlegt. — Nitrat. Nadeln. Schwerer löslich als das Chlorhydrat.

13) ***Phenyl-m-Kresylessigsäure, 4-Methyl-2-Oxy- [oder 2-Methyl-6-Oxy-] Diphenylmethancarbonsäure(7)*** $CH_3.C_6H_3(OH).CH(C_6H_5).CO_2H$. **Lacton** $C_{15}H_{12}O_2$ = $C_6H_5.CH.C_6H_3(CH_3)$ / $CO.O$ (CH und CO.O gebunden). *B.* Aus 5 Thln. Mandelsäure (S. 922—923), 9 Thln. m-Kresol (S. 428), 20 Thln. 73%iger Schwefelsäure (Bistrzycki, Flatau, *B.* **30**, 130). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und heissem Alkohol, sehr wenig in Ligroïn.

Amid $C_{15}H_{15}O_2N$ = $CH_3.C_6H_3(OH).CH(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Ammoniak auf Phenyl-m-Kresylessigsäurelacton (s. o.) (Cramer, *B.* **31**, 2820). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 163—166°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol.

Phenyl-m-Kresylbromessigsäurelacton $C_{15}H_{11}O_2Br$ = $C_6H_5.CBr.C_6H_3.CH_3$ / $CO.O$ (CBr und C₆H₃ über CO.O gebunden). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in Benzol gelöstes Phenyl-m-Kresylessigsäurelacton (s. o.) (Cramer, *B.* **31**, 2820). — Hellgelbe Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 96—97°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in kaltem Ligroïn.

14) ***4'-Oxy-2'-Methyldiphenylmethancarbonsäure(2)*** $HO_2C.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Durch Reduction von m-Kresylphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1882) mit Zinkstaub + Natronlauge (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* **31**, 2794). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 168—169°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und siedendem Wasser. Geht beim Verreiben mit conc. Schwefelsäure in 4-Methyl-2.9-Dioxyanthracen (S. 695) über. — $Ba.C_{30}H_{26}O_6$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

15) ***4'-Methyldiphenylcarbinolcarbonsäure(4)*** $CH_3.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Reduction der p-Toluyl-p-Benzoësäure (S. 1006) mit Zinkstaub und überschüssigem Ammoniak (Limpricht, Clauss, *A.* **312**, 95). — Trikline Krystalle mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Schmelzp.: 161,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol. — $Ag.C_{15}H_{13}O_3$. Krystallinischer Niederschlag.

5. *Säuren $C_{16}H_{16}O_3$ (*S. 1700—1702*).

2) ***Dibenzylglykolsäure*** $(C_6H_5.CH_2)_2C(OH).CO_2H$ (*S. 1700—1701*).
S. 1701, Z. 18 v. o. statt: „100°" lies: „160°".

Phenylsulfondibenzylessigsäureäthylester $C_6H_5.SO_2.C(CH_2.C_6H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1471.*

7) ***β,γ-Diphenyl-γ-Oxybuttersäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. Anhydrid, β,γ-Diphenylbutyrolacton $C_{16}H_{14}O_2 = \begin{array}{c}C_6H_5.CH-CH.C_6H_5\\ \cdot \quad\quad \cdot \\ O.CO.CH_2\end{array}$. *B.* Bei der Einwirkung von 400 g 2,5%igem Natriumamalgam auf 5 g Desylenessigsäure (S. 1015) in Sodalösung (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 154). — Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Unlöslich in Natriumcarbonatlösung, nur schwer löslich in warmer Natronlauge.

β,γ-Dibrom-β,γ-Diphenylbutyrolacton $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = \begin{array}{c}C_6H_5.CBr-CBr.C_6H_5\\ \cdot \quad\quad \cdot \\ O.CO.CH_2\end{array}$. *B.* Man trägt in eine durch Kältemischung gut gekühlte Lösung von 2,2 g Brom in 10 ccm CS_2 auf einmal eine Suspension von 10 g feinst gepulvertem, labilem Diphenylcrotonlacton (S. 1008) in 100 ccm stark gekühltem CS_2 ein und lässt die Addition unter Ausschluss von Feuchtigkeit im zerstreuten Tageslichte vor sich gehen (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 171). — Weisse Krystallmasse, die sich bei 64° unter stürmischer HBr-Entwickelung zersetzt. Beim Erhitzen auf 70° entsteht 4-Brom-3,4-Diphenylbuten(2)-olid(1,4) (S. 1008). Wird bei höchstens —5° in ätherischer Lösung durch Zinkstaub und HCl, weniger glatt durch Zinkstaub und Eisessig, wieder in das labile Diphenylcrotonlacton übergeführt.

8) ***α,β-Diphenyl-α-Oxybuttersäure*** $C_6H_5.CH(CH_3).C(C_6H_5)(OH).CO_2H$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Isocinnamenylmandelsäure (S. 1011) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 137). — Tafeln. Schmelzp.: 134—136°.

9) ***2'-Methyl-7-Oxydiphenyläthancarbonsäure(2)*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Anhydrid, o-Tolubenzylphtalid $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH.CH_2.C_6H_4.CH_3\\ \searrow \\ CO.O\end{array}\right.$. *B.* Durch Reduction der o-Methyldesoxybenzoïn-α-o-Carbonsäure (S. 1010) mit Natriumamalgam (BETHMANN, *B.* **32**, 1106). — Monosymmetrische (TÄUBER) Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 87°.

o-Xylalphtaliddinitrür $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(NO_2).CH(NO_2).C_6H_4.CH_3\\ \quad >O \\ CO\end{array}\right.$ *s. S. 1010.*

10) ***2'-Methyl-7'-Oxydiphenyläthancarbonsäure(2)*** $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Reduciren von o-Methyldesoxybenzoïn-β-o-Carbonsäure (S. 1011) mit Natriumamalgam (BETHMANN, *B.* **32**, 1111). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137° unter Aufschäumen. Ziemlich schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes entsteht 2-Methylstilbencarbonsäure(2') (S. 875), während die freie Säure bei 150°, sowie beim Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung in 3-o-Tolyldihydroisocumarin (s. u.) übergeht.

Anhydrid, 3-o-Tolyldihydroisocumarin $C_{16}H_4O_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CH_2.CH.C_6H_4.CH_3\\ \quad\quad \cdot \\ CO.O\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von 2'-Methyl-7'-Oxydiphenyläthancarbonsäure(2) (s. o.) auf 150° oder Kochen der ammoniakalischen Lösung derselben (B., *B.* **32**, 1111). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

4-Brom-3-o-Tolyldihydroisocumarin $C_{16}H_{13}O_2Br = C_6H_4<\begin{array}{l}CHBr.CH.C_6H_4.CH_3\\ \quad\quad \cdot \\ CO-O\end{array}$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöste 2-Methylstilbencarbonsäure(2') (S. 875) (BETHMANN, *B.* **32**, 1109). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 101—102°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn und Aether, sonst leicht löslich.

11) ***3',4'-Dimethyldiphenylcarbinolcarbonsäure(2)*** $(CH_3)_2C_6H_3.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Anhydrid, o-Xylylphtalid $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \quad >O \\ CH.C_6H_3(CH_3)_2\end{array}\right.$. *B.* Aus o-Xylolphtaloylsäure (S. 1009) durch Reduction mit Zink und HCl in alkoholischer Lösung (LIMPRICHT, MARTENS, *A.* **312**, 101). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in CS_2, unlöslich in Aether.

6. *Säuren $C_{17}H_{18}O_3$ (S. 1702).

3) ****Tetrahydrocornicularsäure, 2,5-Diphenylpentanol(4)-säure(1)*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1702*). — $Ag.C_{17}H_{17}O_3$. Weisser, amorpher Niederschlag. Löslich in viel siedendem Wasser unter Zersetzung. Ziemlich lichtbeständig (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 239).

*Anhydrid, Tetrahydrocornicularlacton $C_{17}H_{16}O_2$ = $C_6H_5.CH_2.\underset{\cdot}{C}H.CH_2.\underset{\cdot}{C}H.C_6H_5$ (O, CO) (*S. 1702*). *B.* Aus 1,4-Diphenylpenten(2)-Säure(5) beim Kochen mit Eisessig und H_2SO_4 (TH., M., *A.* **306**, 239). — Schmelzp.: 73°.

7. *Säuren $C_{18}H_{20}O_3$ (S. 1702).

2) ***γγ-Ditolyl-γ-Oxybuttersäure*** $HO_2C.C_2H_4.C(OH)(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Ihre Salze entstehen beim Lösen des Ditolylsuccinids (s. u.) in Alkalien (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 117). — $Na.C_{18}H_{19}O_3$. Krystalle (aus heissem Wasser). — $Ba(C_{18}H_{19}O_3)_2$. Asbestartige Nadeln (aus heissem Wasser).

Anhydrid, Ditolylsuccinid, γγ-Ditolylbutyrolacton $C_{18}H_{18}O_2$ = $C_2H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4.CH_3)_2\\ >O\\ CO\end{matrix}$. *B.* Neben p-Ditoluyläthan (Hptw. Bd. III, S. 300) aus Succinylchlorid und Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (L., D., *A.* **312**, 117). — Schwach gelbliche, hexagonale Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Leicht löslich in neutralen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien unter Bildung von Salzen der γγ-Ditolyl-γ-Oxybuttersäure (s. o.).

I. *Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$ (S. 1703—1718).

1. *Säuren $C_{14}H_{10}O_3$ (S. 1703—1706).

1) ****o-Benzoylbenzoësäure, Benzophenon-o-Carbonsäure*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1703—1704*). *Darst.* Man trägt allmählich 150 g $AlCl_3$ in die heisse Lösung von 100 g Phtalsäureanhydrid (S. 1048) in $^1/_2$ L. Benzol und erwärmt schliesslich etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten giesst man sehr vorsichtig in 400 ccm Wasser und giebt dann 100 ccm Salzsäure hinzu (GRÄBE, ULLMANN, *A.* **291**, 9). — Geht bei der Destillation grösstentheils in Anthrachinon über. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor im CO_2-Strome entsteht ein Dioxytetraphenyläthandicarbonsäure-dilacton $C_{28}H_{18}O_4$. Kocht man dagegen ohne Einleiten von CO_2, so entstehen neben Spuren des Dilactons Anthracen und Anthrachinon. Beim Kochen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor entstehen das Dilacton, o-Benzylbenzoësäure, wenig Anthracen und Anthracendihydrür. Bei der Reduction mit Zink + Eisessig entsteht Phenylphtalid (S. 994) (U., *A.* **291**, 17). Giebt beim Methyliren nach verschiedenen Methoden stets den gleichen Methylester (s. u.) (HALLER, GUYOT, *C. r.* **129**, 1213; *Bl.* [3] **25**, 54). Beim Erhitzen mit Phenylisocyanat in Benzol entsteht Diphenylharnstoff und Benzoylbenzoësäureanhydrid (s. u.) (H., G., *Bl.* [3] **25**, 55).

*Methylester $C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (*S. 1704*). *B.* Aus Benzoylbenzoësäure durch Methylirung mit $CH_3.OH$ + HCl oder durch Einwirkung von CH_3J auf das Ag-Salz oder durch Zersetzung des Chlorids (s. u.) mit $CH_3.OH$ oder durch Einwirkung von $CH_3.ONa$ auf das Anhydrid (s. u.) (H., G., *C. r.* **129**, 1213; *Bl.* [3] **25**, 54). — Prismen. Schmelzp.: 52°.

Chlorid $C_{14}H_9O_2Cl$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C_6H_5\\ COCl\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CCl.C_6H_5\\ >O\\ CO\end{matrix}$. *B.* Aus Benzoylbenzoësäure und PCl_5 in Benzol (H., G., *Bl.* [3] **25**, 54). — Prismen. Schmelzp.: gegen 70°.

*Anhydrid $C_{28}H_{18}O_5$ = $(C_6H_5.CO.C_6H_4.CO)_2O$ (*S. 1704*). *B.* Beim Erhitzen der Säure mit Phenylisocyanat (H., G., *Bl.* [3] **25**, 55). — Schmelzp.: 140°.

*Essigbenzoylbenzoësäureanhydrid $C_{16}H_{12}O_4$ (*S. 1704, Z. 11 v. o.*). Constitution: $C_6H_4<\begin{matrix}C(O.CO.CH_3).C_6H_5\\ \diagdown\\ CO.O\end{matrix}$ (GRÄBE, *B.* **33**, 2027).

Amid $C_{14}H_{11}O_2N$ = $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Die Lösung von 50 g entwässerter Benzoylbenzoësäure in 300 ccm Benzol wird mit 48 g PCl_5 erwärmt und nach dem Erkalten mit NH_3-Gas gesättigt; man schüttelt mit 200 ccm NH_3-haltigem Wasser und verdunstet

die Benzollösung, löst den Rückstand in wenig Alkohol + etwas conc. Ammoniak und giesst allmählich in 2 L. siedendes Wasser (GRÄBE, ULLMANN, *A.* **291**, 12; vgl. HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 53). — Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 165° (corr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. Mit NaBrO entsteht o-Aminobenzophenon.

S. 1704, Z. 17 v. o. Die an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist nicht das Oxim der Benzoylbenzoësäure, sondern das **Oximanhydrid** $C_{14}H_9O_2N = \overset{C_6H_5.C.C_6H_4.CO}{\underset{N \quad\quad O}{\ddot{}\quad\quad\dot{}}}$.

4'-Chlorbenzophenoncarbonsäure(2), Chlorbenzoylbenzoësäure $C_{14}H_9O_3Cl = HO.OC.C_6H_4.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und Monochlorbenzol (S. 25) in Gegenwart von $AlCl_3$ (Höchster Farbw., D.R.P. 75288; *Frdl.* **III**, 260). — Krystalle aus Benzol oder Essigsäure. Schmelzp.: 147—148°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht in siedendem Benzol, kaltem Alkohol und Aether. Geht beim Erhitzen mit Schwefelsäure in 3-Chloranthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 408) über.

3,6-Dichlorbenzophenoncarbonsäure(2)-Aethylester $C_{16}H_{12}O_3Cl_2 = C_6H_5.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 85° (GRÄBE, *B.* **33**, 2027).

* **3,4,5,6-Tetrachlorbenzophenoncarbonsäure(2)-Aethylester** $C_{16}H_{10}O_3Cl_4 = C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1704*). *B.* Durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Säure (Hptw. Bd. II, S. 1704, Z. 27 v. u.) (GRÄBE, *B.* **33**, 2027).

4'-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2), Dimethylaminobenzoylbenzoësäure $C_{16}H_{15}O_3N = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* In eine Lösung von 200 g Dimethylanilin (S. 148) in 800 g CS_2 trägt man allmählich 200 g $AlCl_3$ und, sobald sich diese gelöst haben, 100 g Phtalsäureanhydrid (S. 1048) ein; wenn alles Anhydrid zugegeben ist, lässt man 1/4 Stunde stehen, giesst den CS_2 ab, wäscht den theerigen Bodensatz mit wenig CS_2 und zersetzt ihn alsdann mit einer Lösung von 100 g H_2SO_4 in 400 g Wasser (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 168; *C. r.* **126**, 1248; LIMPRICHT, *A.* **300**, 229; L., SEYLER, *A.* **307**, 306). — Hellgelbe, süssschmeckende Prismen (aus Alkohol). Farblose Säulen mit $1 H_2O$ (aus Wasser). Schmelzp. der wasserfreien Substanz: 205° (L., S.); 202—203° (H., G.). Sehr wenig löslich in Wasser, Aether, Toluol und Chloroform, sehr leicht in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol, daraus mit oder ohne 1 Mol.-Gew. CH_4O bezw. C_2H_6O krystallisirend. Giebt bei der Destillation unter Atmosphärendruck wesentlich Phtalsäureanhydrid, beim Erhitzen auf 260° unter 20 mm Druck Dimethylaminooxybenzophenon (Spl. zu Bd. III, S. 195); bei der Destillation mit Barythydrat entsteht p-Dimethylaminobenzophenon (Hptw. Bd. III, S. 183) (L., S.). Giebt mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{22}H_{19}ON_3$ (Spl. zu Bd. IV, S. 698). Durch mässige Reduction mit Natriumamalgam und Wasser entsteht Dimethylaminophenylphtalid (S. 994), durch stärkere Reduction mit Zinkstaub und Kalilauge Dimethylaminobenzylbenzoësäure (S. 869) (H., G.). — $C_{16}H_{15}O_3N.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: ca. 190° (L.). — $(C_{16}H_{15}O_3N.HCl)_2.PtCl_4 + 2 H_2O$. Prismen (H., G.). — $Mg.\bar{A}_2 + 6 H_2O$. Gelbliche Krystalle mit schwachem Dichroismus (H., G.). — $Ba.\bar{A}_2$. Hellgelbe Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (L.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. Hellgelbe, etwas dichroitische Nadeln (H., G.). — $Ag.\bar{A}$. Schmelzp.: gegen 180° (L.).

Methylester $C_{17}H_{17}O_3N = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Weisse, sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 118° (H.; L., S.). Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Toluol, Chloroform und den meisten organischen Lösungsmitteln.

4'-Diäthylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{18}H_{19}O_3N = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Analog der Dimethylaminobenzoylbenzoësäure (s. o.) (H., G., *Bl.* [3] **25**, 172; *C. r.* **126**, 1251). — Schwach gelbe, stark süss schmeckende Nädelchen; Schmelzpunkt: 180°. Krystallisirt aus Methyl- bezw. Aethyl-Alkohol mit je 1 Mol. dieser Alkohole. Liefert mit den Alkalien und alkalischen Erden gut krystallisirende, in Wasser lösliche Salze. Gleichfalls gut krystallisirende Verbindungen giebt die Säure mit anderen Säuren, doch sind diese durch Wasser dissociirbar. Mit Diäthylanilin (S. 153) und Essigsäureanhydrid oder Chlorphosphor entsteht Diäthylanilinphtaleïn (S. 1019). Durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge bildet sich Diäthylaminobenzylbenzoësäure (S. 869).

Methylester $C_{19}H_{21}O_3N = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 101° (H., G., *Bl.* [3] **25**, 173).

4'-Aethylbenzylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{23}H_{21}O_3N = (C_7H_7)(C_2H_5)N.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Aethylbenzylanilin (S. 291) und Phtalsäureanhydrid (S. 1048) bei Gegenwart von $AlCl_3$ (H., G., *Bl.* [3] **25**, 173; Soc. St. Denis, D.R.P. 114197; *C.* **1900** II, 883). — Nadeln. Schmelzp.: 172°. Die über das Natriumsalz gereinigte Säure fällt zunächst als zähe Masse aus, die bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade krystallinisch wird. Schwach gelbe, süss schmeckende Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig).

3,6-Dichlor-4'-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{16}H_{13}O_3NCl_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *B.* Man lässt Dimethylanilin (S. 148) auf 3,6-Dichlor-

phtalsäureanhydrid (Spl. zu Bd. II, S. 1818) in Gegenwart von $AlCl_3$ einwirken (SEVERIN, *C. r.* **130**, 723; *Bl.* [3] **23**, 376; **25**, 499). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 222°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischer Salzsäure nicht verestert.

Methylester $C_{17}H_{15}O_3NCl_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2.CH_3$. *B.* Man lässt Natriummethylat auf das gemischte Anhydrid der Säure mit Essigsäure (s. u.) einwirken. Die Esterificirung der Säure mit HCl und Methylalkohol führt nicht zur Bildung des Esters (S., *C. r.* **130**, 724). — Schmelzp.: 160°.

Aethylester $C_{18}H_{17}O_3NCl_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzpunkt: 156° (S., *C. r.* **130**, 725).

Chlorid $C_{16}H_{12}O_2NCl_3$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_2Cl_2.COCl$. *B.* Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in die heisse alkoholische Lösung des gemischten Anhydrids der Säure mit Essigsäure (s. u.) (S., *Bl.* [3] **25**, 505). — Fester Körper, der sich nicht umkrystallisiren lässt. Mit NH_3 entsteht das Amid (s. u.).

Gemischtes Anhydrid der Essigsäure und der 3,6-Dichlor-4′-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{18}H_{15}O_4NCl_2$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 170° (S., *C. r.* **130**, 724). Bei der Destillation im Vacuum entsteht Essigsäureanhydrid. Giebt unter Abspaltung von Essigsäure mit Natriummethylat den Methylester (s. o.), mit NH_3 das Amid (s. u.), mit HCl das Chlorid (s. o.) (S., *Bl.*, [3] **25**, 504).

Amid $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_2Cl_2.CO.NH_2$. Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 220°. Löslich in Alkohol und Benzol (S., *Bl.* [3] **25**, 507).

3,6-Dichlor-4′-Diäthylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{18}H_{17}O_3NCl_2$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Diäthylanilin (S. 153) auf Dichlorphtalsäureanhydrid (Spl. zu Bd. II, S. 1818) in Gegenwart von CS_2 und $AlCl_3$ (S., *Bl.* [3] **23**, 686). — Blättchen. Schmelzp.: 185°.

Methylester $C_{19}H_{19}O_3NCl_2$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2.CH_3$. Nadeln vom Schmelzp.: 152° (enthalten Krystallbenzol) (S., *Bl.* [3] **23**, 688).

Aethylester $C_{20}H_{21}O_3NCl_2$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzpunkt: 145°. Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich in Benzol (S., *Bl.* [3] **23**, 688).

Gemischtes Anhydrid der Essigsäure und der Dichlordiäthylaminobenzophenoncarbonsäure $C_{20}H_{19}O_4NCl_2$. Blättchen. Schmelzp.: 130° (S., *Bl.* [3] **23**, 687).

3,4,5,6-Tetrachlor-4′-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{16}H_{11}O_3NCl_4$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6Cl_4.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Tetrachlorphtalsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1819) auf Dimethylanilin (S. 148), gelöst in CS_2, bei Gegenwart von $AlCl_3$ (HALLER, UMBGROVE, *C. r.* **129**, 90; *Bl.* [3] **25**, 599). — Gelbe Schuppen. Schmelzp.: 211°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether, schwer in Methylalkohol. Condensirt sich mit Dimethyl- bezw. Diäthyl-Anilin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht zum Dialkylanilintetrachlorphtaleïn, vielmehr entsteht an Stelle desselben das Acetylderivat $C_{18}H_{13}O_4NCl_4$ (s. u.). Lässt sich auf gewöhnliche Weise nicht esterificiren. Liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und HCl Dimethylaminobenzyl-Tetrachlorbenzoësäure (S. 870).

Methylester $C_{17}H_{13}O_3NCl_4$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6Cl_4.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung der theoretischen Menge Natriummethylat auf das Acetylderivat $C_{18}H_{13}O_4NCl_4$ (s. u.) (H., U., *C. r.* **129**, 91; *Bl.* [3] **25**. 600). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 167°.

Aethylester $C_{18}H_{15}O_3NCl_4$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_6Cl_4.CO_2.C_2H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 143° (H., U., *C. r.* **129**, 91; *Bl.* [3] **25**, 600).

Gemischtes Anhydrid der Essigsäure und der 3,4,5,6-Tetrachlor-4′-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{18}H_{13}O_4NCl_4$. *B.* Beim Erhitzen der Dimethylaminobenzoyltetrachlorbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid (H., U., *C. r.* **129**, 90; *Bl.* [3] **25**, 600). — Farblose Schuppen. Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in Alkohol, löslicher in Benzol.

3,4,5,6-Tetrachlor-4′-Diäthylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{18}H_{15}O_3NCl_4$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_6Cl_4.CO_2H$. *B.* Analog der Dimethylverbindung (s. o.) (H., U., *C. r.* **129**, 91; *Bl.* [3] **25**, 60). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 222°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Methylalkohol und Benzol.

Methylester $C_{19}H_{17}O_3NCl_4$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_6Cl_4.CO_2.CH_3$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 160° (H., U., *C. r.* **129**, 91; *Bl.* [3] **25**, 602)).

Aethylester $C_{20}H_{19}O_3NCl_4$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_6Cl_4.CO_2.C_2H_5$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 135° (H., U., *C. r.* **129**, 92; *Bl.* [3] **25**, 602).

Gemischtes Anhydrid der Essigsäure und der 3,4,5,6-Tetrachlor-4′-Diäthylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{20}H_{17}O_4NCl_4$. Schuppen. Schmelzp.: 175°. Löslich in Benzol (H., U., *C. r.* **129**, 91; *Bl* [3] **25**, 602).

3′-Nitroso-4′-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{16}H_{14}O_4N_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_3(NO).CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus der Dimethylaminobenzoylbenzoësäure (S. 1000) in

verdünnter Salzsäure mittels Natriumnitrit (Eiskühlung) (LIMPRICHT, *A.* **300**, 232). — Gelbe Krystalle mit $1 H_2O$. Schmelzp.: 164° (wasserfrei). Unverändert sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Aether, kaum in Ligroïn. Giebt mit Natronlauge neben Dimethylamin (Spl. Bd. I, S. 598) die Nitrosophenolphtaloylsäure. — $Ba.\bar{A}_2$ (rothe Prismen).

3'-Nitroso-3,6-Dichlor-4'-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{16}H_{12}O_4N_2Cl_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3(NO).CO.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 165° (SEVERIN, *C. r.* **130**, 725).

3'-Nitro-4'-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) $C_{16}H_{14}O_5N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3(NO_2).CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Nitriren einer gekühlten Lösung von Dimethylaminobenzoylbenzoësäure (S. 1000) in conc. Schwefelsäure (L., SEYLER, *A.* **307**, 308; HALLER, GUYOT, *C. r.* **132**, 746). — Gelbe, säulenförmige Krystalle mit 1 Mol. H_2O (aus verdünntem Weingeist). Schwer löslich in Aether, leicht in Weingeist und conc. Säuren, ebenso in verdünnten Alkalien mit dunkelrother Farbe. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 114—115°, krystallwasserfrei bei 165° (L., S.); 170° (H., G.). Die wässerige Lösung schmeckt erst bitter, dann intensiv zuckerartig. — $Ag.C_{16}H_{13}O_5N_2$. Gelbe Nadeln (aus heissem Alkohol), die sich am Lichte schwärzen (L., S.).

Methylester $C_{17}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3(NO_2).CO.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 140°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Chloroform (H., G., *C. r.* **132**, 747).

4) ****Diphenylenglykolsäure*** $\langle C_6H_4 \rangle - \langle C_6H_4 \rangle$ $C(OH).CO_2H$ (*S. 1706*). Elektrische Leitfähigkeit: LOVÈN, *Ph. Ch.* **19**, 464.

*S. 1706, Z. 24 v. o. hinter **10**, 125 schalte ein: „Anschütz, Japp, B. **11**, 211“.*

6) ***4-Aethanoylsäurebiphenyl, Biphenylylglyoxylsäure*** $C_6H_5.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 810). — Schmelzp.: 170°. Liefert durch Abspaltung der Carboxylgruppe p-Phenylbenzaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 64).

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.C_6H_4.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Chloräthanalsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 235) auf Diphenyl (S. 108) in Gegenwart von $AlCl_3$ (R., *Bl.* [3] **17**, 809). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 39°. Kp_9: 232°.

2. * Säuren $C_{15}H_{12}O_3$ (*S. 1707—1713*).

1) **α-Phenyl-o-Cumarsäure, α-Phenyl-β-o-Oxyphenylacrylsäure*** $HO.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1707*). ***Anhydrid, Phenylcumarin** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4.CH:C.C_6H_5$ (O——CO) (*S. 1707*). *B.* Aus Salicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 66) und Phenylessigsäure (S. 812) oder Benzylcyanid (S. 814—815) bei 245° im Rohre (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 178). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 140,5°. Geht bei längerem Kochen mit Natronlauge in Lösung; durch Säuren fällt dann aber nicht Phenyl-o-Cumarsäure, sondern Phenylcumarin.

α-Phenyl-o-Glykocumarsäurenitril $C_{21}H_{21}O_6N = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Helicin (Hptw. Bd. III, S. 68) und Benzylcyanid (S. 814—815) in Natriumäthylatlösung (E. FISCHER, *B.* **34**, 630). — Wasserhaltige Nadeln aus Weingeist, die bei 108° wasserfrei werden und bei 175—176° (corr.) schmelzen. Löslich in etwa 90 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, sehr wenig in Chloroform und Ligroïn.

p-Chlorphenylcumarin $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4.CH:C.C_6H_4Cl$ (O——CO). *B.* Aus Salicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 66) und 4-Chlorphenylessigsäure (S. 816) bei 300° (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 197). — Röthliche Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 184°.

p-Nitrophenylcumarin $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4.CH:C.C_6H_4.NO_2$ (O——CO). *B.* Aus Salicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 66) und p-Nitrophenylessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 1318, Z. 14 v. u.) bei 220° im Rohre (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 186). — Gelbe Krystalle aus Pyridin. Schmelzpunkt: 262°. Schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

2) **α-Phenyl-β-p-Oxyphenylacrylsäure, p-Oxy-α-Phenylzimmtsäure*** $HO.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1707, Z. 28 v. o.*). **p-Methoxy-α,p-Chlorphenylzimmtsäurenitril** $C_{16}H_{12}ONCl = CH_3.O.C_6H_4.CH:C(C_6H_4Cl).CN$. *B.* Aus p-Chlorbenzylcyanid

(S. 816) und Anisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81) durch Alkali (Walther, Wetzlich, *J. pr.* [2] **61**, 189). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 127,5°.

α, p-Chlorphenyl-p-Methoxymonobromzimmtsäurenitril $C_{16}H_{11}ONClBr = CH_3.O.C_6H_3Br.CH:C(C_6H_4Cl).CN$. *B.* Aus Bromanisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 83) und p-Chlorbenzylcyanid (S. 816) durch Alkali (W., W., *J. pr.* [2] **61**, 193). — Krystallinische Masse aus Alkohol. Schmelzp.: 164°.

S. 1707, Z. 18 v. u. statt: „$C_{15}H_{12}N_2O_3$" *lies:* „$C_{16}H_{12}O_3N_2$".

3) ****Phenylbenzoylessigsäure, Desylameisensäure*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1707*). **Aethylester** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Alkohol und HCl (Walther, Schickler, *J. pr.* [2] **55**, 318). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Erleidet durch siedende Alkalien tiefgehende Zersetzung.

Amid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch conc. Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ Vol. rauchender Schwefelsäure bei 120° (W., Sch., *J. pr.* [2] **55**, 314). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 172—173°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser. Beim Kochen mit Alkalien tritt tiefgehende Zersetzung ein.

Nitril, α-Cyandesoxybenzoïn $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Benzoësäureäthylester, Benzylcyanid (S. 814—815) und Natriumäthylat (v. Meyer, *J. pr.* [2] **52**, 116; W., Sch., *J. pr.* [2] **55**, 308). — Weisse Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 87—90°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroïn. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, von denen es indess nach kurzer Zeit in Benzoësäure und Benzylcyanid gespalten wird. Conc. Schwefelsäure liefert bei 120° Desylameisensäureamid (s. o.), conc. Salzsäure bei 150° Desoxybenzoïn (Hptw. Bd. III, S. 217) und CO_2. Verdünnte, kochende Säuren spalten dagegen in Benzoësäure und Phenylessigsäure (S. 812). — Salze. Die verdünnte, ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen weissen, undeutlich krystallinischen Niederschlag, mit $HgCl_2$ weissen, krystallinischen Niederschlag, mit $FeCl_3$ hellbraunen Niederschlag.

Acetylderivat des Cyandesoxybenzoïns $C_{17}H_{13}O_2N$. *B.* Durch Essigsäureanhydrid beim Kochen (W., Sch., *J. pr.* [2] **55**, 314 Anm.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 99°.

Imid des Nitrils $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5.C(:NH).CH(C_6H_5).CN$. *B.* Quantitativ aus Cyandesoxybenzoïn und Ammoniakgas bei 160—170° (M., *J. pr.* [2] **52**, 116; W., Sch., *J. pr.* [2] **55**, 320, 323). Durch Condensation von Benzonitril (S. 759) mit Benzylcyanid (S. 814 bis 815) bei Gegenwart von Natrium in ätherischer Lösung (W., Sch.). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 146°. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird Cyandesoxybenzoïn regenerirt, mit Alkalien tritt Zersetzung ein.

Oxim, β,γ-Diphenyl-γ-Isonitrosopropionsäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5.C(:NOH).CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. o.) beim Kochen mit alkoholischer Hydroxylaminlösung (W., Sch., *J. pr.* [2] **55**, 316). — Krystalle. Schmelzp.: 138—139°. Ziemlich löslich in den gebräuchlichen Mitteln. — $Ag.C_{15}H_{12}O_3N$. Weisse, fast gelatinöse Masse. In der Hitze zersetzlich.

Diphenylisoxazolonimid (Cyandesoxybenzoïnoxim) $C_{15}H_{12}ON_2 =$

$$\begin{matrix} C_6H_5.C & \text{—} & CH.C_6H_5 \\ \vdots & & \vdots \\ N.O.C & : & NH \end{matrix}$$

(?). *B.* Aus Cyandesoxybenzoïn (s. o.) durch NH_4OCl (W., Sch., *J. pr.* [2] **55**, 312). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 160—162°. Bei der Spaltung mit HCl wird kein Hydroxylamin, sondern NH_3 gebildet. Giebt ein Diacetylderivat (s. u.).

Diacetylderivat des Diphenylisoxazolonimides $C_{19}H_{16}O_3N_2 =$

$$\begin{matrix} C_6H_5.C & C(CO.CH_3).C_6H_5 \\ \vdots & \vdots \\ N.O.C & :N.CO.CH_3 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5.C & C.C_6H_5 \\ \vdots & \vdots \\ N.O.C & .N(CO.CH_3)_2 \end{matrix}$$

. *B.* Aus dem Imid (s. o.) durch Kochen mit Acetanhydrid (W., Sch., *J. pr.* [2] **55**, 313). — Tafeln. Schmelzp.: 144—145°.

4) **α-o-Desoxybenzoïncarbonsäure, 7-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2), o-Phenacetylbenzoësäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1707—1711*). ***Anhydrid, Benzylidenphtalid** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C:CH.C_6H_5 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right.$ (*S. 1708*). Beim Erhitzen mit Hydrazin + verdünntem Alkohol auf 100° entsteht 1-Benzylphtalazon (S. 1004).

***Körper** $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH):C.C_6H_5 \\ CO \quad\quad NH \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO.CH.C_6H_5 \\ CO.NH \end{matrix}\right.$ [**Anhydrid der 7′-Amino-7-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2)**] (*S. 1708, Z. 9 v. u.*). *B.* Entsteht neben Isobenzalphtalid (S. 1004) bei der Einwirkung von HJ auf Nitrobenzylidenphtalid

(Hptw. Bd. II, S. 1708) (GABRIEL, *B.* **20**, 2867). Durch Auflösen bei nicht über 50° von 5 g 7,7′-Dichlor-7-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2)-Amid (s. u.) in 15 ccm Kalilauge von 33% (G., STELZNER, *B.* **29**, 2746). Man verdünnt mit Wasser und fällt durch CO_2. — Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 262—263°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig.

*Desoxybenzoïncarbonsäureamid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_4 . CO . NH_2$ (*S. 1709*). Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Benzylphtalimidin (s. u.).

***Nitrobenzalphtalimidin** $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{C:C(NO_2).C_6H_5}_{CO}\rangle NH$ (*S. 1709—1710*). *B.* Beim Behandeln von 1 Thl. der Verbindung $(C_{15}H_{11}N)_2$ (aus Benzylphtalimidin, s. u.) mit 10 Thln. Salpetersäure (D: 1,4) (G., ST., *B.* **29**, 2743). — Citronengelbe Täfelchen aus Eisessig.

***Benzylphtalimidin** $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4\langle{}^{CH.CH_2.C_6H_5}_{CO}\rangle NH$ (*S. 1710*). *B.* Bei der Reduction von 1,2 g Benzylphtalazon (s. u.), gelöst in 200 ccm Eisessig, mit Zink + 20 ccm Salzsäure (D: 1,19) (BROMBERG, *B.* **29**, 1435). Beim Durchschütteln der Lösung von 2 g Desoxybenzoïncarbonsäureamid (s. o.) in Alkohol mit 25 g Natriumamalgam von 2,5% (G., ST., *B.* **29**, 2525). — Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

*Verbindung $(C_{15}H_{11}N)_2$? (*S. 1710, Z. 27 v. o.*). Mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht Nitrobenzalphtalimidin (s. o.). Mit Chlor + Eisessig entsteht 7,7′-Dichlor-7-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2)-Amid (s. u.).

***1-Benzylphtalazon** $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<{}^{C(CH_2.C_6H_5):N}_{CO\text{———}NH}$ (*S. 1710*). *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von Benzylidenphtalid (S. 1003) mit wässerigem Hydrazin + wenig Alkohol auf 100° (BROMBERG, *B.* **29**, 1434). — Bei der Reduction mit Zink + HCl entsteht Benzylphtalimidin (s. o.).

3-Methyl-1-Benzylphtalazon $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4<{}^{C(CH_2.C_6H_5)}_{CO}\gg N_2.CH_3$. *B.* Aus 2,4 g Benzylphtalazon (s. o.), gelöst in verdünnter Natronlauge + 10 ccm Holzgeist, und überschüssigem CH_3J (B., *B.* **29**, 1434). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 148°. Unlöslich in Wasser und HCl.

3-Aethyl-1-Benzylphtalazon $C_{17}H_{16}ON_2 = C_{15}H_{11}ON_2.C_2H_5$. Krystalle aus Holzgeist. Schmelzp.: 106° (B.).

7′,7′-Dichlor-7-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2)-Amid $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5.CCl_2.CO.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die erkaltete Lösung der Verbindung $(C_{15}H_{11}N)_2$ (1 Thl.) (s. o.) in 15 Thln. heissem Eisessig, bis die Lösung hellgelbbraun geworden ist (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2743). Man dampft die Lösung ein und verreibt den Rückstand mit Essigester. — Bei 12-stdg. Stehen der mit Chlor gesättigten Lösung von 3 g Desoxybenzoïncarbonsäureamid (s. o.) in 15 g Eisessig (G., ST.). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 197° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol und Essigester. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Benzylphtalimidin (s. o.). Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) und Eisessig auf 140° entsteht Benzil-o-Carbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1895). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge von 10% in NH_3, Benzoësäure, Benzaldehyd und Phtalsäure (S. 1047). Beim Erwärmen mit Normalkalilauge bis auf 60° entsteht Dihydrodiphtalyldiimid (S. 949). Mit Kalilauge von 33% entsteht bei unterhalb 50° eine Verbindung $C_{15}H_{11}O_2N$ (S. 1003—1004).

5) ***β-o-Desoxybenzoïncarbonsäure, 7′-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2), o-Phenacylbenzoësäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1711—1712*). *Darst.* Man erhitzt 3 Stunden 10 g Homophtalsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1842) mit 100 g Benzol und 12 g $AlCl_3$ (GRÄBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 377).

***Anhydrid, Isobenzalphtalid, 3-Phenylisocumarin** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4<{}^{CH:C.C_6H_5}_{CO.O}$ (*S. 1711*). *B.* Beim Erwärmen äquivalenter Mengen von β-Desoxybenzoïncarbonsäure und PCl_5 (GR., TR., *B.* **31**, 377).

*3-Phenylisocarbostyril (*S. 1711*). **O-Aethylester** *s. Hptw. Bd. IV, S. 431, Z. 9 v. u.*

3-m-Nitrophenylisocumarin $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4<{}^{CH:C.C_6H_4.NO_2}_{CO.O}$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf 180° von 1,7 g 3-Nitrophenyl-4-Cyanisocumarin (Hptw. Bd. IV, S. 432) mit 1 Thl. Eisessig und 2 Thln. rauchender Salzsäure (HARPER, *B.* **29**, 2544). — Krystalle

aus Eisessig. Schmelzp.: 232—233°. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in warmem Eisessig.

3-m-Nitrophenylisocarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_4.NO_2\\ \vdots\\ CO.NH\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 432.*

6) ***p-Toluyl-o-Benzoësäure, 4'-Methylbenzophenoncarbonsäure(2)*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH).C_6H_4.CH_3\\ >O\\ CO\end{matrix}$ (?) (*S. 1712*). Constitution: vgl. Guyot, *Bl.* [3] **17**, 869. *Darst.* Man übergiesst 50 g Phtalsäureanhydrid (S. 1048) mit 250 g Toluol, trägt portionenweise im Laufe einer halben Stunde 50 g $AlCl_3$ ein und lässt dann 3—4 Stunden in gelinder Wärme stehen (Limpricht, *A.* **299**, 300). — Krystallisirt bald mit 1 Mol. H_2O, bald ohne dieses. Schmilzt wasserfrei bei 139—140°. Verhalten beim Erhitzen u. s. w.: L., Wiegand, *A.* **311**, 182 ff. Mit conc. Ammoniak und Zinkstaub entsteht je nach der Zeit der Einwirkung Tolylphtalid (S. 997) oder p-Methyl-o-benzyl-Benzoësäure (S. 870).

*__Methylester__ $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (*S. 1712*). Schmelzp.: 66° (L., *A.* **299**, 306).

p-Toluyl-o-Benzoylchlorid $C_{15}H_{11}O_2Cl = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.COCl$. *B.* Aus p-Toluyl-o-Benzoësäure und PCl_5 in CS_2-Lösung bei gelindem Erwärmen (L., W., *A.* **311**, 188). — Bernsteingelbes Oel. Löst sich in conc. Schwefelsäure unter Erwärmung und Salzsäureentwickelung; aus der Lösung fällt Wasser 2-Methylanthrachinon (Hptw. Bd. III, S. 450). Beim Erhitzen unter vermindertem Drucke entstehen durch Salzsäureabspaltung hochmolekulare Verbindungen.

Gemischtes Anhydrid der Essigsäure und der p-Toluyl-o-Benzoësäure $C_{17}H_{14}O_4$. *B.* Entwässerte Toluylbenzoësäure wird mit dem doppelten Gewicht Acetanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, worauf man mit Alkohol vermischt und der Verdunstung überlässt (L., *A.* **299**, 308). — Krystalle. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, CCl_4, CS_2 und Benzol, sehr wenig in Petroleumäther. Die Lösung in Benzol giebt mit $AlCl_3$ Phenyltolylphtalid (S. 1020—1021).

p-Toluyl-o-Benzoësäureamid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die benzolische Lösung des Chlorides (s. o.) (Kippenberg, *B.* **30**, 1132). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

Nitro-p-toluyl-o-Benzoësäure $C_{15}H_{11}O_5N = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Getrocknete p-Toluyl-o-Benzoësäure wird in kleinen Portionen in kalte Salpetersäure (D: 1,52) eingetragen, die Lösung 24 Stunden stehen gelassen und mit Wasser gefällt (Limpricht, *A.* **299**, 309). — Krystalle mit $1H_2O$. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton und Essigäther, sehr wenig in Aether, CS_2 und CCl_4. $KMnO_4$ oxydirt zu Nitrobenzophenondicarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1976). Mit NH_3 und Zinkstaub liefert die Säure Aminotolylphtalid (S. 997) oder Amino-Methyldiphenylmethancarbonsäure (S. 871). Schmelzendes Kali liefert Benzoësäure. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$.

Aethylester $C_{17}H_{15}O_5N = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) durch Erwärmen mit Alkohol (L.). — Prismen. Schmelzp.: 122°.

Chlorid $C_{15}H_{10}O_4NCl = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO.C_6H_4.COCl$. *B.* 10 g der getrockneten Säure werden in Aether mit 8,5% PCl_5 versetzt und gelinde erwärmt (L., *A.* **299**, 312). — Nadeln. Schmelzp.: 142°. An der Luft beständig.

Anhydrid $C_{30}H_{20}O_9N_2 = [CH_3.C_6H_3(NO_2).CO.C_6H_4.CO]_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Nitrotoluylbenzoëacetanhydrid (s. u.) auf 200° (L., *A.* **299**, 313). — Nadeln. Schmelzp.: 203°. Mit alkoholischem Kali gekocht liefert es Nitrotoluylbenzoësäure.

Gemischtes Anhydrid der Essigsäure und der Nitrotoluylbenzoësäure $C_{17}H_{13}O_6N$. *B.* Durch 8-stdg. Erwärmen der Säure mit Acetanhydrid neben Nitrotoluylbenzoësäure-Anhydrid (s. o.) (L., *A.* **299**, 313). — Krystalle. Schmelzp.: 145—146°; bei 200° erfolgt Spaltung in Acetanhydrid und Nitrotoluylbenzoësäureanhydrid.

Nitrotoluylbenzoësäureamid $C_{15}H_{12}O_4N_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) durch Digeriren mit conc. Ammoniak (L., *A.* **299**, 312). — Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heissem Alkohol und Benzol. Bei 200° sich zersetzend.

Trinitrotoluylbenzoësäure $C_{15}H_9O_9N_3 = C_{15}H_9(NO_2)_3O_3$. *B.* Aus Toluylbenzoësäure und Salpeterschwefelsäure (L., *A.* **314**, 247). — Prismen. Schmelzp.: 215°. Ziemlich löslich in Alkohol. — $Ba(C_{15}H_8O_9N_3)_2 + 3H_2O$. Prismen.

Amino-p-toluyl-o-Benzoësäure $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Reduction der Nitrosäure (s. o.) mit Zinn und Salzsäure (L., *A.* **299**, 314). — Krystalle. Bei 100° sich gelblich färbend. Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Aceton. — $C_{15}H_{13}O_3N.HCl$. Farblose Krystalle, an Wasser HCl

abgebend. — $Ag.C_{15}H_{12}O_3N$. Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

7) ****p-Toluyl-p-Benzoësäure, 4'-Methylbenzophenoncarbonsäure(4)*** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1712*). *B.* Neben p,p-Benzophenondicarbonsäure bei der Oxydation des p,p-Ditolylketons mittels CrO_3 in Eisessiglösung (LIMPRICHT, CLAUSS, *A.* **312**, 92). — Schmelzp.: 228°. Sublimirt unzersetzt im Luftstrome bei 250°. — $Ba(C_{15}H_{11}O_3)_2$. Farblose Nadeln (aus heissem Wasser).

Methylester $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (L., CL., *A.* **312**, 93).

Chlorid $C_{15}H_{11}O_2Cl = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.COCl$. Krystalldrusen (aus Toluol + Petroleumäther). Schmelzp.: 110°. Ist im Vacuum theilweise sublimirbar (L., CL., *A.* **312**, 94).

Amid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO.NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 196° (L., CL., *A.* **312**, 94).

S. 1713, Z. 4 v. o. statt: „$C_{15}H_{11}NO_3$" lies: „$C_{15}H_{11}O_5N$".

12) ***α-Phenyl-β-m-Oxyphenylacrylsäure, α-Phenyl-3-Oxyzimmtsäure, 3'-Oxystilbencarbonsäure(7)*** $OH.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Bei 5—6-stdg. Kochen von 1 Thl. trockenem, phenylessigsaurem Natrium mit 1 Thl. m-Oxybenzaldehyd und 10 Thln. Essigsäureanhydrid (WERNER, *B.* **28**, 1998). — Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 142°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen auf 240° in CO_2 und m-Oxystilben. — $Ca(C_{15}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln aus kochendem Wasser.

Aethylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_{15}H_{11}O_3.C_2H_5$. Federförmige Krystalle aus sehr verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 183° (W.).

α-Phenyl-3-Methoxy-2-Nitrozimmtsäure $C_{16}H_{13}O_5N = (CH_3O)(NO_2)C_6H_3.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 3-Methoxy-2-Nitrobenzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid auf 100° (PSCHORR, JÄCKEL, *B.* **33**, 1826). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 226—227° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Toluol (ca. 1:60) und Aether.

α-Phenyl-3-Methoxy-2-Aminozimmtsäure $C_{16}H_{15}O_3N = (CH_3O)(NH_2)C_6H_3.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Reduction der α-Phenyl-3-Methoxy-2-Nitrozimmtsäure (s. o.) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCH., J., *B.* **33**, 1827). — Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 208—209° (corr.). Leicht löslich, ausser in Ligroïn und Wasser.

13) ***α-o-Oxyphenyl-β-Phenylacrylsäure, α-o-Oxyphenylzimmtsäure, 2-Oxystilbencarbonsäure(7)*** $C_6H_5.CH:C(C_6H_4.OH).CO_2H$. **α-o-Methoxyphenyl-o-Nitrozimmtsäure** $C_{16}H_{13}O_5N = NO_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_4.O.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch 22—24-stdg. Erhitzen von bei 120° getrocknetem o-methoxyphenylessigsaurem Natrium, der berechneten Menge o-Nitrobenzaldehyd und der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf 100° (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 167). — Gelbliche Täfelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 219—220° (corr.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

α-o-Methoxyphenyl-o-Aminozimmtsäure $C_{16}H_{15}O_3N = NH_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_4.O.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Reduction der zugehörigen Nitroverbindung (s. o.) mit $FeSO_4$ + Ammoniak (PSCH., W., B., *B.* **33**, 168). — Gelbliche Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 169° (corr.). Schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

14) ***α-p-Oxyphenyl-β-Phenylacrylsäure, α-p-Oxyphenylzimmtsäure, 4-Oxystilbencarbonsäure(7)*** $C_6H_5.CH:C(C_6H_4.OH).CO_2H$. **α-p-Methoxyphenyl-o-Nitrozimmtsäure** $C_{16}H_{13}O_5N = NO_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_4.O.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von o-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 14), p-methoxyphenylessigsaurem Natrium (S. 917) und Essigsäureanhydrid in Druckflaschen auf 100° (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 172). — Prismen aus Toluol. Goldglänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 177° (corr.) unter Zersetzung. Löslich in 3 Thln. siedendem Alkohol, noch leichter in Nitrobenzol und Eisessig, schwerer in Toluol.

α-p-Methoxyphenyl-o-Nitrozimmtsäurenitril $C_{16}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_4.O.CH_3).CN$. *B.* Aus p-Methoxybenzylcyanid (S. 917) und o-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 14) in Natriumäthylatlösung (PSCH., W., *B.* **32**, 3400). — Gelbe Nadeln aus Toluol oder Alkohol. Schmelzp.: 162° (corr.). Unzersetzt sublimirbar. Löslich in 260 Thln. siedendem Alkohol bezw. 120 Thln. siedendem Toluol, schwerer in Chloroform

und Aether, fast unlöslich in Ligroïn und Wasser. Geht durch Reduction in α-Amino-β-p-Methoxyphenylchinolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1025) über. Wird von alkoholischer Kalilauge in Anisoylanthranilsäure übergeführt (S. 908).

α-p-Methoxyphenyl-o-Aminozimmtsäure $C_{16}H_{15}O_3N = NH_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_4.O.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Reduction der analogen Nitroverbindung (S. 1006) mit Zinn + rauchender Salzsäure in Alkohol (Psch., W., B., *B.* **33**, 173). — Krystallisirt aus Alkohol in gelben Spiessen und farblosen Krystallwarzen. Durch Erhitzen geht die farblose in die gelbe Modification über; beide schmelzen bei 149° (corr.). Löslich in 2½ Thln. siedendem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Aether, sehr wenig in Wasser.

3. *Säuren $C_{16}H_{14}O_3$ (*S. 1713—1716*).

2) ***Benzylbenzoylessigsäure, α-Benzoyl-β-Phenylpropionsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1713*). α-Benzoyl-β-Anilino-β-Phenylpropionsäureäthylester, Benzalanilinbenzoylessigester $C_{24}H_{23}O_3N$. a) Ketoform $C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CH(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoylessigester (S. 958) und Benzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 29) (Schiff, *B.* **31**, 607). — Gelblich weisse Krystalle aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 101°. Wird in Benzollösung von ätherischer $FeCl_3$-Lösung nicht gefärbt. Die alkoholische Lösung wird von $FeCl_3$ in der Kälte nur sehr langsam, beim Erwärmen sofort roth gefärbt.

b) Enolform $C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).C[:C(OH).C_6H_5].CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigester und Benzylidenanilin bei Gegenwart geringer Mengen Natriumäthylat (Sch., *B.* **31**, 608). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 122°. Wird beim Zerdrücken stark elektrisch. Aetherische $FeCl_3$-Lösung färbt die Benzollösung sofort tiefroth.

4) ***Desylessigsäure, β-Phenyl-β-Benzoylpropionsäure*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$ (*S. 1713—1714*). *B.* Durch Reduction von α-Oxo-β,γ-Diphenylbutyrolacton (Hptw. Bd. II, S. 1892, Z. 6 v. o.) mit Zinkstaub + Eisessig, neben stabilem β,γ-Diphenylcrotonlacton (s. u.) und einer Säure $C_{16}H_{14}O_3$ (β,γ-Diphenyl-β-Oxytrimethylen-α-Carbonsäure?, vgl. S. 1011) (Erlenmeyer jun., *B.* **29**, 2586; E., Lux, *B.* **31**, 2227). Durch Kochen dieser Säure $C_{16}H_{14}O_3$, der beiden stereoisomeren α-Oxy-β,γ-Diphenylbutyrolactone vom Schmelzp.: 127° und 170°, sowie des stabilen Diphenylcrotonlactons mit verdünnter Salzsäure (E., L.). Durch Behandeln von Desylenessigsäure (S. 1015) mit Zinkstaub + Eisessig (Japp, Lander, *Soc.* **71**, 155). Beim Erhitzen von α,β-Diphenyl-α,β-Dioxyglutarsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2023) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) oder mit Salzsäure (J., L., *Soc.* **71**, 136). — *Darst.* Aus Natrium-Desoxybenzoïn (Hptw. Bd. III, S. 217) und Monobromessigsäureester (Hptw. Bd. I, S. 478) (Thiele, Straus, *A.* **319**, 164 Anm.). — Oktaëderähnliche, tetragonale Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 162—163° (Bruhns, *C.* **1898** II, 752). Beständig in der Kälte gegen $KMnO_4$-Lösung. Natriumamalgam reducirt zu β,γ-Diphenyl-γ-Oxybuttersäure. HJ reducirt langsam zu β,γ-Diphenylbuttersäure (S. 871) (J., L.).

S. 1713, Z. 7 v. u. bis Z. 2 v. u. Der Passus: „Beim Eintragen .... aus Benzol um" ist zu streichen.

S. 1714, Z. 2 v. o. statt: „Knoevenagel, B. 21, 1305" lies: „Knoevenagel, B. 21, 1350".

S. 1714, Z. 4 v. o. streiche: „152° (J., M.)."

S. 1714, Z. 5—6 v. o. streiche: „Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin."

S. 1714, Z. 7—8 v. o. streiche das dort beschriebene Baryumsalz.

*Anhydrid, β,γ-Diphenylcrotonlacton $C_{16}H_{12}O_2$ (*S. 1714*). a) *Stabiles Lacton, 3,4-Diphenylbuten(2)-olid(1,4) (*die im Hptw. S. 1714, Z. 10—14 v. o. mit anderer Structurformel aufgeführte Verbindung*)

$$\begin{matrix} C_6H_5.C-CH.C_6H_5 \\ \| \quad\quad > O \\ CH.CO \end{matrix}$$

. *B.* Bei der Reduction von α-Oxo-β,γ-Diphenylbutyrolacton (Hptw. Bd. II, S. 1892, Z. 6 v. o.) mit Zinkstaub + Eisessig, neben Desylessigsäure und einer Säure $C_{16}H_{14}O_3$ (β,γ-Diphenyl-β-Oxytrimethylen-α-Carbonsäure?, vgl. S. 1011) (Erlenmeyer jun., Lux, *B.* 31, 2227). Aus dieser Säure $C_{16}H_{14}O_3$ durch Kochen mit verdünnter Essigsäure, neben etwas Desylessigsäure (E., L.). Durch längeres Kochen der beiden stereoisomeren α-Oxy-β,γ-Diphenylbutyrolactone vom Schmelzp.: 127° und 170° mit Eisessig (E., L.) Durch Kochen (1½ Stunde) des labilen Diphenylcrotonlactons (S. 1008) (daher auch der Desylessigsäure) mit Acetanhydrid (Thiele, *A.* **306**, 196; Th., Strauss, *A.* **319**, 166). Aus dem labilen Diphenylcrotonlacton durch Zusatz von wenig NH_3, Methylamin, Piperidin, Trimethylamin, Kalilauge, Pottasche- oder Natriumacetat-Lösung zur heissen, alkoholischen Lösung (Th., St., *A.* **319**, 164). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 152°. Wird durch alkoholische Kalilauge oder verdünnte Salzsäure

oder Eisessig zur Desylessigsäure aufgespalten. Addirt in saurer Lösung keinen Wasserstoff. Addirt auch Brom in Lösungsmitteln nicht. Reducirt momentan alkalische Silberlösung, wird aber von Permanganat nur schwierig angegriffen. Condensirt sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Anilin nicht, wohl aber in Gegenwart von alkalischen Aminen zu Benzaldiphenylcrotonlacton (S. 1022).

b) **Labiles Lacton, 1,2-Diphenylbuten(1)-olid(1,4)** $\begin{matrix} C_6H_5.C{=}C.C_6H_5 \\ | \quad >O \\ CH_2.CO \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von Acetanhydrid, dem wenig conc. Schwefelsäure zugesetzt ist, auf Desylessigsäure (Th., *A.* **306**, 196). — Nädelchen (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzpunkt: 99,5—100,5° (vorher erweichend). Verschmiert bei mehrmonatlichem Aufbewahren (Th., St., *A.* **319**, 164). Wird durch alkoholische Kalilauge leicht zur Desylessigsäure aufgespalten. Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in das stabile Diphenylcrotonlacton (Schmelzp.: 152°) über. Reducirt sofort ammoniakalische Silberlösung und entfärbt $KMnO_4$-Lösung. Wird durch $KMnO_4$ zu Desylenessigsäure (S. 1015) oxydirt. Addirt Brom zu β,γ-Dibrom-β,γ-Diphenylbutyrolacton (S. 998). Condensirt sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Anilin zu Benzaldiphenylcrotonlacton (S. 1022).

2-Brom-3,4-Diphenylbuten(2)-olid(1,4) $C_{16}H_{11}O_2Br = \begin{matrix} C_6H_5.C \quad CH.C_6H_5 \\ \| \quad >O \\ CBr.CO \end{matrix}$. *B.* Aus stabilem Diphenylcrotonlacton (S. 1007) durch Einwirkung von Bromdampf (Thiele, Straus, *A.* **319**, 170). — Farblose Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in CS_2, Aethyl- und Methyl-Alkohol, unlöslich in Petroleumäther. Reducirt momentan ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. Geht bei 4-stdg. Kochen mit verkupfertem Zinkstaub in alkoholischer Lösung wieder in stabiles Diphenylcrotonlacton über, dagegen nicht beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte. Wird die heisse, alkoholische Lösung mit geringem Ueberschusse an methylalkoholischem Kali gekocht, so erfolgt Aufspaltung zu Desylenessigsäure (S. 1015).

4-Brom-3,4-Diphenylbuten(2)-olid(1,4) $C_{16}H_{11}O_2Br = \begin{matrix} C_6H_5.C{-}CBr.C_6H_5 \\ \| \quad >O \\ CH.CO \end{matrix}$. *B.* Aus β,γ-Dibrom-β,γ-Diphenylbutyrolacton (S. 998) beim Erwärmen auf 70° (Th., St., *A.* **319**, 173). — Prismen oder Spiesse (aus CS_2 + Petroleumäther). Schmelzp.: 107—108° (Gelbfärbung). Bei etwa 130° erfolgt stürmische Zersetzung. Wird die Lösung in alkoholfreiem Aether mit Wasser geschüttelt, so erfolgt Aufspaltung zu Desylenessigsäure (S. 1015). Verkupferter Zinkstaub reducirt das in einer Mischung aus Eisessig und absolutem Aether gelöste Bromlacton bei —5° zum labilen Diphenylcrotonlacton (s. o.). Setzt man der Reductionsmischung Kaliumacetat hinzu, so entsteht das stabile Diphenylcrotonlacton (S. 1007).

S. 1714, Z. 14 v. o. statt: „m-Methyldesoxyl-" lies: „m-Methyldesoxy-".

S. 1714, Z. 13 v. u. statt: „$C_{16}H_{12}N_2O_2$" lies: „$C_{16}H_{12}O_3N_2$".

6) ***p-Methyldesoxybenzoïn-α-o-Carbonsäure, 4'-Methyl-7-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2)*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1715*).

S. 1715, Z. 26 v. o. muss die Formel lauten: $C_6H_4<\begin{matrix} C(CH_2.C_6H_4.CH_3):N \\ CO \text{———————} O \end{matrix}$

*****Iso-p-Xylalphtalid, 3-p-Tolylisocumarin** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix} CH:C.C_6H_4.CH_3 \\ CO.O \end{matrix}$ (*S. 1715*). *B.* Entsteht neben p-Methyldesoxybenzoïn-o-carbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1715) beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-4-Cyanisocumarin (Spl. zu Bd. II, S. 1978) mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 140—160° (Harper, *B.* **29**, 2548). — Blättchen. Schmelzp.: *116°*. Beim Erhitzen mit NH_3 entsteht 3-p-Tolylisocarbostyril (s. u.).

*****Iso-p-Xylalphtalimidin, 3-p-Tolylisocarbostyril** $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4<\begin{matrix} CH:C.C_6H_4.CH_3 \\ CO.NH \end{matrix}$ (*S. 1715*). *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Tolylisocumarin (s. o.) mit NH_3 (H., *B.* **29**, 2548). Bei 2-stdg. Erhitzen auf 175° von 3-p-Tolyl-4-Cyanisocarbostyril mit Eisessig + rauchender Salzsäure (H.).

8) ***m-Xylolphtaloylsäure, 2',4'-Dimethylbenzophenoncarbonsäure(2)*** $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1716*). Amid $C_{16}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.CO.NH_2$. Tafeln aus Toluol. Schmelzp.: 152—153° (Drawert, *B.* **32**, 1259).

12) * ***o-Xylolphtaloylsäure, 3',4'-Dimethylbenzophenoncarbonsäure(2)*** $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1716*). Monoklin. Schmelzp.: 162° (LIMPRICHT, MARTENS, *A.* **312**, 100).

Chlorid $C_{16}H_{13}O_2Cl = COCl.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf o-Xylolphtaloylsäure in CS_2-Lösung (L., M., *A.* **312**, 100). — Blättchen (aus Benzol oder Aether). Schmelzp.: 113—114°. Wird durch Wasser leicht zersetzt.

Gemischtes Anhydrid der Essigsäure und der o-Xylolphtaloylsäure $C_{18}H_{16}O_4$. *B.* Beim Erwärmen von o-Xylolphtaloylsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (L., M., *A.* **312**, 100). — Krystalle. Monoklin. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

13) ***Phenylphenacetylessigsäure, α-γ-Diphenylacetessigsäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$. **Methylester** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Aus Phenacetobenzylcyanid (s. u.) durch $CH_3.OH$ und HCl (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 353). — Nädelchen. Schmelzp.: 66—67°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in kaltem Petroleumäther.

Aethylester, Diphenylacetessigester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.) (W., SCH., *J. pr.* [2] **55**, 354). Durch Erhitzen (Wasserbad, ca. 1/2 Stunde) einer innigen Mischung von bei ca. 200° im H-Strom getrocknetem, fein zerriebenem Natriumäthylat (aus 9,2 g Natrium) mit Phenylessigsäureäthylester (65 g) (S. 813) (VOLHARD, *A.* **296**, 1). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 78—79° (V.); 77—78° (W., SCH.). Leicht löslich in heissem Alkohol und heissem Methylalkohol, löslich in Chloroform, Benzol u. s. w. Liefert bei der Verseifung mit Barytwasser hauptsächlich Phenylessigsäure (S. 812). Der Austausch eines H-Atoms gegen Natrium und Radicale gelang nicht. Oximirung führt zum Oxim (S. 1010) und zum Benzylphenylisoxazolon (s. u.). Durch Einwirkung von Diamid entsteht 4-Phenyl-3-Benzylpyrazolon (Hptw. Bd. IV, S. 1033). Durch etwa 10-stdg. Stehen in conc. schwefelsaurer Lösung wird unter Abspaltung von Alkohol glatt 1,3-Dioxy-2-Phenylnaphtalin (S. 608) gebildet (V.).

Amid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch HCl in Eisessig (W., SCH., *J. pr.* [2] **55**, 354). — Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 162° bis 164°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Kalte Säuren und Alkalien lösen nicht. In der Hitze wirken letzere zersetzend. Liefert mit Phenylhydrazin eine Substanz $C_{22}H_{18}ON_2$ (wahrscheinlich ein Pyrazolonderivat).

Nitril, Phenacetobenzylcyanid $C_{16}H_{13}ON = C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Phenylessigsäureester, Benzylcyanid (S. 814—815) und Natriumäthylat (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 115; W., SCH., *J. pr.* [2] **55**, 348). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 85—86°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien und wird langsam dadurch zersetzt. Conc. Salzsäure bei 150° liefert Dibenzylketon (Hptw. Bd. III, S. 229), NH_3 und CO_2; trockenes Ammoniak bei 170° Bisbenzylcyanid(?) (s. u.).

Imid des Nitrils, Bisbenzylcyanid $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(:NH).CH(C_6H_5).CN$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzylcyanid mit Natrium (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 114). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Liefert mit $HCl.NH_3O$ das Oxim des Nitrils (S. 1010).

Oximanhydrid der Diphenylacetessigsäure, Benzylphenylisoxazolon $C_{16}H_{13}O_2N = $
$C_6H_5.CH_2.C\!-\!CH.C_6H_5$
$\quad N.O.CO$
. *B.* Neben dem Oxim des Aethylesters (S. 1010) aus dem Aethylester (s. o.) durch Erwärmen mit verdünnter, alkoholischer Hydroxylaminlösung (VOLHARD, *A.* **296**, 6). — Nadeln aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 106—107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Chloroform, Eisessig, Benzol und CS_2. Löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ grün und giebt dann einen farblosen Niederschlag der Verbindung $C_{32}H_{24}O_5N_2$ (s. u.). — $Ag.C_{16}H_{12}O_2N$ (krystallinisch). — **Anilinsalz** $C_{16}H_{13}O_2N.C_6H_7N$. Weisse Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 112—113°. — **Toluidinsalz** $C_{16}H_{13}O_2N.C_7H_9N$. Schmelzp.: 116—118°. — **Phenylhydrazinsalz** $C_{16}H_{13}O_2N.C_6H_8N_2$. Farblose Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118—119° unter Zersetzung.

Benzylphenylisoxazolonimid $C_{16}H_{14}ON_2 = $
$C_6H_5.CH_2.C\!-\!CH.C_6H_5$
$\quad N.O.C:NH$
(?) *B.* Aus Phenacetobenzylcyanid (s. o.) und Hydroxylamin (W., SCH., *J. pr.* [2] **55**, 351). — Tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 107—108°. — $C_{16}H_{14}ON_2.HCl$.

Verbindung $C_{32}H_{24}O_5N_2 = $
$C_6H_5.CH_2.C\!-\!C(C_6H_5).O.(C_6H_5)C\!-\!C.CH_2.C_6H_5$
$\quad N.O.CO \qquad\qquad OC.O.N$
(?) *B.* Aus Benzylphenylisoxazolon durch Oxydation in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ bei gewöhnlicher Temperatur (VOLHARD, *A.* **296**, 9). — Pulver aus Chloroform mittels Aether.

Farblose, sechsseitige Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 148—149° (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkalien, löslich in Chloroform.

Oxim des Aethylesters $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5.CH_2.C(:N.OH).CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Neben Benzylphenylisoxazolon (S. 1009) aus Diphenylacetessigester (20 g) (S. 1009) durch Erwärmen (100°, Rohr) mit salzsaurem Hydroxylamin (9,8 g), trockenem Na_2CO_3 (5,6 g) und Alkoholwasser (100 ccm, 1 : 1) (V., *A.* **296**, 5). — Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 112—113°. Sintert bei 109°. Unlöslich in Sodalösung.

Oxim des Nitrils $C_{16}H_{14}ON_2 = C_7H_7.C(:N.OH).CH(C_6H_5).CN$. Spiesse. Schmelzpunkt: 107° (v. Meyer).

14) ***β,γ-Diphenyl-γ-Oxycrotonsäure*** $C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5):CH.CO_2H$. Anhydrid $\begin{matrix} C_6H_5.C—CH.C_6H_5 \\ \| \quad >O \\ CH.CO \end{matrix}$ s. *stabiles β,γ-Diphenylcrotonlacton S. 1007.*

15) ***γγ-Diphenyl-γ-Oxycrotonsäure*** $(C_6H_5)_2C(OH)CH:CH.CO_2H$. Anhydrid, γγ-Diphenylcrotonlacton $C_{16}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2\overset{\ulcorner\ O\ \urcorner}{C.CH:CH.CO}$. *B.* Aus γγ-Diphenyl-β-Bromparaconsäure bezw. γγ-Diphenylaconsäure durch Kochen mit Wasser oder 3%iger Natronlauge (Stobbe, Noetzel, *A.* **308**, 112). — Prismatische Krystalle (aus Wasser oder Aether oder Chloroform + Petroleumäther). Schmelzp.: 130—131°. Leicht löslich in Chloroform und Aether, sehr wenig in Wasser, löslich in heisser Sodalösung. Wird beim Kochen mit Kalilauge nur zum Theil in das Kaliumsalz der γγ-Diphenyl-γ-Oxycrotonsäure verwandelt, nebenher entsteht das Kaliumsalz einer isomeren Säure. Die beim Kochen mit Kalilauge erhaltene, dann neutralisirte Lösung spaltet bei längerem Stehen spontan KOH ab.

16) ***2'-Methyl-7-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2), o-Methyldesoxybenzoïn-α-o-Carbonsäure*** $HO_2C.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von o-Xylalphtalid (s. u.) mit Kalilauge (Bethmann, *B.* **32**, 1104). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich. — $Cu(C_{16}H_{13}O_3)_2$. Hellbrauner Niederschlag, der gegen 160° sintert und bei 179° zu einer gelben Flüssigkeit geschmolzen ist.

Anhydrid, o-Xylalphtalid $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4\begin{cases} C:CH.C_6H_4.CH_3 \\ \quad \diagdown \\ CO.O \end{cases}$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von o-Tolylessigsäure mit Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und Natriumacetat auf 240—250° (B., *B.* **32**, 1104). — Gelbe Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 136,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Essigester. Geht durch Erhitzen mit Kalilauge in o-Methyldesoxybenzoïn-α-o-Carbonsäure über.

o-Xylalphtaliddinitrür $C_{16}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4\begin{cases} C(NO_2).CH(NO_2).C_6H_4.CH_3 \\ \quad >O \\ CO \end{cases}$. *B.* Durch Einwirkung flüssiger Untersalpetersäure auf in Eisessig gelöstes o-Xylalphtalid (Goldberg, *B.* **33**, 2818). — Krystalle. Schmelzp.: 158—159° unter Zersetzung.

Amid der Methyldesoxybenzoïncarbonsäure $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von o-Xylalphtalid (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (B., *B.* **32**, 1105). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 155°. Schwer löslich in Aether, CS_2 und Ligroïn, sonst leichter löslich.

Oximanhydrid der Methyldesoxybenzoïncarbonsäure $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4\begin{cases} C.CH_2.C_6H_4.CH_3 \\ \quad \diagdown\diagdown \\ CO.O.N \end{cases}$. *B.* Aus o-Methyldesoxybenzoïn-α-o-Carbonsäure und Hydroxylamin in siedender, alkalischer Lösung (B., *B.* **32**, 1106). — Prismatische Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 138,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroïn, sonst leicht löslich.

o-Xylalphtalimidin $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4\begin{cases} C:CH.C_6H_4.CH_3 \\ \quad \diagdown \\ CO.NH \end{cases}$. *B.* Durch Kochen von o-Methyldesoxybenzoïn-α-o-Carbonsäureamid (s. o.) mit 10 Thln. Eisessig (B., *B.* **32**, 1105). Durch längeres Erhitzen von o-Xylalphtalid (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak (B.). — Gelbe Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 196—197°. Schwer löslich in Alkoholen, Aether, Ligroïn und CS_2, sehr leicht in warmem Benzol und Eisessig.

α-Nitro-o-Xylalphtalid $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4\begin{cases} C:C(NO_2).C_6H_4.CH_3 \\ \quad >O \\ CO \end{cases}$. *B.* Durch

Erwärmen von 3 g o-Xylalphtaliddinitrür (S. 1010) mit 6 ccm Amylalkohol und 1—2 Tropfen Wasser (GOLDBERG, *B.* **33**, 2819). — Citronengelbe Krystalle aus Amylalkohol. Schmelzpunkt: 167—169°. Bei der Einwirkung von Natronlauge entsteht o-Tolylnitromethan. — $Na_2.C_{16}H_{11}O_5N + 2H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von warmer, verdünnter Natronlauge auf o-Xylalphtaliddinitrür. Krystalle. Färbt sich bei 80° gelb.

17) ***2'-Methyl-7'-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2), o-Methyldesoxybenzoïn-β-o-Carbonsäure*** $HO_2C.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3-o-Tolylisocumarin (s. u.) mit conc. Kalilauge (BETHMANN, *B.* **32**, 1110). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 139°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Geht beim Schmelzen in 3-o-Tolylisocumarin über.

Anhydrid, 3-o-Tolylisocumarin $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_4.CH_3\\ CO.O\end{matrix}$. *B.* Durch Destillation von 4-Brom-3-o-Tolyldihydroisocumarin (S. 998) unter vermindertem Druck (B., *B.* **32**, 1100). Durch Schmelzen von o-Methyldesoxybenzoïn-β-o-Carbonsäure (B.). — Blassgelbe, rhombische (TÄUBER) Krystalle aus CS_2 + Ligroïn. Schmelzp.: 102,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

18) ***p-Methyldesoxybenzoïn-β-o-Carbonsäure, 4'-Methyl-7'-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2)*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-p-Tolylisocumarin (vgl. unten) bei 1,5-stdg. Erhitzen auf 140—160° von 1 Thl. 3-p-Tolyl-4-Cyanisocumarin mit 2 Thln. Eisessig + 1 Thl. rauchender Salzsäure (HARPER, *B.* **29**, 2547). Man löst das abfiltrirte Product in verdünntem Ammoniak und fällt durch Salzsäure. — Flocken. Schmelzp.: 147—148° unter Aufschäumen. Nach dem Erstarren Schmelzpunkt: 100—102°.

Anhydrid, 3-p-Tolylisocumarin $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_4.CH_3\\ CO.O\end{matrix}$ s. *Iso-p-Xylalphtalid Hptw. Bd. II, S. 1715 und Spl. Bd. II, S. 1008.*

19) ***4- oder 5-Methyl-7-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2)*** $CH_3.C_6H_3(CO_2H).CO.CH_2.C_6H_5$. **Anhydrid, Methylbenzalphtalid** $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C:CH.C_6H_5\\ >O\\ CO\end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen auf 240° von 2,4 g 1,3,4-Methylphtalsäureanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1846) mit 2 g Phenylessigsäure und 0,24 g Natriumacetat (BLANK, *B.* **29**, 2376). Man erhitzt 1,5—2 Stunden auf 240°. — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 138°. Mit Natriummethylat entsteht Methylphenyldiketohydrinden.

20) ***„Isocinnamenylmandelsäure", 2,3-Diphenylbuten(1)-ol(3)-Säure(4)*** $C_6H_5.C(:CH_2).C(C_6H_5)(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylcyclopentenolon (Hptw. Bd. III, S. 251) mit CrO_3 + Essigsäure (JAPP, MILLER, *Soc.* **47**, 30). Beim Erhitzen von α,β-Diphenyl-α,β-Dioxyglutarsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2023) im Vacuum auf 105° (J., LANDER, *Soc.* **71**, 135). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 161°. Wird von Natriumamalgam nicht reducirt. Reagirt mit NH_3O nicht, auch nicht mit Phenylhydrazin. Fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Benzol, schwer in heissem Wasser. Entfärbt, in Soda gelöst, sofort $KMnO_4$-Lösung. Liefert beim Erhitzen eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_2$ (s. u.). Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht α,β-Diphenyl-α-Oxybuttersäure (S. 998). — $Ba(C_{16}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. In heissem nicht viel löslicher als in kaltem Wasser. — Ag.A. Niederschlag.

Acetylderivat $C_{18}H_{16}O_4 = C_2H_3O_2.C_{15}H_{12}.CO_2H$. *B.* Aus der Säure und Essigsäureanhydrid bei 100° (J., L.). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 145—146°.

Verbindung $C_{16}H_{12}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isocinnamenylmandelsäure im Vacuum auf 160° (J., L.). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118—120°.

21) ***Säure*** $C_{16}H_{14}O_3$ ***(β,γ-Diphenyl-β-Oxytrimethylen-α-Carbonsäure?)*** = $\begin{matrix}C_6H_5.C(OH)\\ C_6H_5.CH\end{matrix}>CH.CO_2H$ (?). *B.* Durch Reduction von α-Oxo-β,γ-Diphenylbutyrolacton (Hptw. Bd. II, S. 1892, Z. 6 v. o.) mit Zinkstaub + Eisessig, neben β,γ-Diphenylcrotonlacton (S. 1007) und Desylessigsäure (S. 1007) (ERLENMEYER jun., LUX, *B.* **31**, 2228). — Nadeln aus $CHCl_3$ + Ligroïn. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Wasser und Ligroïn. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung nicht. Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Vereinigt sich in $CHCl_3$ mit Brom zu zwei Verbindungen, von welchen die eine wasserhelle, quadratische Tafeln bildet, die sich bei 140—144° zersetzen, während die andere in Nadeln krystallisirt, die bereits

bei 90° braun werden und bei 105° sich zersetzen. Beim Kochen mit Säuren entstehen Diphenylcrotonlacton und Desylessigsäure. — $Ag.C_{16}H_{13}O_3$. Weisser Niederschlag.

Methylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_{15}H_{13}O.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Säure mit CH_3J oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure (E., L., *B.* **31**, 2229). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 89°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroïn, sonst leicht löslich.

4. *Säuren $C_{17}H_{16}O_3$ (*S. 1716—1717*).

5) ****Hydrocornicularsäure, 2,5-Diphenylpentanon(4)-säure(1)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$ (*S. 1717*). *Darst.* Aus 2-Phenyl-4-Benzylbuten(2)-olid(1,4) durch Kochen mit methylalkoholischem Kali oder Sodalösung (Thiele, Strauss, *A.* **319**, 218). — Reducirt nur langsam ammoniakalisch-alkalische Silberlösung (Th., Rössner, *A.* **306**, 222). Liefert beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck oder im Vacuum auf 200°(—300°) 2-Phenyl-4-Benzylbuten(2)-olid(1,4). Zusatz geringer Mengen $ZnCl_2$ beschleunigt die Lactonbildung. Giebt beim Kochen mit Acetanhydrid ausser Dihydrocornicularlacton und dessen Essigsäureadditionsproduct (s. u.) ein isomeres Lacton $C_{17}H_{14}O_2$ vom Schmelzp.: 128,5° (Th., St., *A.* **319**, 224).

*Anhydrid, Dihydrocornicularlacton, α-Phenyl-γ-Benzalbutyrolacton $C_{17}H_{14}O_2$ = $\underset{CO\quad\;\; O}{C_6H_5.\dot{C}H.CH_2.\dot{C}:CH.C_6H_5}$ (*S. 1717, Z. 24 v. o.*). *B.* Aus Dihydrocornicularsäure und dem halben Gewicht Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas H_2SO_4 und bei Wasserbadtemperatur (Th., St., *A.* **319**, 223). Zur *Bildungsweise von Spiegel vgl.: Th., St., *A.* **319**, 213. — Nadeln (aus Benzol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Reducirt ammoniakalisch-alkalische Silberlösung, jedoch nicht momentan, und färbt sich mit alkoholischem Kali nur schwach gelblich. Wird durch Kochen mit Acetanhydrid oder beim Erhitzen damit auf 200° nicht verändert, durch Eisessig-Bromwasserstoffsäure dagegen (in 48 Stunden) in das isomere 2-Phenyl-4-Benzylbuten(2)-olid(1,4) (S. 1013) umgelagert.

*Essigsäureadditionsproduct des Dihydrocornicularlactons, α-Phenyl-γ-Benzyl-γ-Acetoxybutyrolacton $C_{19}H_{18}O_4$ = $\underset{CO\quad\;\; O}{C_6H_5.\dot{C}H.CH_2.\dot{C}(O.CO.CH_3).CH_2.C_6H_5}$ (*S. 1717, Z. 29 v. o.*). *B.* Aus Dihydrocornicularsäure und Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig H_2SO_4 in der Kälte (Th., St., *A.* **319**, 222). — Schmelzp.: 105—106°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und heissem Alkohol, sehr wenig in CS_2, Ligroïn und kaltem Alkohol. Spaltet bei 170—180° langsam Essigsäure ab und liefert dabei neben einem Lacton $C_{17}H_{14}O_2$ vom Schmelzp.: 128° (s. u.) 2-Phenyl-4-Benzylbuten(2)-olid(1,4) (S. 1013). Bei mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid entsteht Dihydrocornicularlacton.

Lacton $C_{17}H_{14}O_2$. *B.* Neben Dihydrocornicularlacton und dessen Essigsäureadditionsproduct (s. o.) beim Kochen von Dihydrocornicularsäure mit Acetanhydrid (Th., St., *A.* **319**, 225). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128,5°. Reducirt stark ammoniakalisch-alkalische Silberlösung, jedoch nicht momentan, und färbt sich mit alkoholischem Kali schwach gelblich. Alkalien spalten zu Dihydrocornicularsäure auf.

6) ****Isohydrocornicularsäure*** (*S. 1717*). *Anhydrid $C_{17}H_{14}O_2$ (*S. 1717*); vgl. dazu Thiele, Strauss, *A.* **319**, 215 Anm.

7) ***β-Phenyl-γ-Benzoylbuttersäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Acetophenon (Hptw. Bd. III, S. 118—119) mit Zimmtsäureester (S. 850) in stark gekühltem Aether mittels Natriumäthylat, neben viel Zimmtsäure (Stobbe, *B.* **34**, 655). Aus Benzylidenacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 246) und Natriummalonsäureester in ätherischer oder alkoholischer Lösung; man verseift den resultirenden Ester mit siedender Kalilauge zu der Säure $C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_5).CH(CO_2H)_2$ und schmilzt die letztere (Vorländer, Knötzsch, *A.* **294**, 332). — Flache Nadeln oder schiefwinklige Platten aus Wasser. Schmelzp.: 152—153,5° (S.). Prismen aus Essigsäure. Schmelzp.: 155—156° (V., K.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, sehr wenig in Wasser.

Anhydrid $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH\langle{}^{CH:C.C_6H_5}_{CH_2.CO}\rangle O$. *B.* Aus der β-Phenyl-γ-Benzoylbuttersäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (V., K., *A.* **294**, 333).

Oxim $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5.C(:N.OH).CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. Schmelzp.: 144—145,5° (Stobbe, *B.* 34, 656); 144—146° (V., K., *A.* **294**, 332). Löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit conc. Salzsäure gespalten.

Semicarbazon $C_{18}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. Krystalle aus 90%igem Alkohol. Schmelzp.: 212,5—213° (S., *B.* **34**, 655).

8) ***Benzylphenacylessigsäure, α-Phenacylhydrozimmtsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH.(CH_2.C_6H_5)CO_2H$. *B.* Aus Benzylphenacylcyanessigester (Spl. zu Bd. II, S. 1978) durch alkoholisches Kali (KLOBB, *Bl.* [3] **17**, 411). Durch Reduction der Phenacylzimmtsäure (S. 1017) (THIELE, *A.* **306**, 165 Anm.) oder durch Reduction des α-Benzal-γ-Phenylcrotonlactons (S. 1017) mit Eisessig und verkupfertem Zinkstaub (T., MAYR, *A.* **306**, 186). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 169,5° (T., M.); 170° (K.). Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Methylalkohol, unlöslich in Petroleumäther. Sublimirbar. Entfärbt sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung erst bei längerem Stehen.

Methylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.CH_3$. Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 68,5°. Reagirt nicht mit Semicarbazid (T., M., *A.* **306**, 187).

Anhydride, Phenylbenzylcrotonlactone $C_{17}H_{14}O_2$. a) Labiles Lacton, 1-Phenyl-3-Benzylbuten(1)-olid(1,4) $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH.CH:C.C_6H_5 \\ CO\text{——}O \end{matrix}$. *B.* Aus α-Benzal-γ-Phenylcrotonlacton (S. 1017) durch Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Schwefelsäure unter Kühlung (T., M., *A.* **306**, 188). Aus Phenacylhydrozimmtsäure und Acetanhydrid, das mit wenig conc. Schwefelsäure versetzt ist (T., M.). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzpunkt: 100—101°. Geht durch Kochen mit Acetanhydrid in das stabile Lacton (s. u.) über, reducirt sofort sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung und ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung. Verseifende Mittel führen es leicht und glatt in Phenacylhydrozimmtsäure über, ebenso Eisessig und Bromwasserstoffsäure.

b) Stabiles Lacton, 4-Phenyl-2-Benzylbuten(2)-olid(1,4) $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C:CH.CH.C_6H_5 \\ CO\text{—}O \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Bromobenzyl-4-Phenylbuten(2)-olid(1,4) (s. u.) durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig (T., M., *A.* **306**, 190). Durch Sieden mit Acetanhydrid aus dem labilen Benzylphenylcrotonlacton (s. o.) (T., M.). — Blättchen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser Petroleumäther, unlöslich in Sodalösung. Reducirt sofort sodaalkalische $KMnO_4$-, sowie ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung. Verdünnte Salzsäure verändert beim Kochen nicht, alkoholische Kalilauge verseift beim Kochen, ebenso wie Eisessig-Bromwasserstoffsäure in der Kälte, zu Phenacylhydrozimmtsäure.

4-Phenyl-2-Bromobenzylbuten(2)-olid(1,4) $C_{17}H_{13}O_2Br = \begin{matrix} C_6H_5.CHBr.C:CH.CH.C_6H_5 \\ CO\text{—}O \end{matrix}$. *B.* Aus Dibenzalpropionsäuredibromid durch vorsichtiges Behandeln mit Sodalösung (T., M., *A.* **306**, 185). — Weisse Blättchen (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: 130° (unter Gasentwickelung, bei 120° Gelbfärbung). Spaltet beim Aufbewahren oder mit Sodalösung, sehr glatt beim Kochen mit Diäthylanilin HBr ab und geht in α-Benzal-γ-Phenylcrotonlacton (S. 1017) über.

9) ***γ-Phenyl-α-Benzyl-γ-Oxycrotonsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH:C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$.
Anhydrid $\begin{matrix} C_6H_5.CH\text{—}CH \\ O.CO.C.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$ *s. o. sub Nr. 8: stabiles Lacton.*

10) ***2,5-Diphenylpenten(2)-ol(4)-säure(1)*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH:C(C_6H_5).CO_2H$.
Anhydrid, 2-Phenyl-4-Benzylbuten(2)-olid(1,4) $C_{17}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH.CH:C.C_6H_5 \\ O \quad\quad CO \end{matrix}$.
B. Man giesst die alkoholische Lösung der 2,5-Diphenyl-3,4-Dibrompentansäure in überschüssige verdünnte Sodalösung und lässt in der Kälte 24 Stunden stehen (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 217). Durch Erhitzen von Hydrocornicularsäure (S. 1012) (TH., ST., *A.* **319**, 220). — Weisse Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Aether, Alkohol und CS_2, unlöslich in Petroleumäther. Reducirt sofort ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. In Lösung wird es durch alkoholisches Kali tief gelb gefärbt. Beim Kochen mit Acetanhydrid oder mit conc., alkoholischer Salzsäure findet keine Veränderung statt, ebensowenig bei mehrtägigem Kochen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure. Beim Kochen mit methylalkoholischem Kali oder Sodalösung entsteht Dihydrocornicularsäure, durch Oxydation mit $KMnO_4$ 2-Phenyl-2,3-Dioxy-4-benzylbutanolid(1,4).

Dimolekulares Phenylbenzylbutenolid $C_{34}H_{28}O_4$. *B.* Neben Hydrocornicularsäure (S. 1012) beim Kochen des 2-Phenyl-4-benzylbuten(2)-olids(1,4) (s. o.) mit methylalkoholischem Kali (TH., ST., *A.* **319**, 219). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Reducirt ziemlich rasch ammoniakalisch-alkalische Silberlösung, dagegen nicht sodaalkalische Permanganatlösung. Kochen mit Acetanhydrid verändert nicht, beim Erhitzen auf 250° entsteht eine geringe Menge

des monomolekularen Lactons. Wird durch methylalkoholisches Kali überwiegend zu Hydrocornicularsäure aufgespalten.

11) ***γ-Phenyl-α-Benzal-γ-Oxybuttersäure*** $C_6H_5.CH:C(CO_2H).CH_2.CH(OH).C_6H_5$. Anhydrid, γ-Phenyl-α-Benzalbutyrolacton $C_{17}H_{14}O_2 = \overset{CO\text{——}O}{C_6H_5.CH:\dot{C}.CH_2.\dot{C}H.C_6H_5}$. *B.* Entsteht neben etwas α-Phenacylhydrozimmtsäure (S. 1013) durch Kochen einer alkalischen Lösung von α-Phenacylzimmtsäure (S. 1017) mit verkupfertem Zinkstaub und Ansäuern der alkalischen Lösung (THIELE, *A.* **306**, 164). — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 126°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wird von alkoholischer Kalilauge ohne Gelbfärbung verseift und von alkalischer $KMnO_4$-Lösung leicht angegriffen.

12) ***α-Acetyl-ββ-Diphenylpropionsäure*** $(C_6H_5)_2CH.CH(CO.CH_3).CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei Behandlung des Aethylesters (s. u.) mit 2%iger wässeriger Kalilauge in der Kälte (HENDERSON, PARKER, *Soc.* **71**, 677). — Schmelzp.: 90°. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht.

Aethylester $C_{19}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2CH.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylbrommethan (S. 110) und Natrium-Acetessigester in Benzol oder Xylol auf dem Wasserbade (H., P., *Soc.* **71**, 676). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Schwer löslich in heissem Alkohol, zersetzt sich bei der Destillation. Giebt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali β,β-Diphenyl-Aethylmethylketon (Spl. zu Bd. III, S. 237).

13) ***1,4-Diphenylpenten(1)-ol(3)-Säure(5)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH(OH).CH:CH.C_6H_5$. **1,4-Diphenyl-4-p-Toluidinopenten(1)-ol(3)-Nitril(5)** $C_{24}H_{22}ON_2 = C_6H_5.C(CN)(NH.C_6H_4.CH_3).CH(OH).CH:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Zimmtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 58) mit dem Nitril der α-p-Toluidino-Phenylessigsäure (S. 820) in alkoholischer Kalilauge, neben N-Tolyl-αα'-Diphenylpyrrol (Spl. zu Bd. IV, S. 438) (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **31**, 2719). — Platten aus Aether + Petroleumäther. Schmelzp.: 175° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Aether, etwas schwieriger in Alkohol, unlöslich in Petroleumäther. Geht beim Erhitzen sowie beim Kochen mit Alkohol oder Benzol in N-Tolyl-αα'-Diphenylpyrrol über.

14) ***1-Phenyl-2-Oxy-ac. Tetrahydronaphtalincarbonsäure(3)***: (Formel: Benzolring mit CH_2, $CH.CO_2H$, $CH.OH$, $CH.C_6H_5$).
B. Neben Dihydro-Phenylnaphtalin (S. 124) beim Kochen von Phenyl-Bromtetrahydronaphtalincarbonsäure (S. 876) mit Sodalösung (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 236). — Würfelähnliche Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 194°.

15) ***2,3-Diphenylpentanon(4)-Säure(1)*** $CH_3.CO.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO_2H$ oder ***2,5-Diphenylpentanon(4)-Säure(1)*** (vgl. S. 1012, Nr. 5) $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. **Nitril, Cyanobenzylphenylaceton** $C_{17}H_{15}ON = C_{16}H_{15}O.CN$. *B.* Man erwärmt Chlorobenzylphenylaceton (Spl. zu Bd. III, S. 234) mit dem gleichen Gewicht Cyankalium in alkoholisch-wässeriger Lösung 10 Minuten und verdünnt mit viel Wasser (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **19**, 410). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 193°.

5. *Säuren $C_{18}H_{18}O_3$ (*S. 1717–1718*).

1) ****αα-Dibenzylacetessigsäure*** $(C_6H_5.CH_2)_2C(CO.CH_3).CO_2H$ (*S. 1717*). **Bis-o-Nitrobenzylacetessigsäureäthylester** $C_{20}H_{20}O_7N_2 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Natriumacetessigester mit 1 Mol.-Gew. o-Nitrobenzylchlorid, gelöst in Alkohol (REISSERT, *B.* **29**, 637). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 103°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol, schwer in Ligroïn.

K. *Säuren $C_nH_{2n-20}O_3$ (*S. 1718–1720*).

1. *Säuren $C_{14}H_8O_3$ (*S. 1718–1720*).

1) ****Fluorenoncarbonsäure(1), o-Diphenylenketoncarbonsäure:*** (Formel: zwei Benzolringe, verbunden durch –CO– und Bindung, mit CO_2H).
(*S. 1717–1718*). Beim Erhitzen des Silbersalzes entsteht wenig Pseudodiphenylenketon (Hptw. Bd. III, S. 242).

Das im Hptw. Bd. II, S. 1718, Z. 13 v. u. aufgeführte **Amid**, *sowie das* **Nitril** (*S. 1718, Z. 2 v. u.*), *das* Oxim *S. 1719, Z. 1 v. o. und das* **Acetylderivat** *S. 1719, Z. 3 v. o.*

sind Derivate der Fluorenoncarbonsäure(5) und daher auf S. 1719 sub Nr. 2 zu registriren.

S. 1718, Z. 2 v. u. statt: „144°“ lies: „244°“.

2) ***Fluorenoncarbonsäure(5):*** [CO, CO_2H] (*S. 1719*). *S. die Bemerkung sub Nr. 1.*

2. *Säuren $C_{15}H_{10}O_3$ (*S. 1720*).

2) ***9-Oxyanthracencarbonsäure(2), Anthranol-β-Carbonsäure:*** [C(OH), CO_2H, CH]
B. Beim Stehenlassen von Diphenylmethandicarbonsäure(2,4′) (Spl. zu Bd. II, S. 1889) mit conc. Schwefelsäure (Limpricht, *A.* **309**, 121). — Hellgelbe Krystalldrusen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 305—310°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich in Aether und Benzol.

Dinitroanthranol-β-Carbonsäure $C_{15}H_8O_7N_2 = C_6H_3(NO_2){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CH}{>}C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von Dinitrodiphenylmethandicarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1889) mit conc. Schwefelsäure (Limpricht, *A.* **309**, 123). — Röthlichgelbe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 206°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

3) ***1-Oxyphenanthrencarbonsäure(10):*** [CO_2H, OH]
(Bezifferung des Phenanthrens vgl.: Hptw. Bd. II, S. 266).
Methyläthersäure $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_8(O.CH_3).CO_2H$. *B.* α-o-Methoxyphenyl-o-Aminozimmtsäure (S. 1006) wird in kalter, verdünnter Schwefelsäure diazotirt und die Lösung mit Kupferpulver geschüttelt (Pschorr, Wolfes, Buckow, *B.* **33**, 169). — Gelbliche Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 215° (corr.). Schwer löslich in Ligroïn, Petroleumäther und Wasser, sonst leicht löslich.

4) ***3-Oxyphenanthrencarbonsäure(10).*** **Methyläthersäure** $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_8(O.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von in verdünnter Schwefelsäure diazotirter α-p-Methoxyphenyl-o-Aminozimmtsäure (S. 1007) mit Kupferpulver (Pschorr, Wolfes, Buckow, *B.* **33**, 174). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 239° (corr.). Löslich in 15 Thln. siedendem Alkohol, etwas leichter löslich in Eisessig, fast unlöslich in Wasser.

5) ***4-Oxyphenanthrencarbonsäure(9).*** **Methyläthersäure** $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_8(O.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von diazotirter α-Phenyl-3-Methoxy-2-Aminozimmtsäure (S. 1006) in schwefelsaurer Lösung mit molekularem Kupferpulver (Pschorr, Jaeckel, *B.* **33**, 1827). — Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 224° (corr.). Ziemlich schwer löslich, ausser in Aceton. Durch Destilliren im Vacuum entsteht 4-Methoxyphenanthren.

6) ***Fluorenoxalsäure*** $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO.CO_2H)}{}{>}C_6H_4$. **Aethylester** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO.CO_2.C_2H_5)}{}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Fluoren, Oxalester und Natriumäthylat in Benzol (Wislicenus, *B.* **33**, 771; vgl. auch Thiele, *B.* **33**, 852). — Gelbe Nädelchen aus Benzol + Petroleumäther. Schmelzp.: 74—76°. Sehr leicht löslich, ausser in Petroleumäther. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung vorübergehend roth.

3. *Säuren $C_{16}H_{12}O_3$ (*S. 1720*).

2) ****Desylenessigsäure, β-Benzoylzimmtsäure*** $C_6H_5.C(CO.C_6H_5):CH.CO_2H$ (*S. 1720*). *B.* Durch Oxydation von Anhydracetonbenzil (Hptw. Bd. III, S. 251) mit Natriumhypobromit (Japp, Lander, *Soc.* **71**, 132). Aus labilem β,γ-Diphenylcrotonlacton (S. 1008) (in alkoholischer Lösung) durch Oxydation mittels 2½%iger, mit $MgSO_4$ versetzter Permanganatlösung bei 0° bis —5° (Thiele, Straus, *A.* **319**, 169). Aus 2-Brom-3,4-Diphenylbuten(2)-olid(1,4) (S. 1008) in alkoholischer Lösung beim Kochen mit geringem Ueberschusse an methylalkoholischem Kali (Th., St., *A.* **319**, 171). Aus β,γ-Diphenyl-β,γ-Dibrombutyrolacton (S. 998) in alkoholischer Lösung und methylalkoholischem Kali unter Kühlung (Th., St., *A.* **319**, 176). — Existirt in zwei isomeren Modificationen, von denen die eine (α-Modification), die auch durch CO_2-Abspaltung aus Desylenmalonsäure (vgl. Hptw.) entsteht, bei 139° schmilzt; kurze Zeit nach dem Schmelzen erstarrt sie und schmilzt dann erst bei 167° (β-Modification). Ein Gemisch beider Säuren zu annähernd gleichen Theilen schmilzt bei 167°. Erhitzt man die bei 139° schmelzende Säure eine

Zeit lang auf 130—135°, so schmilzt sie erst bei 167°; fällt man letztere Säure aus ihrer ammoniakalischen Lösung, so schmilzt sie bereits in einem auf 140° angeheizten Bade. Beide Säuren liefern bei Verwendung des Silbersalzes denselben Methylester (Schmelzpunkt: 89°) (TH., ST.). Desylenessigsäure entfärbt nicht sofort sodaalkalische Permanganatlösung. Beim Kochen mit viel verkupfertem Zinkstaub in verdünnter Sodalösung, ebenso bei der Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entsteht Desylessigsäure (S. 1007). Bei der Einwirkung von wenig Natriumamalgam in wässeriger Lösung entsteht dieselbe Säure, durch mehr Natriumamalgam $\beta\gamma$-Diphenyl-γ-Oxybuttersäure (S. 998). Bei kurzem Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entstehen Desylessigsäure und Diphenylcrotonlacton (S. 1007) bei langem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor $\beta\gamma$-Diphenylbuttersäure. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge wird Desoxybenzoïn gebildet (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 154).

Methylester $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Desylenessigsäure und CH_3J in der Kälte (TH., ST., *A.* **319**, 177). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 89°.

Methyläther der Oxylacton-Form, 3,4-Diphenyl-4-methoxybuten(2)-olid(1,4)

$$C_{17}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C(O.CH_3).O \\ \vdots \qquad\qquad \\ C_6H_5.C \text{——} CH \end{matrix} > CO.$$

B. Aus 4-Brom-3,4-Diphenylbuten(2)-olid(1,4) (S. 1008) beim gelinden Erwärmen mit Methylalkohol (TH., ST., *A.* **319**, 175). — Farblose Krystalle (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 102,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser Petroleumäther. Reducirt nicht ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. Durch methylalkoholisches Kali erfolgt Aufspaltung zu Desylenessigsäure.

Acetylderivat der Oxylacton-Form, 3,4-Diphenyl-4-acetoxybuten(2)-olid(1,4)

$$C_{18}H_{14}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C(O.CO.CH_3)O \\ \vdots \qquad\qquad \\ C_6H_5.C \text{——} CH \end{matrix} > CO.$$

B. Beim Schütteln der Lösung des 4-Brom-3,4-Diphenylbuten(2)-olids(1,4) (S. 1008) in absolutem Aether mit Silberacetat (TH., ST., *A.* **319**, 175). — Nädelchen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 116°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Methylalkohol, schwer in CS_2. Reducirt nicht ammoniakalisch-alkalische Silberlösung und färbt sich nicht mit alkoholischem Kali.

3) ***Phenylstyrylketon-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. **Methylester** $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3.CO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz, das aus Phtalidmethylphenylketon (Spl. zu Bd. II, S. 1892) durch Kochen der alkoholischen Lösung mit K_2CO_3 entsteht, durch CH_3J (FULDA, *M.* **20**, 710). — Gelbliches, nicht erstarrendes Oel.

Oxim *s. Hydroxylaminderivat des Phtalidmethylphenylketons, Spl. zu Bd. II, S. 1892.*

4. *Säuren $C_{17}H_{14}O_3$ (*S. 1720*).

1) ****Cornicularsäure, α-Phenyl-β-Phenacetylacrylsäure*** $C_6H_5.C(CO_2H):CH.CO.CH_2.C_6H_5$ (*S. 1720*). *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung ihres Lactons (s. u.) (1 Mol.-Gew.) mit Sodalösung ($1^1/_2$ Mol.-Gew.) (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 220). — Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Methylalkohol, schwer in verdünnter Essigsäure, Ameisensäure und CS_2, sehr wenig in Ligroïn oder Wasser. Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird rasch reducirt. Die farblose L sung in Soda wird durch Aetzka i gelb gefärbt und kuppelt dann mit Diazobenzolsulfonsäure; durch NH_4Cl-Lösung wird die gelbe alkalische Lösung entfärbt. — $Na.C_{17}H_{13}O_3 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Ag.Ā. Krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

Methylester $C_{18}H_{16}O_3 = C_{17}H_{13}O_3.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Cornicularsäure und CH_3J (T., R., *A.* **306**, 221). — Blättchen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Methylalkohol.

***Anhydrid, Cornicularlacton** $C_{17}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C:CH.C:CH.C_6H_5 \\ \vdots \qquad \vdots \\ CO\text{—}O \end{matrix}$ (*S. 1720*). *B.* Aus dem Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure beim Behandeln mit Diäthylanilin im Oelbade bei 150° (T., R., *A.* **306**, 219). — Schmelzp.: 140—142°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer in Eisessig und kaltem Methylalkohol.

3) ***ββ-Diphenyl-α-Acetacrylsäure*** $(C_6H_5)_2C:C(CO.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (KLAGES, FANTO, *B.* **32**, 1435). — Nadeln aus verdünntem Alkohol, die bei 143° schmelzen und bei 150° sich lebhaft zersetzen. Geht bei der Destillation im Vacuum in 1,1-Diphenylbuten(1)-on(3) über. — Silbersalz. Schmelzp.: 169—170°. Zersetzt sich leicht am Licht.

Aethylester $C_{19}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C:C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benzophenonchlorid und Kupferacetessigester in 5 Thln. siedendem Benzol (K., F., *B.* **32**, 1433). — Schmelz-

punkt: 76°. Lösung in conc. Schwefelsäure kirschroth. Gegen Brom in CS_2 in der Kälte indifferent.

Oxim des Aethylesters $C_{19}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_2C:C[C(:N.OH).CH_3].CO_2.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 136—138°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol (K., F., *B.* **32**, 1434).

4) ***α-Phenacylzimmtsäure*** $C_6H_5.CH:C(CO_2H).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzal-γ-Phenylcrotonlacton (s. u.) beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge (neben einer isomeren Säure, s. u. sub Nr. 5) oder glatter (ohne Isomere) mit Sodalösung (Thiele, *A.* **306**, 159). — Prismen (aus Alkohol). Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 171°. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit Acetanhydrid oder durch Lösen in conc. Schwefelsäure oder auf Zusatz von conc. Schwefelsäure zur Lösung der Säure in Acetanhydrid bildet sich wieder Benzalphenylcrotonlacton. — Salze. Die Säure löst sich in Alkalicarbonaten farblos. Die Lösungen werden durch Aetzalkalien intensiv gelb gefärbt, auf Zusatz von viel starker Lauge fallen Salze [wahrscheinlich vom Typus $C_6H_5.CH:C(CO_2Me).CH:C(O.Me).C_6H_5$] als gelbe, in Alkohol leicht lösliche Oeltröpfchen aus. CO_2 oder NH_4-Salze entfärben die gelben Lösungen wieder. — $Ba(C_{17}H_{13}O_3)_2$. Weisser Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — Ag.Ā. Weisser Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5.CH:C(CO_2.CH_3).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim mehrtägigen Digeriren (90—100°) des Silbersalzes der Phenacylzimmtsäure mit überschüssigem Methyljodid (T., *A.* **306**, 161). — Krystallkrusten (aus Benzol und Petroleumäther). Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 79,5—80°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Methylalkohol, sehr wenig in Ligroïn. Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Natriumalkylat hochgelb gefärbt.

Anhydrid, α-Benzal-γ-Phenylcrotonlacton $C_{17}H_{12}O_2 = \overset{\quad\quad\quad\quad\quad CO \quad\; O}{C_6H_5.CH:\dot{C}.CH:\dot{C}.C_6H_5}$. *B.* Bildet sich neben Dibenzalpropionsäuredibromid beim Eintropfen von Brom (2 At.-Gew.) in eine Lösung von Dibenzalpropionsäure in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur (T., *A.* **306**, 157). Aus Phenacylzimmtsäure durch Wasserentziehung (T.). — Röthlichgelbe Krystalle oder goldgelbe Blättchen (aus Alkohol), die in einander überführbar sind. Schmelzp.: 150°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Aethyl- oder Methyl-Alkohol, löslich in Benzol und anderen organischen Lösungsmiteln, ausser Petroleumäther. Wird durch methylalkoholische Kalilauge in Phenacylzimmtsäure übergeführt.

Semicarbazon des Phenacylzimmtsäuremethylesters $C_{19}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5.CH:C(CO_2.CH_3).CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_5$. Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 179°. Unlöslich in Wasser. Regenerirt bei vorsichtiger Behandlung mit Mineralsäuren Phenacylzimmtsäureester (s. o.) (T., *A.* **306**, 162).

α-Phenacyl-β-Bromzimmtsäure $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_5.CBr:C(CO_2H).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Sowohl aus Benzalphenylcrotonlacton (s. o.) wie aus Phenacylzimmtsäure durch Bromiren in Eisessiglössung unter Kühlung (Thiele, Mayr, *A.* **306**, 173). — Weisse Krystallwarzen (aus Benzol). Schmilzt bei 137° (unter Gelbfärbung und Gasentwickelung), wird dann wieder fest und schmilzt nun bei etwa 200°. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Die mit Soda bereitete farblose Lösung wird durch Aetzalkali gelb gefärbt, entfärbt sich aber auf Zusatz von NH_4Cl, oder bei längerem Stehen von selbst, unter Bildung von Diphenylfurancarbonsäure; dieselbe Säure entsteht durch Erhitzen der Phenacylbromzimmtsäure unter HBr-Verlust. Geht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Phenacylzimmtsäure über.

α-Brombenzal-γ-Phenylcrotonlacton $C_{17}H_{11}O_2Br = \overset{\quad\quad\quad\quad\quad CO \quad\; O}{C_6H_5.CBr:\dot{C}.CH:\dot{C}.C_6H_5}$. *B.* Beim Eintropfen von Brom (1 ccm) in eine Lösung von Benzalphenylcrotonlacton (5 g) (s. o.) in Chloroform (50 ccm) unter Ausschluss von Feuchtigkeit (T., M., *A.* **306**, 172). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Am Lichte rothgelb werdend. Schmelzp.: 128,5°.

5) ***Isomere Phenacylzimmtsäure.*** *B.* Bildet sich neben Phenacylzimmtsäure (s. o.), wenn das α-Benzal-γ-Phenylcrotonlacton (s. o.) mit alkoholischer Kalilauge aufgespalten wird (Thiele, *A.* **306**, 163). — Weisse Nädelchen aus Benzol und Eisessig. Schmelzp.: 127°. Leichter löslich als die Phenacylzimmtsäure. Verhält sich gegen Soda und Alkali wie Phenacylzimmtsäure. Geht mit Acetanhydrid und wenig conc. Schwefelsäure in ein Benzalphenylcrotonlacton (s. u.) über.

Anhydrid $C_{17}H_{12}O_2$. *B.* Bildet sich aus der isomeren Phenacylzimmtsäure (s. o.), wenn die Lösung in Acetanhydrid mit wenig conc. Schwefelsäure versetzt wird (T., *A.* **306**,

164). — Grünlichgelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 163°. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol.

5. α-Benzal-β-Benzoylbuttersäure, Methophenacylzimmtsäure $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5.CH:C(CO_2H).CH(CH_3).CO.C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Phenacylzimmtsäuremethylester (S. 1017) mit CH_3J und 2 At.-Gew. Natrium in absolut-alkoholischer Lösung und nachheriges Verseifen des entstandenen Methylesters der Methophenacylzimmtsäure (THIELE, *A.* **306**, 168). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: unscharf 183—185° (schon bei 160—165° Gelbfärbung). In Lösungsmitteln schwerer löslich als Phenacylzimmtsäure, sehr wenig löslich in siedendem Benzol. Wird durch schwefelsäurehaltiges Acetanhydrid in Benzalphenylmethylcrotonlacton (s. u.) übergeführt. — Salze. Die Lösung in Soda ist farblos. Durch Aetzalkali wird sie, besonders in alkoholischer Lösung, gelb gefärbt. Chlorammonium entfärbt die gelben Lösungen. — $Na.C_{18}H_{15}O_3 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln.

Methylester $C_{19}H_{18}O_3 = C_{18}H_{15}O_3.CH_3$. Nädelchen oder rhombische Tafeln (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 90—91° (T., *A.* **306**, 170).

Anhydrid, α-Benzal-γ-Phenyl-β-Methylcrotonlacton $C_{18}H_{14}O_2$ = $\overset{\text{CO———O}}{C_6H_5.CH:C.C(CH_3):C.C_6H_5}$. *B.* Aus Methophenacylzimmtsäure beim Behandeln mit schwefelsäurehaltigem Acetanhydrid (T., *A.* **306**, 170). — Gelbe, stark lichtbrechende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—128,5°. Schwer löslich in Methyl- und Aethylalkohol. Geht beim Kochen mit Soda in 50%igem Alkohol in das Natriumsalz der Methophenacylzimmtsäure über.

L. *Säuren $C_nH_{2n-22}O_3$ (*S. 1720—1721*).

S. 1720, Z. 2 und 1 v. u. sind zu streichen.

2. *Säuren $C_{18}H_{14}O_3$ (*S. 1721*).

3) ***Phenyl-β-Oxynaphtylessigsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H).C_{10}H_6.OH$. *B.* Die Baryumsalze entstehen durch Kochen des Anhydrids (s. u.) mit Barytwasser (SIMONIS, *B.* **31**, 2822). — $Ba(C_{18}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln aus viel siedendem Wasser. — $Ba.C_{18}H_{12}O_3 + 3H_2O$. Prismen. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz. Giebt bei 125° 2 Mol. H_2O ab.

Anhydrid, Phenyl-β-Oxynaphtylessigsäurelacton $C_{18}H_{12}O_2$ = $\underset{\text{CO.O}}{C_6H_5.CH.C_{10}H_6}$. *B.* Aus 5 g Mandelsäure, 5 g β-Naphtol und 20 g 73%iger Schwefelsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **30**, 130). — *Darst.* Durch Erwärmen von 10 g Mandelsäurenitril mit 15 g β-Naphtol und 50 g 73%iger Schwefelsäure (S., *B.* **31**, 2822). — Prismen aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 184° (B., F.); 186° (S.). Schwer löslich in kaltem Benzol und heissem Alkohol, ziemlich in heissem Eisessig, leicht in heissem Benzol. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Phenyl-β-Oxynaphtylbromessigsäurelacton $C_{18}H_{11}O_2Br$ = $\underset{\text{CO.O}}{C_6H_5.CBr.C_{10}H_6}$. *B.* Durch langsames Eintropfen von Brom in siedende Benzollösung des Lactons (SIMONIS, *B.* **31**, 2823). — Grünlichgelbe, monokline Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 121°.

4) ***1-Phenyl-2-Methylolnaphtoësäure(3)*** oder ***1-Phenyl-3-Methylolnaphtoësäure(2)*** $C_6H_5.C_{10}H_5(CH_2.OH).CO_2H$. Anhydrid, Phenylnaphtophtalid $C_{18}H_{12}O_2 = C_6H_5.C_{10}H_5<^{CH_2}_{CO}>O$. *B.* Aus dem Anhydrid $C_{18}H_{10}O_3$ der 1-Phenylnaphtalindicarbonsäure(2,3) (Spl. zu Bd. II, S. 1910) in essigsaurer Lösung durch Reduction mit Zinkstaub (MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 100). — Krystallinisch. Schmelzp.: 135—137°. Unlöslich in Soda.

3. *Säuren $C_{19}H_{16}O_3$ (*S. 1721*).

2) ***2,3-Diphenylcyclopenten(2)-on(5)-Essigsäure(1)*** $C_6H_5.C.CH_2$ ‖ $>CO$ $C_6H_5.C.CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch kurze Erhitzung der α-Anhydrobenzillävulinsäure oder des Lactons der β-Säure (Spl. zu Bd. II, S. 1907) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (JAPP, MURRAY, *Soc.* **71**, 150). — Prismen. Schmelzp.: 126—127°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol.

Wird durch Natriumhypobromit zu Diphenylfumarsäure und Diphenylmaleïnsäure (Hptw. Bd. II, S. 1897, 1898) oxydirt. — $Ag.C_{19}H_{15}O_3$.

Oxim $C_{19}H_{17}O_3N = C_{19}H_{16}O_2(:NOH)$. Krystallwarzen. Schmelzp.: 183—184° (J., M., *Soc.* **71**, 151). — Das Kaliumsalz ist in kaltem Wasser unlöslich. — $Ag.C_{19}H_{16}O_3N$.

3) ***Dibenzallävulinsäure.*** *B.* Aus α-Angelicalacton und Benzaldehyd durch Condensation mittels methylalkoholischen Kalis (Thiele, Tischbein, Lossow. *A.* **319**, 190). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 175—176° (vorher erweichend). Löst sich in conc. Schwefelsäure mit rothgelber Farbe, die nach einiger Zeit in schönes Roth übergeht.

M. *Säuren $C_nH_{2n-24}O_3$ (*S. 1721—1725*).

I. *Säuren $C_{18}H_{12}O_3$ (*S. 1721—1722*).

1) ****o-α-Naphtoylbenzoësäure*** $C_{10}H_7.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1721*). *Darst.* In eine Lösung von 40 g Phtalsäureanhydrid und 80 g Naphtalin (S. 95) in 400 ccm CS_2 trägt man allmählich 150 g $AlCl_3$ ein und erhitzt 24 Stunden zum Sieden (Gabriel, Colman, *B.* **33**, 448, 719). — Die Kalischmelze liefert α-Naphtoësäure (S. 864) (bezw. Naphtalin) und Benzoësäure.

S. 1721, Z. 29 v. u. streiche die Worte: „Das Chlorid dieser Säure".

Oximanhydrid $C_{18}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_{10}H_7.C - C_6H_4 \\ N.O.CO \end{matrix}$. Nadeln. Schmelzp.: 175—176° (Gräbe, *B.* **29**, 827). Geht beim Erhitzen in α-Naphtylphtalimid (S. 1054) über.

S. 1721, Z. 17 v. u. statt: „Körper $C_{14}H_{10}O$" lies: „Körper $C_{17}H_{12}O$".

Ia. o-β-Naphtacetylbenzoësäure $C_{19}H_{14}O_3 = C_{10}H_7.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$.

Anhydrid, β-Naphtylmethylenphtalid $C_{19}H_{12}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C:CH.C_{10}H_7 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen (1 Stunde) von 3 g getrockneter β-Naphtylessigsäure (S. 868) mit 3 g Phtalsäureanhydrid und 0,1 g Natriumacetat auf 225° (Blank, *B.* **29**, 2375). — Goldgelbe Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 170—171°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

2. *Säuren $C_{20}H_{16}O_3$ (*S. 1722—1724*).

2) ****Triphenylcarbinol-o-Carbonsäure*** $HO.C(C_6H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1722—1723*).

***Anhydrid, Diphenylphtalid, Phtalophenon** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ CO \end{matrix}>O$ (*S. 1722*). *B.* Siehe die Säure (Hptw. Bd. II, S. 1722). Bei der Destillation von 2,3-Dibenzoylbenzoësäure (Gräbe, Leonhardt, *A.* **290**, 234).

***Tetramethyldiaminodiphenylphtalid, Dimethylanilinphtaleïn** $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right.$ (*S. 1722—1723*). *B.* Man erwärmt ein Gemisch äquimolekularer Mengen Dimethylanilin (S. 148) und Dimethylaminobenzoylbenzoësäure (S. 1000) mit dem Dreifachen seines Gewichtes an Acetanhydrid etwa 1/4 Stunde im Wasserbade, giesst in verdünnte Salzsäure, kocht damit auf und macht dann durch NH_3 stark alkalisch; das zunächst als farbloses Oel ausfallende Dimethylanilinphtaleïn erstarrt alsbald (Haller, Guyot, *Bl.* [3] **25**, 316).

Tetraäthyldiaminotriphenylcarbinol-o-Carbonsäureäthylester $C_{30}H_{38}O_3N_2 = C_2H_5.O.CO.C_6H_4.C(OH)[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch folgeweise Condensation von o-phtalaldehydsaurem Natrium (S. 949) mit Diäthylanilin (S. 153), Kochen des Condensationsproductes mit Salzsäure und Alkohol und Oxydation (Gillard, Monnet et Cartier, D.R.P. 98863; *Frdl.* **V**, 214). — Dunkelblaues, bronceglänzendes Pulver.

Diäthylanilinphtaleïn $C_{28}H_{32}O_2N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right.$. *B.* Aus 4'-Diäthylaminobenzophenoncarbonsäure(2) (S. 1000) und Diäthylanilin (S. 153) bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid oder Chlorphosphor (H., G., *C. r.* **126**, 1251). — Blätter oder Nadeln. Schmelzp.: 128°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich in Chloroform und Benzin.

o-Acetylamino-p-Dimethylanilinphtaleïn $C_{26}H_{27}O_3N_3$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.C.C_6H_3(NH.C_2H_3O)^2[N(CH_3)_2]^4$
$C_6H_4<\ >O$ / CO. *B.* Durch Condensation von 4′-Dimethylaminobenzophenoncsrbonsäure(2) (S. 1000) mit m-Acetylaminodimethylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 574, Z. 20 v. u.) (H., G., *C. r.* **132**, 749). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 209°. Leichter löslich in Alkohol als die m-Verbindung.

m-Amino-p-Dimethylanilinphtaleïn $C_{24}H_{25}O_2N_3$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.C.C_6H_3(NH_2)^3[N(CH_3)_2]^4$
$C_6H_4<\ >O$ / CO. *B.* Durch Reduction des entsprechenden Nitroproductes (s. u.) mit Zinnchlorür und HCl (H., G., *C. r.* **132**, 748). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 179°.

m-Acetylamino-p-Dimethylanilinphtaleïn $C_{26}H_{27}O_3N_3$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.C.C_6H_3(NH.C_2H_3.O)^{(3)}[N(CH_3)_2]^4$
$C_6H_4<\ >O$ / CO. *B.* Durch Acetylirung des m-Aminodimethylanilinphtaleïns (s. o.) (H., G., *C. r.* **132**, 748). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 157°.

Bis-o-acetylamino-p-Diäthylanilinphtaleïn $C_{32}H_{38}O_4N_4$ =
$C_6H_4<$ $C[C_6H_3.N(C_2H_5)_2.NH.CO.CH_3]_2$ $>O$ / CO. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid (S. 1048), m-Aminodiäthylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 571) und Essigsäureanhydrid bei 140—150° (Höchster Farbw., D.R.P. 49850; *Frdl.* **II**, 110). — Prismen. Schmelzp.: 248°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Färbt sich an der Luft röthlich. Giebt beim Erhitzen mit conc. Säuren Flaveosin, einen goldgelben Farbstoff von der Constitution: $C_6H_4<$ C $C_6H_3.N(C_2H_5)_2$ / CO.O $C_6H_3.N(C_2H_5)_2$ $>NH$ (?).

m-Nitro-p-Dimethylanilinphtaleïn $C_{24}H_{23}O_4N_3$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.C.C_6H_3(NO_2)^{(3)}[N(CH_3)_2]^{(4)}$
$C_6H_4<\ >O$ / CO. *B.* Aequimolekulare Mengen Dimethylanilin (S. 148) und 3′-Nitro-4′-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) (S. 1002) werden mit 4 Vol. Essigsäureanhydrid erhitzt (H., G., *C. r.* **132**, 748). — Orangefarbige Prismen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether.

***Phtalgrün** (*S. 1723*). Zusammensetzung des Chlorhydrats: $C_{32}H_{34}ON_3Cl$ = $[(CH_3)_2N.C_6H_4.CO]^2C_6H_4.C^1Cl[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (H., G., *C. r.* **125**, 228, 1153). — *Darst.* Durch Einwirkung von Phtalsäure-α-Tetrachlorid (Hptw. Bd. II, S. 1559, Z. 1 v. o. und Spl. Bd. II, S. 926) auf Dimethylanilin (S. 148) bei Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstofflösung (H., G., *C. r.* **125**, 221). — Die Salze sind schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol. Die wässerigen Lösungen zeigen eine malachitgrüne, etwas bläuliche Farbe, welche bei Zusatz von Mineralsäuren in orangegelb umschlägt. Hierbei entstehen mehrsäurige, gut krystallisirende Salze, welche aber durch Wasser dissociirt werden. — $C_{32}H_{34}ON_3Cl + H_2O$. Feine Nadeln. Hygroskopisch. — $(C_{32}H_{34}ON_3Cl + 3HCl)_2.3PtCl_4$. Rothe Blättchen. — $C_{32}H_{34}ON_3.NO_3$. Goldgelbe Blättchen.

***Leukophtalgrün** (*S. 1723*). Zusammensetzung: $C_{32}H_{35}ON_3$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (H., G., *C. r.* **125**, 221, 1153).

Dithiodiphenylphtalid $C_{20}H_{14}S_2$ = $C_6H_4.C(C_6H_5)_2$ / CS S. *B.* Gleiche Theile Diphenylphtalid (S. 1019) und P_2S_5 werden auf 130° erhitzt (R. Meyer, Szanecki, *B.* **33**, 2579). — Rothe, prismatische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 161—162°. Leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Durch Kochen mit alkoholischem Alkali wird Diphenylphtalid regenerirt.

3. *Säuren $C_{21}H_{18}O_3$ (*S. 1724*).

1) ****Diphenyl-p-tolylcarbinol-o-Carbonsäure*** $CH_3.C_6H_4.C(OH)(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1724*). ***Phenyltolylphtalid** $C_{21}H_{16}O_2$ = $C_6H_4<$ $C(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)$ $>O$ / CO (*S. 1724*). *B.* Durch Condensation von Toluol mit Benzoylbenzoësäurechlorid (S. 999) oder von Benzol mit p-Toluyl-o-Benzoylchlorid (S. 1005) in Gegenwart von $AlCl_3$ (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 977).

Beim Erwärmen von Toluylbenzoëacetanhydrid (S. 1005) mit Benzol und $AlCl_3$ (LIMPRICHT, *A.* **299**, 309). — Durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 106°.

4. *Säuren $C_{22}H_{20}O_3$ (*S. 1725*).

1) ****Di-p-tolyl-Phenylcarbinol-o-Carbonsäure, 4',4''-Dimethyltriphenylcarbinolcarbonsäure(2)***** $(CH_3.C_6H_4)_2C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1725*). *B.* Beim Lösen von Ditolylphtalid (s. u.) in warmer, alkoholischer Kalilauge (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 970). Sehr unbeständige Säure, welche leicht in das Ditolylphtalid zurückgeht. Schon beim Kochen der Alkalisalze in wässeriger Lösung entsteht das Ditolylphtalid.

***Anhydrid, Ditolylphtalid** $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_4{<}{}^{C(C_7H_7)_2}_{CO}{>}O$ (*S. 1725*). *B.* Aus p-Toluyl-o-Benzoylchlorid (S. 1005) durch Einwirkung auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, *A.* **299**, 307; G., *Bl.* [3] **17**, 969). — *Darst.* Ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Phtalylchlorid (S. 1048) und Toluol wird mit dem mehrfachen Volumen CS_2 verdünnt und nach und nach etwa $^3/_4$ vom Gewichte des Phtalylchlorids an $AlCl_3$ eingetragen (nahezu theoretische Ausbeute) (L., *A.* **299**, 286). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 118° (G.). Einwirkung von PCl_5: G., *Bl.* [3] **17**, 976. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das Kaliumsalz der Oxysäure (s. o.), beim Kochen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub entsteht Phenylditolylmethan-o-Carbonsäure (S. 879). Oxydation liefert Triphenylcarbinoltricarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2067) (L.).

Dinitroditolylphtalid $C_{22}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4{<}{}^{C[C_6H_3(NO_2)CH_3]_2}_{CO}{>}O$. *B.* Unter Kühlung werden 10 g gepulvertes Ditolylphtalid (s. o.) in Salpetersäure (D: 1,52) eingetragen (LIMPRICHT, *A.* **299**, 292). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol und Aether. Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol.

Oktonitroditolylphtalid $C_{22}H_{10}O_{18}N_8 = C_6H_4{<}{}^{C[C_6(NO_2)_4.CH_3]_2}_{CO}{>}O$. Nadeln. Schmelzpunkt: 289°. Löslich in warmem Nitrobenzol und Aceton, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol (L., *A.* **299**, 293).

Diaminoditolylphtalid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4{<}{}^{C[C_6H_3(NH_2)CH_3]_2}_{CO}{>}O$. *B.* Bei Reduction der Dinitroverbindung (s. o.) mit der berechneten Menge Zinnchlorür unter Zusatz von HCl in alkoholischer Lösung durch mehrstündiges Digeriren (L., *A.* **299**, 294). — Prismen. Schmelzp.: 192°. Fast unlöslich in Benzol und Aether. — $C_{22}H_{20}O_2N_2.2HCl$. Schmelzp.: 280°. — $C_{22}H_{20}O_2N_2.H_2SO_4$.

S. 1725, Z. 9 v. o. statt: „γ-Triphenyl-γ-Oxybuttersäure" lies: „α,α,γ-Triphenyl-γ-Oxybuttersäure".

5. *Säuren $C_{23}H_{22}O_3$ (*S. 1725*).

S. 1725, Z. 18 v. u. statt: „Amarsäureamid" lies: „Amarsäureanhydrid".

2) ***Phenyltolylxylylcarbinol-o-Carbonsäure, 4',3'',4''-Trimethyltriphenylcarbinolcarbonsäure(2)*** $[(CH_3)_2C_6H_3](CH_3.C_6H_4).C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Anhydrid, **o-Xylyltolylphtalid** $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_4{<}{}^{C(C_7H_7)(C_8H_9)}_{CO}{>}O$. *B.* Aus o-Xylolphtaloylsäurechlorid (S. 1009) und Toluol bezw. p-Toluyl-o-Benzoylchlorid (S. 1005) und o-Xylol (S. 18) bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (LIMPRICHT, MARTENS, *A.* **312**, 101). — Wasserklare Prismen (aus CS_2). Monoklin. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

N. *Säuren $C_nH_{2n-26}O_3$ (*S. 1726—1727*).

Vor 1. Chrysoketoncarbonsäure $C_{18}H_{10}O_3 = \begin{matrix} C_{10}H_5.CO_2H \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}{>}CO$ oder $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_6H_3.CO_2H \end{matrix}{>}CO$. *B.*

Neben einer Amidsäure $C_{18}H_{13}O_3N$ (Schmelzp.: 260°) durch Einwirkung von HCl in

Eisessig auf Chrysochinonoxim (Spl. zu Bd. III, S. 462) bei 130—140° (GRÄBE, HÖNIGSBERGER, *A.* 311, 275). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 283°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Die Salze sind orangegelb gefärbt. Liefert bei der Destillation mit Kalk Chrysoketon (Hptw. Bd. III, S. 257).

S. 1726, Z. 3 v. o. statt: „$C_{20}H_{14}O_4$" lies: „$C_{20}H_{14}O_3$".

2. *Säuren $C_{22}H_{18}O_3$ (*S. 1726—1727*).

1) ****1,3,3-Triphenylbuten(1)-ol(1)-säure(4)*** $C_6H_5.C(OH):CH.C(C_6H_5)_2.CO_2H$ (*S. 1726*). ***Anhydrid, Triphenylcrotonlacton** $C_{22}H_{16}O_2 = C_6H_5.C:CH.C(C_6H_5)_2.CO$ (Ring durch O geschlossen) (*S. 1726*). *B.* Man behandelt α,α-Diphenyl-β-Benzoylpropionsäure (s. u.) mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (S. 183) bei 100° (KLOBB, *C. r.* **130**, 1254; *Bl.* [3] **23**, 522).

2) ***α,α-*Diphenyl-β-Benzoylpropionsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.C(C_6H_5)_2.CO_2H$ (*S. 1726 bis 1727*). Beim Erhitzen mit Phenylisocyanat entsteht Triphenylcrotonlacton (s. o.), mit Anilin Tetraphenylpyrrolon (Spl. zu Bd. IV, S. 475) (KLOBB, *C. r.* **130**, 1254).

S. 1727, Z. 23 v. o. hinter: „Nadeln aus Alkohol" füge hinzu: „Schmelzp.: 194—196°".

O. *Säuren $C_nH_{2n-28}O_3$ (*S. 1728—1729*).

1. *Säuren $C_{23}H_{18}O_3$ (*S. 1728—1729*).

2) ***α-Desylzimmtsäure*** $(C_6H_5.CO)(C_6H_5)CH.C(:CH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus 1,2-Diphenyl-3-Benzalbuten(1)-olid(1,4) (s. u.) in alkoholischer Lösung durch überschüssiges, methylalkoholisches Kali (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 167). — Weisses Pulver (aus Benzol). Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in Aether und Aceton, schwerer in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in CS_2. Reducirt nicht ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. Ueberschüssiges, methylalkoholisches Kali bewirkt in der alkoholischen Lösung tiefe Gelbfärbung (Hydroxylform der Säure?), die durch Wasser verschwindet.

Methylester $C_{24}H_{20}O_3 = C_{22}H_{17}O.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Desylzimmtsäure und CH_3J in der Kälte (TH., STR., *A.* **319**, 168). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113,5°. Alkoholisches Kali färbt die alkoholische Lösung tief orangegelb; durch Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung.

Anhydrid, 1,2-Diphenyl-3-Benzalbuten(1)-olid(1,4), Benzaldiphenylcrotonlacton $C_{23}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.O \\ \| \quad >CO \\ C_6H_5.C.C:CH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Condensation von Benzaldehyd mit labilem β,γ-Diphenylcrotonlacton (S. 1008) bei Gegenwart von Anilin; oder aus stabilem Diphenylcrotonlacton (S. 1007) und Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin (TH., STR., *A.* **319**, 166). — Grünstichig gelbe Nädelchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 141—142°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe. Reducirt sofort ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. Wird durch methylalkoholisches Kali zu Desylzimmtsäure aufgespalten.

Essigsäureadditionsproduct des Anhydrids, Acetylderivat der Oxylactonform $C_{25}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C(O.CO.CH_3).O \\ | \qquad\qquad >CO \\ C_6H_5.CH \qquad C:CH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Desylzimmtsäure und Acetanhydrid bei Gegenwart geringer Mengen H_2SO_4 (TH., STR., *A.* **319**, 169). — Farblose, irisirende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—128,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Alkohol und CS_2. Methylalkoholisches Kali regenerirt Desylzimmtsäure.

P. *Säuren $C_nH_{2n-30}O_3$ (*S. 1729—1730*).

1a. Säuren $C_{24}H_{18}O_3$.

1) ***α,β-Dibenzal-β-Benzoylpropionsäure*** $C_6H_5.CO.C(:CH.C_6H_5).C(:CH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Condensation von α-Phenacylzimmtsäuremethylester (S. 1017) und Benzaldehyd in kalter alkoholischer Lösung mit methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, *A.* **306**, 166). — Krystallkrusten oder Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 171°. Acetanhydrid und

H_2SO_4 liefern eine rothgelbe Verbindung, $KMnO_4$ oxydirt zu Benzoësäure. — $Ag.C_{24}H_{17}O_3$. Gelblicher, feinflockiger Niederschlag.

2) ***1,2,5-Triphenylhexadiën(1,4)-on(3)-säure(6), Benzalcornicularsäure*** $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. Methylester $C_{25}H_{20}O_3 = C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO.CH:C(C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Durch Condensation von Cornicularsäuremethylester (S. 1016) und Benzaldehyd mittels Pyridins (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 223). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139°.

Q. *Säuren $C_nH_{2n-34}O_3$ bis $C_nH_{2n-50}O_3$ (*S. 1730*).

Vor 1. Säure $C_{26}H_{18}O_3 = \begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(OH).C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation der Säure $C_{26}H_{18}O_2$ (aus Tetraphenylenpinakolin und alkoholischem Kali, vgl. S. 880) in alkalischer Lösung (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2155). — Schmilzt bei 177—179° unter schwacher Gasentwickelung.

Anhydrid $C_{26}H_{16}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>C.O.CO$ (mit $C_6H_4.C_6H_4$ verbunden). Schmelzp.: gegen 213—219° (K., L.).

1. *Oxylepidensäure, Benzoyltriphenylpropionsäure $C_{28}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2C(CO_2H).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$ (*S. 1730*) *s. Hptw. Bd. III, S. 310.*

Anhydrid, Tetraphenylcrotolacton $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C-\!\!-C.C_6H_5\\ CO.O.C.C_6H_5\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 312.*

Benzoyltriphenylpropionsäuremethylamid *s. Hptw. Bd. III, S. 312.*

XXV. *Säuren mit vier Atomen Sauerstoff (*S. 1730—1916*).

A. *Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ (*S. 1730—1731*).

1. *Dioxyhexahydrobenzoësäuren $C_7H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_9.CO_2H$ (*S. 1730—1731*).

2) ***3,5-Dioxyhexahydrobenzoësäure(1).*** Dimethyläthersäure $C_9H_{16}O_4 = (CH_3.O)_2C_6H_9.CO_2H$. *B.* Aus 3,5-Dimethoxybenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1747, Z. 18 v. o.) durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol (EINHORN, D.R.P. 81443; *Frdl.* **IV**, 1316). — Oel. Leicht löslich in Aether. — Calciumsalz. Nadeln. Fällt aus der ammoniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von $CaCl_2$ aus.

2. Dioxydihydrocyclogeraniumsäure $C_{10}H_{18}O_4$ *s. Spl. Bd I, S. 313.*

B. *Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ (*S. 1731—1732*).

1. *Säuren $C_8H_{12}O_4$ (*S. 1731*).

1) ****Transhexahydrophtalsäure, fumaroïde Hexahydrophtalsäure*** $C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (*S. 1731*). a) *Racemische Modification. (*Die im Hptw. Bd. II, S. 1731, Z. 7 v. o. aufgeführte Säure*). *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen auf 150° von 2 g Δ^2-Tetrahydroorthophtalsäure (S. 1025) mit 25 ccm Eisessig-HJ und Behandeln des Productes mit Natriumamalgam (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 505). Als Nebenproduct bei der Reduction von Diäthylbenzylamin-o-Carbonsäure (S. 824) mittels metallischen Natriums in siedender, amylalkoholischer Lösung (EINHORN, *A.* **300**, 171, 174). Aus der Methylolcyclohexancarbonsäure (S. 881) durch Oxydation mittels Permanganatlösung in der Wärme (E.). — Schmelzp.: 221° (C., S.). Fast unlöslich in Wasser. Lässt sich mittels Chinins in die activen Componenten spalten (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3048). — Die neutralen Alkalisalze sind sehr leicht löslich und wenig krystallisationsfähig. Die sauren Salze krystallisiren, sind aber nicht von constanter Zusammensetzung erhältlich.

b) d-Modification. *B.* Das neutrale Chininsalz der d-Säure scheidet sich ab, wenn man zur alkoholischen Lösung der racemischen Säure Chinin fügt (W., C., *B.* **32**, 3048). — Krystallinisches Pulver aus Wasser. Schmelzp.: 179—183°. Leichter löslich

als die racemische Verbindung. $[\alpha]_D$: $+18,2^0$ in Aceton (p = 5,17). — Die Alkalisalze zeigen das gleiche Verhalten, wie diejenigen der racemischen Säure. Das saure Kaliumsalz scheidet sich in Nadeln von wechselnder Zusammensetzung ab. — Chininsalz $C_{48}H_{60}O_8N_4$. Krystalle aus Alkohol, die sich zwischen 195—207° verflüssigen.

c) l-Modification. *B.* Das saure Chininsalz der Säure bleibt bei der Spaltung der racemischen Säure mit Chinin in der alkoholischen Mutterlauge (W., C., *B.* **32**, 3048). — Krystallinisches Pulver aus Wasser. Schmelzp.: 179—183°. $[\alpha]_D$: $-18,5^0$ in Aceton (p = 7,49). — Saures Chininsalz $C_{28}H_{36}O_6N_2$. Krystalle aus Alkohol.

Monomethylester der Transhexahydrophtalsäuren $C_9H_{14}O_4$ = $HO.OC.C_6H_{10}.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Kochen der Anhydride (s. u. und Hptw. Bd. II, S. 1731) mit Methylalkohol (W., C., *B.* **32**, 3052).

Racemischer Ester. Sternartig gruppirte Krystalle aus Benzol und Ligroïn. Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser.

Ester der d- und l-Säure. Nadeln. Schmelzp.: 39°. $[\alpha]_D$: $+26,5^0$ bezw. $-24,8^0$ in Aceton (p = 11).

Dimethylester der optisch-activen Transhexahydrophtalsäuren $C_{10}H_{16}O_4$ = $C_6H_{10}(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen der Säuren mit $3^1/_2$ %iger methylalkoholischer Salzsäure (W., C., *B.* **32**, 3052; vgl. S. 3502). — d-Ester. Fast geruchloses Oel. $[\alpha]_D$: $+28,7^0$. — l-Ester. Ziemlich stark riechendes Oel. $[\alpha]_D$: $-29,6^0$.

Anhydride der optisch-activen Transhexahydrophtalsäuren $C_8H_{10}O_3$ = $C_6H_{10}<{CO \atop CO}>O$. *B.* Durch Erwärmen der activen Säuren mit 4 Thln. Acetylchlorid (W., C., *B.* **32**, 3051). — Sechsseitige, parallel den Kanten gestreifte und verzwillingte Tafeln aus Essigester. Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Aether. $[\alpha]_D$ des d-Anhydrids: $-76,7^0$, des l-Anhydrids: $+75,8^0$ in Aceton (p = 10).

Monoamid der racemischen Transhexahydrophtalsäure $C_8H_{13}O_3N$ = $HO.OC.C_6H_{10}.CO.NH_2$. *B.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die conc. Acetonlösung des Säureanhydrids (Hptw. Bd. II, S. 1731) (W., C., *B.* **32**, 3053). — Körnige Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 196°. Sehr wenig löslich.

2) ****Cishexahydrophtalsäure, maleïnoïde Hexahydrophtalsäure*** $C_6H_{10}(CO.OH)_2$ (*S. 1731*). Liess sich nicht in optisch-active Componenten spalten (Werner, Conrad, *B.* **32**, 3054). — Saures Kaliumsalz $C_8H_{11}O_4K + 3H_2O$. Nädelchen. — Chininsalz $C_{28}H_{36}O_6N_2$. Flache, runde Krystallaggregate. — Coniinsalz $C_{16}H_{29}O_4N$. Krystalle aus Essigester.

3) *Der Artikel des Hptw. Bd. II, S. 1731, Z. 8—1 v. u. ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. I, S. 721—722 und Spl. Bd. I, S. 336.*

4) ***Hexahydroterephtalsäure*** *s. Hptw. Bd. II, S. 1834 und Spl. dazu.*

2. *Säuren $C_9H_{14}O_4$ (*S. 1732*).

1) ****α-Tanacetogendicarbonsäure*** (*S. 1732, Z. 1 v. o.*). Constitution:

$$\begin{matrix} H_2C.CH.CH(CH_3)_2 \\ HO_2C.HC.CH.CO_2H \end{matrix}$$

(vgl. Fromm, Lischke, *B.* **33**, 1193). {*B.* .... (Semmler, ...}; vgl. auch D.R.P. 69426; *Frdl.* **III**, 887). Durch Oxydation von Sabinol (Spl. zu Bd. III, S. 511) mit kalter, 5%iger, neutraler $KMnO_4$-Lösung (Fr., *B.* **31**, 2030; Fr., L., *B.* **33**, 1193). — Geht beim Erhitzen auf 200—240° unter Entwickelung von CO_2 in ein Gemisch von γ,δ-Isoctensäure und Isoctolacton über. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Isopropylbernsteinsäure.

2) ***β-Tanacetogendicarbonsäure*** *s. Spl. Bd. I, S. 340.*

3) ***Methylhexamethylendicarbonsäure***
$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2 \end{matrix}$$
s. Hauptwerk Bd I, S. 722—723.

3. Säure $C_{10}H_{16}O_4$.

B. Bei der Oxydation von α-Dibromcampher mit rauchender Salpetersäure entsteht eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, die mit Chloroform extrahirt wird, wahrscheinlich ein Lacton ist und mit Kalilauge diese Säure liefert (Lapworth, Chapman, *Soc.* **77**, 314). — Durchsichtige Prismen aus Aether. Schmelzp.: 177°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Wasser, leicht in heissem Aceton. Giebt mit starken Säuren oder bei der Destillation 1,2,3-Trimethylbenzoësäure(4) (S. 843).

C. *Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$ (*S. 1732–1733*).

Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. I, S. 732.

1. *Säuren $C_8H_{10}O_4$ (*S. 1732–1733*).

1) ***Tetrahydroorthophtalsäure*** $C_6H_8(CO_2H)_2^{1,2}$ (*S. 1732–1733*). b) *Δ^2-Säure (*S. 1732*) $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CO_2H \\ CH_2.CH:C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von 2 g Δ^2-Tetrahydrophtal-n-Butylamidsäure (s. u.) mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) auf 125° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 504). — Schmelzp.: 217° (bei raschem Erhitzen) (C., S.). K = 0,0076. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193.

Δ^2-Tetrahydrophtal-n-Butylamidsäure $C_{12}H_{19}O_3N = C_6H_8<^{CO.NH.C_4H_9}_{CO_2H}$. *B.* Durch Erwärmen des Oxims der Sedanonsäure (S. 884) mit conc. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (C., S., *B.* **30**, 503). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Petroleumäther. Wird durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure in Butylaminsulfat und Δ^2-Tetrahydrophtalsäure zerlegt.

3) ***Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure*** *s. Hptw. Bd. II, S. 1833 und Spl. Bd. II, S. 1064.*

4) ***Methylhydroresorcylsäure*** $\begin{matrix} CO_2H.CH.CO.CH \\ CH_3.CH.CH_2.C.OH \end{matrix}$ *s. Spl. Bd. I, S. 350.*

2. Säuren $C_9H_{12}O_4$.

1) ***1-Methylcyclohexendicarbonsäure(2,5), Tetrahydromethylterephtalsäure*** $CH_3.C_6H_7(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von 18 g Methylterephtalsäure (S. 1067 bis 1068), gelöst in Soda, mit 2 kg Natriumamalgam von 3% unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 178). — Amorph. Schmelzp.: 240—245°. Leicht löslich in heissem Wasser.

Dimethylester $C_{11}H_{16}O_4 = C_9H_{10}O_4(CH_3)_2$. Oel. Kp_{20}: 165—170° (B., P.).

2) ***α-Tetrahydrouvitinsäure***(Δ^3?) $(CH_3)^1C_6H_7(CO_2H)_2^{(3,5)}$. *B.* Findet sich im Schmelzflusse der Methyldihydrotrimesinsäure (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 147). — Tafeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, und heissem Wasser.

3) ***β-Tetrahydrouvitinsäure*** $(CH_3)^1C_6H_7(CO_2H)_2^{3,5}$. *B.* Entsteht neben anderen Säuren beim Erhitzen von Methyldihydrotrimesinsäure auf 260° (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 147). — Nadeln (aus heissem Wasser). Prismen (aus verdünntem Methylalkohol). Schmelzpunkt: 168—169°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, weniger leicht in Aether.

4) ***γ-Tetrahydrouvitinsäure*** $(CH_3)^1C_6H_7(CO_2H)_2^{(3,5)}$. *B.* Findet sich im Schmelzflusse der Methyldihydrotrimesinsäure (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 147). — Syrupöse Masse, Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder Ferricyankalium Spuren von Uvitinsäure (S. 1068) und giebt beim Kochen mit 20%iger Natronlauge neben anderen Producten α-Tetrahydrouvitinsäure (Schmelzp.: 179—180°) (s. o.). — $Ca.C_9H_{10}O_4 + H_2O$. Amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

5) ***Δ^3-Tetrahydrouvitinsäure*** $CH_3.CH<\begin{matrix} CH_2.CH.CO_2H \\ \quad >CH \\ CH_2.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Dihydrouvitinsäure (S. 1037), Uvitinsäure (S. 1068) und drei isomeren Tetrahydrouvitinsäuren (s. o.) beim Schmelzen der Methyldihydrotrimesinsäure und ist wahrscheinlich identisch mit der aus $\Delta^{2,4}$-Dihydrouvitinsäure durch Natriumamalgam entstehenden Säure (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 146). — Sternförmige Krystalle oder spitze Täfelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 223—224°. Sublimirt gegen 250° in langen Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether und kaltem Wasser.

6) ***Cis-Norcarandicarbonsäure(1,2)***: $\begin{matrix} CH.CO_2H \\ HC \quad C.CO_2H \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen des Diäthylesters mit alkoholischem Kali, neben anderen Producten (BRAREN, BUCHNER, *B.* **33**, 3455). — Rhombenähnliche Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und CS_2.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_4 = C_7H_{10}(CO.O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch 16—24-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Δ^1-Tetrahydrobenzoësäureester und Diazoessigester auf 110—120° (BR., BU., *B.* **33**, 3455). — Gelbliches Oel. Kp_{18}: 159—160°.

Anhydrid $C_9H_{10}O_3 = C_7H_{10}(CO)_2O$. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Kochen der Säure mit Acetylchlorid (BR., BU., *B.* **33**, 3456). — Blättchen aus CS_2. Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

7) ***Dimethylhydroresorcylsäure*** $\begin{matrix} CO_2H.CH.CO.CH \\ (CH_3)_2C\ \ CH_2 - C.OH \end{matrix}$ *s. Spl. Bd. I, S. 350, Nr.* ***6***, *3*,

3. Zweibasische **Säure** $C_{10}H_{14}O_4$. *V.* Im Harn nach Verfütterung von Citral a (nicht Citral b) oder von Geraniol (HILDEBRANDT, *A. Pth.* **45**, 121). — Krystalle. Schmelzp.: 187°. Optisch inactiv. Addirt 4 Atome Brom.

Tetrabromid $C_{10}H_{14}O_4Br_4$. *B.* Aus der Säure $C_{10}H_{14}O_4$ und Brom in Eisessig (H., *A. Pth.* **45**, 123). — Schmelzp.: 90°.

Lichesterinsäure $C_{19}H_{32}O_4$ *s. Hptw. Bd. I, S. 625 und Spl. Bd. I, S. 263.*

D. *Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ (*S. 1733—1770*).

2. *Säuren $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1735—1748*).

1) ****2,3-Dioxybenzoësäure(1), Brenzkatechin-o-Carbonsäure*** $(HO_2)^{2,3}C_6H_3(CO_2H)^1$ (*S. 1735*). **3-Methyläthersäure, Guajakolcarbonsäure** $C_8H_8O_4 = (HO)^2(CH_3.O)^3C_6H_3(CO_2H)^1$. *B.* Aus Guajakolalkalisalz durch Einwirkung von CO_2 und Erhitzen (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 51381; *Frdl.* **II**, 132). — Krystallisirt mit $1H_2O$. Schmelzp.: 152° (FRITSCH, *A.* **301**, 354). Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Spaltet sich beim Erhitzen in CO_2 und Guajakol. Wirkt stark antiseptisch.

Methylester $C_9H_{10}O_4 = (HO)(CH_3.O)C_6H_3.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Esterificirung der Guajakolcarbonsäure in methylalkoholischer Lösung (FR., *A.* **301**, 355). — Nadeln. Schmelzp.: 63° (FR.); 73° (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 61).

2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Methylesters der 3-Methyläthersäure durch Erhitzen mit CH_3J auf 140° (FR., *A.* **301**, 356). — Tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 47°. Kp_{50}: 184—185°. Liefert durch Condensation mit Chloral Dimethoxytrichlormethylphtalid (Spl. zu Bd. II, S. 1930).

x-Nitroguajakolcarbonsäuremethylester $C_9H_9O_6N = (HO)^2(CH_3.O)^3C_6H_2(NO_2)(CO_2.CH_3)^1$. *B.* Beim Nitriren des Guajakolcarbonsäuremethylesters (s. o.) in Eisessiglösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 61). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 135°.

x-Aminoguajakolcarbonsäuremethylester $C_9H_{11}O_4N = (HO)^2(CH_3.O)^3C_6H_2(NH_2)(CO_2.CH_3)^1$. Nadeln (aus Aether und Benzol). Schmelzp.: 130° (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 61). Färbt sich in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ braungelb.

2) ****2,4-Dioxybenzoësäure(1), β-Resorcylsäure*** $(HO)_2^{2,4}C_6H_3(CO_2H)^1$ (*S. 1735 bis 1737*). Schmelzp. (wasserfrei): 213°, (rasch erhitzt) (B., K.). Beim Erhitzen mit KOH und CH_3J + Holzgeist entsteht die 4-Methyläthersäure (s. u.) und die Methyläthersäure einer im Kern methylirten β-Resorcylsäure (s. S. 1033, Nr. 26). Beim Kochen des Kaliumsalzes mit C_2H_5J + Alkohol entstehen eine bei 54° schmelzende Verbindung, Resorcindiäthyläther (?) und Aethyläther-β-Resorcylsäure (s. u.) (GREGOR, *M.* **16**, 882). Liefert mit Acetaldehyd in Gegenwart von conc. Salzsäure eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_8$, die in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester löslich, in Wasser sehr wenig löslich, jedoch ausserordentlich hygroskopisch ist und sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen (KAHL, *B.* **31**, 150). Verwendung für Azofarbstoffe: KINZLBERGER & Co., D.R.P. 81501; *Frdl.* **IV**, 786.

*2-Methyläthersäure $C_8H_8O_4$ (*S. 1736*). Zur Constitution vgl.: GREGOR, *M.* **16**, 891.

*4-Methyläthersäure $C_8H_8O_4$ (*S. 1736*). Zur Constitution vgl.: GR., *M.* **16**, 891. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. β-Resorcylsäure, gelöst in Holzgeist, mit 2 Mol.-Gew. KOH und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. CH_3J (KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2309).

4-Aethyläthersäure $C_9H_{10}O_4$. Zur Constitution vgl.: GREGOR, *M.* **16**, 891; PERKIN, *Soc.* 67, 996. *B.* Beim Eintragen von 1,5 Thln. $KMnO_4$-Lösung in die Lösung von 1 Thl. Resacetophenonmonoäthyläther in verdünnter Natronlauge (KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2307). Man trägt allmählich 250 g C_2H_5J in die auf 100° erwärmte Lösung von 40 g β-Resorcylsäure und 90 g KOH in Alkohol ein, versetzt nach 3—4 Stunden nochmals mit 90 g KOH und 250 g C_2H_5J und kocht bis zur neutralen Reaction (GR., *M.* **16**, 882; vgl. K., T.; P., *Soc.* 67, 995). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 154°. Wird durch $FeCl_3$ rosenroth gefärbt. Beim Stehen geht die Farbe in violett über. Bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid entsteht Isoeuxanthondiäthyläther. — $Na.C_9H_9O_4 + H_2O$. Schuppen

(Gr.). — K.Ā. Schuppen (Gr., *M.* **17**, 226). — Ba.$\bar{A}_2$ + ½H_2O. Nädelchen. — Pb.$\bar{A}_2$ + 8H_2O. Niederschlag. — Ag.Ā + 10H_2O. Niederschlag.

Aethylester der 4-Aethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4$ = $C_2H_5O.C_6H_3(OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure, C_2H_5J und Alkohol (Gr.; P.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 45° (Gr.); 53° (P.). $FeCl_3$ bewirkt keine Färbung. Unlöslich in verdünnter Kalilauge, wird aber dadurch leicht verseift.

***Diäthyläthersäure** $C_{11}H_{14}O_4$ = $(C_2H_5.O)_2C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1736*). *B.* Beim Erhitzen von 2,4-Diäthoxyphenylglyoxylsäure mit angesäuerter $KMnO_4$-Lösung (Gr., *M.* **16**, 627). — Schuppen aus Benzol. — Ag.Ā.

2-Glykolsäurederivat der 4-Methyläther-β-Resorcylsäure $C_{10}H_{10}O_6$ = $(CH_3.O)^4C_6H_3(CO_2H)^1(O.CH_2.CO_2H)^2$. *B.* Bei der Oxydation von Trimethylbrasilin (neben anderen Producten) (Gilbody, Perkin jun., Yates, *P. Ch. S.* Nr. 223). — Schmelzp.: 175°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° entsteht Resorcinmethylätheressigsäure $OH.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$.

***Dibromdioxybenzoësäure** $C_7H_4O_4Br_2$ = $(HO)_2C_6HBr_2.CO_2H$ (*S. 1737, Z. 11 v. o.*) ist 3,5-Dibrom-2,4-Dioxybenzoësäure (R. Meyer, Conzetti, *B.* **32**, 2106).

***Dithiodioxybenzoësäure, Resorcindithiocarbonsäure** $C_7H_6O_2S_2$ + H_2O = $(HO)_2C_6H_3.CS_2H$ + H_2O (*S. 1737*). *B.* Durch 1—2-tägiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 40 g Resorcin mit reichlich 30 g CS_2 und K_2S (160 g mit H_2S gesättigter und 160 g davon freier Kalilauge von 6,25%) (Schall, *J. pr.* [2] **54**, 415). Man fällt das vom CS_2 befreite Product durch Salzsäure, löst den entstandenen Niederschlag in $NaHCO_3$ und schüttelt mit Aether aus. — Krystalle aus 40° warmem Holzgeist. Schmelzp.: 139°. Bei der Reduction mit Natriumamalgam oder Zinkstaub + Natronlauge entsteht Tetraoxybiphenyl; bei der Reduction mit Zinkstaub + Eisessig: Kresorcin.

2,4-Diäthoxythiobenzanilid $C_{17}H_{19}O_2NS$ = $(C_2H_5.O)_2C_6H_3.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Resorcindiäthyläther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (Gattermann, *J. pr.* [2] **59**, 581). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 121°.

3) ****2,5-Dioxybenzoësäure(1), Hydrochinoncarbonsäure, Gentisinsäure*** $(HO)_2^{2,5}C_6H_3(CO_2H)^1$ (*S. 1737—1738*). *B.* Durch mehrstündiges Kochen von p-Dioxyphtalimid mit starker Salzsäure (Thiele, Meisenheimer, *B.* **33**, 676). Durch Oxydation von Salicylsäure mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 81297; *Frdl.* **IV**, 127). — Schmelzp.: 200°. Beim Kochen selbst mit 2 Mol.-Gew. KOH und 2 Mol.-Gew. CH_3J entsteht nur die 5-Methyläthersäure (s. u.).

***5-Methyläthersäure** $C_8H_8O_4$ = $(CH_3.O)^5C_6H_3(OH)^2(CO_2H)^1$ (*S. 1738*). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Hydrochinoncarbonsäure mit 2 Mol.-Gew. KOH und etwas über 2 Mol.-Gew. CH_3J (Kostanecki, Tambor, *M.* **16**, 920). — Beim Destilliren mit Phloroglucin und Essigsäureanhydrid entsteht Gentisinmethyläther neben Gentisin und wenig 1,3,7-Trioxyxanthon.

5-Aethyläthersäure $C_9H_{10}O_4$ = $C_2H_5.O.C_6H_3(OH).CO_2H$. Schmelzp.: 164° (K., T.).

5) ****3,4-Dioxybenzoësäure(1), Protokatechusäure*** $(HO)_2^{3,4}C_6H_3(CO_2H)^1$ (*S. 1739 bis 1746*). *B.* Durch Einwirkung von Kaliumpersulfat auf p-Oxybenzoësäure in alkalischer Lösung (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 81298; *Frdl.* **IV**, 121). Durch Erhitzen von Eugenoxacetsäure (aus Eugenol und Chloressigsäure) mit Aetzalkalien auf 230—250° (Lederer, D.R.P. 80747; *Frdl.* **IV**, 151). Durch Schmelzen von p-Brom-m-Oxybenzoësäure mit Aetznatron bei 180—200° (Merck, D.R.P. 71260; *Frdl.* **III**, 849). — Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O, das bei 105° entweicht. Schmelzp.: 194—195° (Imbert, *Bl.* [3] **23**, 832). Verhält sich bei der Titration in Gegenwart von Phenolphtaleïn wie eine einbasische, in Gegenwart von Poirrierblau wie eine zweibasische Säure (Imb.; Imb., Astruc, *C. r.* **130**, 37). Neutralisationswärme: Massol, *Bl.* [3] **23**, 331. Leitet man in eine alkoholische Lösung Chlor ein, so erhält man ein Harz, welches mit Aetzkali Tetrachlorbrenzkatechin bildet (Menke, Bentley, *Am. Soc.* **20**, 317).

S. 1739, Z. 30 v. u. statt: „311“ lies: „281“.
*S. 1739, Z. 15 v. u. statt: „A. **117**“ lies: „A. **177**“.*
S. 1739, Z. 13 v. u. statt: „340“ lies: „347“.

***3-Methylätherprotokatechusäure, Vanillinsäure** $C_8H_8O_4$ = $CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H$ (*S. 1740—1741*). *B.* Beim längeren Kochen von Rhamnazin mit alkoholischem Kali (A. G. Perkin, Martin, *Soc.* **71**, 820). — Verbraucht beim Titriren in Gegenwart von Poirrierblau 2 Mol.-Gew. Alkali (Imbert, Astruc, *C. r.* **130**, 37).

Glykovanillinsäure und **Tetracetylglykovanillinsäure** *s. Hptw. Bd. III, S. 578.*

***Vanillinsäurenitril, p-Cyanguajakol** $C_8H_7O_2N$ = $CH_3.O.C_6H_3(OH).CN$ (*S. 1741*). *B.* Bei der Einwirkung von Kupfercyanür auf diazotirtes Aminoguajakol (Rupe, *B.* **30**, 2449). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 89—90°. Riecht nach Vanille.

*4-**Methylätherprotokatechusäure, Isovanillinsäure** $C_8H_8O_4$ = $CH_3.O.C_6H_3(OH).CO_2H$ (*S. 1741*). *Die wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ Gelbfärbung* (WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 125).

***Dimethylätherprotokatechusäure, Veratrumsäure** $C_9H_{10}O_4$ = $(CH_3O)_2C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1741—1742*). *B.* Entsteht neben Pseudoaconin bei 5-stdg. Kochen von Pikropseudoaconitin mit gesättigter Kalilauge (FREUND, NIEDERHOFHEIM, *B.* **29**, 858). Das Nitril entsteht aus 4-Aminoveratrol durch Austausch von NH_2 gegen CN (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 630). — *Giebt mit $FeCl_3$ Gelbfärbung* (WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 100).

Veratrumsäureanilid $C_{15}H_{15}O_3N = (CH_3.O)_2C_6H_3.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 3,4-Dimethoxythiobenzanilid (S. 1030), gelöst in Alkohol und Jod (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 254). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 154°.

***Veratrumsäurenitril** $C_9H_9O_2N$ = $(CH_3.O)_2C_6H_3.CN$ (*S. 1742*). *B.* Aus 4-Aminoveratrol durch Austausch von NH_2 gegen CN (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 650).

***Methylenätherprotokatechusäure, Piperonylsäure** $C_8H_6O_4$ = $CH_2<{O \atop O}>C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1742—1743*). Geht, innerlich eingenommen, in den Harn theilweise als Piperonylursäure (s. u.).

Piperonylpiperonylat $C_{16}H_{12}O_6$ = $CH_2:O_2:C_6H_3.CO.O.CH_2.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Natriumcampher auf Piperonal (HALLER, *C. r.* **128**, 1273). — Nadeln. Schmelzp.: 97°.

Piperonylsäureamid $C_8H_7O_3N$ = $CH_2:O_2:C_6H_3.CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von H_2O_2 auf das Nitril (s. u.) in schwach alkalischer Lösung (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3403). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser.

Piperonylursäure $C_{10}H_9O_5N$ = $CH_2:O_2:C_6H_3.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Piperonylsäure (s. o.), innerlich eingenommen, geht in den Harn theilweise als Piperonylursäure über (HEFFTER, *J. Th.* **1895**, 102). — Prismen. Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch Kochen mit Salzsäure in Piperonylsäure und Glycin zersetzt.

***Piperonylsäurenitril** $C_8H_5O_2N = CH_2:O_2:C_6H_3.CN$ (*S. 1743*). *B.* Beim Destilliren von 1³-Nitropiperylaceton $CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.CO.CH_2.NO_2$ mit $NaNO_2$-Lösung (ANGELI, RIMINI, *G.* **25** II, 205). — Riecht nitrilartig und piperonalähnlich (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3403).

Piperonylhydroxamsäure $C_8H_7O_4N$ = $CH_2:O_2:C_6H_3.CO.NH.OH$. *B.* Analog Benzhydroxamsäure (S. 750) (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **10** I, 165).

Die im Hptw. Bd. II, S. 1743, Z. 26—24 v. u. als **Piperonenylazoximäthenyl** *aufgeführte Verbindung ist identisch mit dem im Hptw. Bd. II, S. 979, Z. 4 v. u. aufgeführten Isosafrolazoxim und daher hier zu streichen.*

S. 1743, Z. 23 v. u. statt: „$C_9H_8O_8$" lies: „$C_9H_8O_4$".

Aethylenätherprotokatechunitril $C_9H_7O_2N$ = $CN.C_6H_3<{O.CH_2 \atop O.CH_2}$. *B.* Aus Aethylenätherprotokatechualdoxim durch Wasserabspaltung (MOUREU, *C. r.* **126**, 1458; *A. ch.* [7] **18**, 98). Durch Reduction von 4-Nitrobrenzkatechinäthylenäther, Diazotiren der erhaltenen Base und Kochen mit Kupfercyanür (M.). — Schmelzp.: 150°.

2-Bromveratrumsäure $C_9H_9O_4Br$ = $(CH_3.O)_2C_6H_2Br.CO_2H$. *B.* Aus 2-Aminoveratrumsäure (S. 1029—1030) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 187). — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 201—202°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, schwer in Aether und Chloroform, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Methylester $C_{10}H_{11}O_4Br$ = $C_9H_8O_4Br.CH_3$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 46° (Z., F.). Zerfliesslich in Benzol und Aether, leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Ligroïn.

*5-**Bromprotokatechusäure** $C_7H_5O_4Br$ = $(HO)_2C_6H_2Br.CO_2H$ (*S. 1744, Z. 15 v. u.*). *Darst.* Man löst 100 g reine Protokatechusäure in 600 ccm heissem Eisessig und trägt in die auf 14° abgekühlte Lösung sofort unter Umschütteln bei 12—16° ein Gemisch aus 100 g Brom und 100 ccm Eisessig ziemlich rasch ein (Z., F., *A.* **293**, 181). Man lässt einen Tag stehen. — Schmelzp.: 224°. Mit Brom + Eisessig entsteht Tribromprotokatechusäure (S. 1029) und Tetrabrombrenzkatechin. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht 4,6-Dibromnaphtochinon(7,8)-Carbonsäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1878).

Methylester $C_8H_7O_4Br$ = $(OH)_2C_6H_2Br.CO_2.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 201—202° (Z., F.). Schwer löslich in Holzgeist.

5-Bromveratrumsäure $C_9H_9O_4Br$ = $(CH_3.O)_2C_6H_2Br.CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus 5-Bromprotokatechusäure (s. o.), CH_3J und alkoholischer Natronlauge (Z.,

F., *A.* **293**, 183). Aus 5-Nitroveratrumsäure (s. u.) durch folgeweise Reduction und Austausch von NH_2 gegen Brom (Z., F.). — Nädelchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 191°. Leicht löslich in Chloroform und Aether, sehr wenig in Ligroïn.

Methylester $C_{10}H_{11}O_4Br = C_9H_8O_4Br.CH_3$. Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 71° bis 72° (Z., F.). Zerfliesslich in Benzol, leicht löslich in Holzgeist, schwer in Ligroïn.

5-Brom-3,4-Bisacetoxybenzoësäure $C_{11}H_9O_6Br = (C_2H_3O.O)_2C_6H_2Br.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Bromprotokatechusäure (S. 1028) mit Acetylchlorid im Rohre (Z., F.). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

S. 1744, Z. 8 v. u. statt: „$C_{19}H_9BrO_5$" *lies:* „$C_{10}H_9O_5Br$".

***6-Bromveratrumsäure** $C_9H_9O_4Br = (CH_3.O)_2C_6H_2Br.CO_2H$ (*S. 1744, Z. 5 v. u.*). *B.* Der Methylester entsteht aus Veratrumsäuremethylester (Hptw. Bd. II, S. 1742) mit Brom + Eisessig, oder aus 6-Aminoveratrumsäuremethylester (S. 1030) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (Z., F., *A.* **293**, 186). — Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in heissem Benzol.

Methylester $C_{10}H_{11}O_4Br = C_9H_8O_4Br.CH_3$. Krystalle aus Ligroïn (Z., F.).

Brompiperonylsäurenitril $C_8H_4O_2NBr = CH_2:O_2:C_6H_2Br.CN$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Piperonylsäurenitril (S. 1028) mit Brom (ANGELI, RIMINI, *G.* **25** II, 208). Beim Destilliren von Brompiperylnitroaceton $CH_2:O_2:C_6H_2Br.CH_2.CO.CH_2.NO_2$ mit einer wässerigen Lösung von $NaNO_2$ (A., R.). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 106°.

Tribromprotokatechusäure $C_7H_3O_4Br_3 = (OH)_2C_6Br_3.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Tetrabrombrenzkatechin beim Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Mol.-Gew. Protokatechusäure mit 3 Mol.-Gew. Brom (Z., F., *A.* **293**, 182). — Nädelchen aus Salzsäure. Schmelzp.: 205—206° unter CO_2-Abspaltung. Mit HNO_3 (D: 1,4) entsteht Tribromo-Chinon(?).

***5-Nitro-3-Methylätherprotokatechusäure, β-Nitrovanillinsäure, 5-Nitro-3-Methoxy-4-Oxybenzoësäure** $C_8H_7O_6N = (HO)^4(CH_3.O)^3C_6H_2(NO_2)^5(CO_2H)^1$ (*S. 1745, Z. 24 v. o.*). *B.* Nitro-Methoxy-Acetoxybenzonitril (s. u.) wird mit Kalilauge gekocht (VOGL, *M.* **20**, 389). Aus Nitrovanillin (Spl. zu Bd. III, S. 101) durch Permanganat (BENTLEY, *Am.* **24**, 178). — Krystallisirt aus Eisessig mit 1½ Mol. $C_2H_4O_2$, die schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht abgespalten werden. Schmelzp.: 216—216,5° (B.); 209° bis 210° (V.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Chloroform.

5-Nitro-3-Methoxy-4-Acetoxybenzonitril $C_{10}H_8O_5N_2 = (CH_3.CO.O)(CH_3.O)C_6H_2(NO_2).CN$. *B.* 3-Methoxy-4-Oxy-5-Nitrobenzaldoxim (Spl. zu Bd. III, S. 104) wird mit Essigsäureanhydrid gekocht (VOGL, *M.* **20**, 388). — Hellgelbe, monokline, tafelförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Aether, schwer in Benzol.

5-Nitroveratrumsäure $C_9H_9O_6N = (CH_3.O)_2^{3,4}C_6H_2(NO_2)^5(CO_2H)^1$. *B.* Man kocht unter 200 mm Druck 10 g Nitroeugenol-Kalium (Hptw. Bd. II, S. 976) mit 30 ccm Holzgeist, 10 ccm Wasser und 8 g CH_3J 10 Stunden, säuert an und destillirt mit Wasserdampf. Man extrahirt das Destillat mit Aether, verdunstet die vom unveränderten Nitroeugenol durch Schütteln mit Natronlauge und dann mehrmals mit Wasser befreite ätherische Lösung den Rückstand — Nitrodimethoxyallylbenzol (1 Mol.-Gew.) — erwärmt man mit (1 Mol.-Gew.) $KMnO_4$ + Kalilauge auf dem Wasserbade (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 190). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol, Chloroform und Wasser, sehr wenig in Ligroïn. Beim Austausch von NO_2 gegen OH entsteht eine Dimethyläthergallussäure.

Methylester $C_{10}H_{11}O_6N = C_9H_8NO_6.CH_3$. Nädelchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 78° (Z., F.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in kaltem Ligroïn und Holzgeist.

***6-Nitroveratrumsäure** $C_9H_9O_6N = (CH_3.O)_2^{3,4}C_6H_2(NO_2)^6(CO_2H)^1$ (*S. 1745, Z. 27 v. u.*). *B.* Bei 24-stdg. Stehen von {Veratrumsäure mit HNO_3 (D: 1,25). Daneben entsteht etwas Nitroveratrol $C_6H_3(NO_2)(O.CH_3)_2$ (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **9**, 938; MERCK, *A.* **108**, 59;} ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 190). Durch Oxydation von in n-Kalilauge gelöstem, s-o-Nitrovanillinmethyläther (Spl. zu Bd. III, S. 101) mit $KMnO_4$ (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3412). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 188—190° (corr.). Löslich in 25 Thln. heissem Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

***2-Nitroveratrumsäure** $C_9H_9O_6N = (CH_3.O)_2^{3,4}C_6H_2(NO_2)^2(CO_2H)^1$ (*S. 1745, Z. 11 v. u.*). *B.* Durch Oxydation von in n-Kalilauge gelöstem v-o-Nitrovanillinmethyläther (Spl. zu Bd. III, S. 101) mit $KMnO_4$ (P., S., *B.* **32**, 3409). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 202—204° (corr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Petroleumäther, sonst leicht löslich.

x-Nitroprotocatechusäureäthylester $C_9H_9O_6N = (HO)_2^{3,4}C_6H_2(NO_2)(CO_2.C_2H_5)^1$. *B.* Aus Protocatechusäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1740) beim Nitriren in Eisessiglösung (EINHORN, PFYL *A.* **311**, 59). — Nädelchen (aus Chloroform). Schmelzp.: 165°.

***2-Aminoveratrumsäure** $C_9H_{11}O_4N = (CH_3.O)_2^{3,4}C_6H_2(NH_2)^2(CO_2H)^1$ (*S. 1746,*

Z. 18 v. o.). *B.* Durch Reduction von 2-Nitroveratrumsäure (S. 1029) mit $FeSO_4 + NH_3$ (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3410). — Schmelzp.: 184° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, löslich in ca. 200 Thln. heissem Wasser. Durch Austausch der diazotirten Amidgruppe gegen CN und darauffolgende Verseifung entsteht Hemipinsäure.

5-Amino-3-Methylätherprotokatechusäure, 5-Aminovanillinsäure, 5-Amino-3-Methoxy-4-Oxybenzoësäure $C_8H_9O_4N = (HO)^4(CH_3.O)^3C_6H_2(NH_2)^5(CO_2H)^1$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (S. 1029) mit Zinn und Salzsäure in der Hitze (VOGL, *M.* **20**, 391). — $HCl.C_8H_9O_4N$.. Schuppen. Zersetzt sich über 200°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $PtCl_4(C_8H_9O_4N.HCl)_2$. Goldgelbe Nadeln.

5-Acetamino-3-Methoxy-4-Acetoxybenzoësäure $C_{12}H_{13}O_6N = (CH_3.CO.O)(CH_3.O)C_6H_2(NH.CO.CH_3)(CO_2H)$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Aminovanillinsäurechlorhydrat (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (V., *M.* **20**, 392). — Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 215°.

6-Aminoveratrumsäuremethylester $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3.O)_2C_6H_2(NH_2).CO_2.CH_3$. *B.* Bei der Reduction von 5 g 6-Nitroveratrumsäure (S. 1029), gelöst in 20 ccm Holzgeist, mit Zinn + Salzsäure (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 189). — Monokline(?) Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in kaltem Benzol, sehr wenig in Aether und Ligroïn. Die Lösungen in Aether und Benzol fluoresciren blau.

x-Aminoprotokatechusäureäthylester $C_9H_{11}O_4N = (HO)_2{}^{3,4}C_6H_2(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Nitroprotokatechusäureäthylester (S. 1029) durch Reduction mittels salzsaurem Zinnchlorür in Eisessiglösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 59). — Nadeln (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 89—90°. Färbt sich in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ braungelb. — **Chlorhydrat.** Blättchen. Schmelzp.: 220°.

3,4-Dimethoxythiobenzanilid $C_{15}H_{15}O_2NS = (CH_3.O)_2C_6H_3.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Veratrol und Phenylsenföl (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 254). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 159°. Mit Jod entsteht Veratrumsäureanilid (S. 1028).

6) ***3,5-Dioxybenzoësäure, α-Resorcylsäure*** (*S. 1746—1748*). Giebt bei der Oxydation in conc. Schwefelsäure mit Persulfat oder durch den elektrischen Strom einen gelben Farbstoff, welcher Beizen färbt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 85390; *Frdl.* **IV**, 360). Ueber Azofarbstoffe aus 3,5-Dioxybenzoësäure und Aminocarbonsäuren: BAYER & Co., D.R.P. 60500; *Frdl.* III, 620. Ueber blaue Oxazinfarbstoffe aus 3,5-Dioxybenzoësäure und Nitrosodialkylanilinen vgl.: B. A.- u. Sodaf., D.R.P. 57938; *Frdl.* **III**, 370.

Acetolester $C_{10}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3.CO_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3,5-dioxybenzoësaurem Natrium mit Chloraceton in alkoholischer Lösung (FRITSCH, D.R.P. 73700; *Frdl.* III, 970). — Krystalle aus Wasser mit 1 Mol. H_2O; Schmelzp.: 97°. Schmilzt wasserfrei bei 134°.

3,5-Dimethoxybenzoësäureäthylester $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. Schmelzpunkt: 26—27°. Kp_{50}: 199—200° (FRITSCH, *A.* **296**, 351).

***3,5-Diäthoxybenzoësäureäthylester** $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5.O)_2C_6H_3.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1747. Z. 33 v. o.*). Schmelzp.: 19—20°. Kp_{50}: 212° (F., *A.* **296**, 351).

3,5-Diäthoxybenzoësäureacetolester $C_{14}H_{18}O_5 = (C_2H_5.O)_2C_6H_3.CO_2.CH_2.CO.CH_3$. Schmelzp.: 65° (F., D.R.P. 73700; *Frdl.* **III**, 970).

***Tribrom-3,5-Dioxybenzoësäure** $C_7H_3O_4Br_3 = (HO)_2C_6Br_3.CO_2H$ (*S. 1747, Z. 6 v. u.*). Schmelzp.: 187—189°. Liefert bei 3-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure 3,5-Dioxybenzoësäure (HERZIG, *M.* **19**, 91).

4-Nitro-3,5-Dimethoxybenzoësäureäthylester $C_{11}H_{13}O_6N = (CH_3.O)_2C_6H_2(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Blassgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 130° (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 62).

4-Amino-3,5-Dimethoxybenzoësäureäthylester $C_{11}H_{15}O_4N = (CH_3.O)_2C_6H_2(NH_2).CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 49—50°. Sehr leicht löslich (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 62). Färbt sich in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ violettroth.

3. *Säuren $C_8H_8O_4$ (*S. 1748—1761*).

I. *Einbasische Säuren (*S. 1748—1758*). 1) ***1-Aethylsäurephendiol(2,5), Homogentisinsäure*** $(HO)_2C_6H_3.CH_2.CO_2H$ (*S. 1748*). *V.* In den Rübensäften (GONNERMANN, *C.* **1900** II, 984). — *Darst.* Um die freie Säure aus dem Bleisalz durch H_2S zu gewinnen, suspendirt man das Bleisalz in Aether (ORTON, GARROD, *Journ. of Physiology* **27**, 93). — Quantitative Bestimmung vgl.: DENIGÈS, *C.* **1897** I, 338.

S. 1748, Z. 34 v. u. statt: „214" lies: „241".
S. 1748, Z. 29 v. u. statt: „229" lies: „224".

Dibenzoylhomogentisinsäure $C_{22}H_{16}O_6 = (C_6H_5.CO.O)_2C_6H_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Man giebt 0,5 g Dibenzoylhomogentisinsäureamid (s. u.) zu 5 ccm Salpetersäure (D: 1,4), welche mit salpetriger Säure gesättigt ist, erwärmt vorsichtig 1 Minute auf dem Wasserbade bis zur Lösung und giesst dann sofort auf ca. 30 g Eis (O., G., *Journ. of Physiology* **27**, 92). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroleumäther.

Dibenzoylhomogentisinsäureamid $C_{22}H_{17}O_5N = (C_6H_5.CO.O)_2C_6H_3.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Alkaptonharn durch Behandlung mit Benzoylchlorid + Alkali (O., G., *Journ. of Physiology* **27**, 89). Durch Benzoylirung von Homogentisinsäure in ammoniakalischer Lösung (O., G.). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 204°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Benzol und Aether, leicht in kaltem Eisessig. Wird von kochender, conc. Salzsäure kaum verändert, von alkoholischer Salzsäure in Benzoësäureester und Homogentisinsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1748) gespalten.

S. 1748, Z. 12 v. u. die Formel muss lauten: „$(CH_3.O)_2C_6H_2(NO_2).CH_2.CO_2H$".

2) ***1-Aethylsäurephendiol(3,4), α-Homoprotokatechusäure*** $(HO)_2C_6H_3.CH_2.CO_2H$ (*S. 1748—1750*). ***Methylenäthersäure, α-Homopiperonylsäure** $C_9H_8O_4$ = $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH_2.CO_2H$ (*S. 1749*). *B.* Beim Behandeln von 1³-Nitropiperylaceton $CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.CO.CH_2.NO_2$ mit $KMnO_4$ (ANGELI, RIMINI, *G.* **25** II, 204).

Homopiperonylhydroxamsäure $C_9H_9O_4N = CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.CO.NH.OH$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 2 g 1³-Nitropiperylaceton (Hptw. Bd. III, S. 144) mit 0,7 g $NH_3O.HCl$, 0,5 g Na_2CO_3, 20 ccm wässerigem Alkohol und 5 ccm Kalilauge von 5% (ANGELI, RIMINI, *G.* **25** II, 202). — Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 166° unter Gasentwickelung.

Bromhomopiperonylsäure $C_9H_7O_4Br = CH_2:O_2:C_6H_2Br.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Bromnitropiperylaceton (Hptw. Bd. III, S. 144) mit 4,2 g $KMnO_4$, gelöst in 200 ccm Wasser (ANGELI, RIMINI, *G.* **25** II, 206). — Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 190—191°.

3) ***1-Aethylsäurephendiol(3,5), 3,5-Dioxyphenylessigsäure, s-Orcincarbonsäure*** $(HO)_2C_6H_3.CH_2.CO_2H$ (*S. 1750*). *B.* {.... (CORNELIUS, PECHMANN, ...)}; vgl. v. PECHMANN, WOLMAN, *B.* **31**, 2016. — Wird beim Eindampfen der wässerigen Lösung zum Syrup in Form glänzender Nadeln erhalten, die bei 54° schmelzen, beim Eindampfen bis zur Trockne jedoch in Nadeln vom Schmelzp.: 127—128°; erstere erhöhen, einmal geschmolzen, den Schmelzp. auf 74—75°. Lässt man die Lösungen der höherschmelzenden Producte freiwillig verdunsten, so erhält man wiederum Nadeln vom Schmelzp.: 54°.

4) ***1-Aethylolsäurephenol(2), o-Oxymandelsäure*** $HO.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1750*). **Glykosid des Nitrils, Helicincyanhydrin** $C_{14}H_{17}O_7N = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH(OH).CN$. *B.* Durch Zufügen von 1—2 g Blausäure zu einer gekühlten Lösung von 5 g Helicin (Hptw. Bd. III, S. 68) in 25 ccm Wasser und Eindampfen der nach 1—2 Tagen entstandenen Lösung im Vacuum bei höchstens 35° (E. FISCHER, *B.* **34**, 630). — Quadratische Tafeln aus wenig warmem Wasser. Schmilzt gegen 176° (corr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser. Zersetzt sich durch Kochen mit Wasser und Erwärmen mit verdünnten Säuren, sowie unter der Einwirkung von Emulsin in Salicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 66), Blausäure und Zucker.

5) ***1-Aethylolsäurephenol(4), p-Oxymandelsäure*** $HO.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1750*). ***Anisaldehydcyanhydrin** $C_9H_9O_2N = CH_3.O.C_6H_4.CH(OH).CN$ (*S. 1750, Z. 15 v. u.*). Geht beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung in eine Verbindung $C_{17}H_{15}O_3N$ (s. u.) über (MINOVICI, *B.* **32**, 2208).

Verbindung $C_{17}H_{15}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.CH(CN).CO.C_6H_4.O.CH_3$ (?). *B.* Durch Einleiten von HCl in eine ätherische Anisaldehydcyanhydrin-Lösung (M., *B.* **32**, 2208). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 145°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in heissem Aether, schwer in Benzol. Beim Zufügen von Brom zur Eisessiglösung des Körpers fallen rothe Nadeln einer bei 155° unter Zersetzung schmelzenden Verbindung, die sich leicht verändert und von Wasser oder Alkohol in ein Bromderivat $C_{17}H_{14}O_3NBr$ (Nadeln aus Aether oder Alkohol vom Schmelzp.: 115°) umgewandelt wird.

Nitroderivat $C_{17}H_{13}O_7N_3$. Warzen aus Eisessig. Schmelzp.: 200°. Unlöslich (M.).

6) *Die im Hptw. an dieser Stelle behandelte* ***Paraorsellinsäure*** *ist wahrscheinlich* ***1-Methyl-4-Methylsäurephendiol(3,5)*** $(OH)_2^{3,5}C_6H_2(CH_3)^1(CO_2H)^4$. Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 254.

8) ***1-Methyl-3-Methylsäurephendiol(4,5), Homobrenzkatechincarbonsäure*** $(HO)_2^{4,5}(CH_3)^1C_6H_2(CO_2H)^3$ (*S. 1751*). *B.* Durch Oxydation von p-Homosalicyl-

säure (Hptw. Bd. II, S. 1546) mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 81298, *Frdl.* **IV**, 121). — Schmelzp.: 204°.

11) *Die im Hptw. an dieser Stelle behandelte* ***Orsellinsäure*** *ist wahrscheinlich* ***1-Methyl-2-Methylsäurephendiol(3,5)*** $(OH)_2^{3,5}C_6H_2(CH_3)^1(CO_2H)^2$. *B.* Beim Kochen von Gyrophorsäure (s. u.) mit Alkohol (ZOPF, *A.* **300**, 334). Aus Lecanorsäure (s. u.) beim Kochen ihrer Lösung in Eisessig (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 269). — Krystallisirt mit 1 und 2 Mol. Krystallwasser in Nadeln bezw. Rhomboëdern.

S. 1751, Z. 9—8 v. u. streiche die Angabe: „Elektrisches .... Ph. Ch. **3**, *254.*

*Methylester $C_9H_{10}O_4$ = $(HO)_2C_6H_2(CH_3).CO_2.CH_3$ (*S. 1752*). Weisse Nadeln. Schmelzp.: 138° (H., *J. pr.* [2] **57**, 268). Sehr wenig löslich in Wasser.

*Aethylester $C_{10}H_{12}O_4$ = $C_8H_7O_4.C_2H_5$ (*S. 1752*). *B.* Beim Kochen von Gyrophorsäure (s. u.) mit Alkohol (Z., *A.* **300**, 334).

*Erythrin, Erythrinsäure $C_{20}H_{22}O_{10}$ (*S. 1752*). Constitution: $(HO)_3C_4H_6.O.C_6H_2(CH_3)(OH).CO.O.C_6H_2(CH_3)(OH).CO_2H$ (H., *J. pr.* [2] **62**, 471). *V.* In Roccella Montagnei (H., *J. pr.* [2] **57**, 257). In Aspicilia calcarea L. (H., *J. pr.* [2] **62**, 470). In Parmelia olivetorum (NYL) (ZOPF, *A.* **297**, 276, 303; **313**, 342). — Krystallisirt mit $1H_2O$, *nicht mit* $1^1/_2 H_2O$ (H.). Schmilzt wasserfrei bei 148° (H.).

*Lecanorsäure, Diorsellinsäure $C_{16}H_{14}O_7$ (*S. 1754*). *V.* Ueber das Vorkommen in Flechten s. HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 264, 411; **58**, 473, 499, 556; **62**, 451; ZOPF, *A.* **295**, 278, **306**, 300; **313**, 331. Ist namentlich in Roccella- und Parmelia-Arten vielfach festgestellt, für Parmelia tinctorum wurde z. B. ein Lecanorsäuregehalt von 23,58 % gefunden (H.). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 166°. Sehr hygroskopisch. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Chlorkalklösung eine blutrothe Färbung (charakteristische Reaction). Die Lösung in heissem Eisessig zerfällt beim Erhitzen in Orsellinsäure. — Salze (H., *J. pr.* [2] **57**, 264): $K.C_{16}H_{13}O_7 + H_2O$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Weisse Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.A_2 + Pb(OH)_2$. Weisser Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Unlöslich in kaltem Wasser.

*Gyrophorsäure (*nicht identisch mit Lecanorsäure!*) $C_{16}H_{14}O_7 = C_6H_2(OH)(CO_2H).(CH_3).O.CO.C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ (?) (*S. 1754*) (H., *J. pr.* [2] **62**, 462). *V.* In Gyrophora hirsuta und anderen Gyrophoraarten (Z., *A.* **300**, 330). In Gyrophora vellea (L.) und Gyrophora spodochroa (EHRH.) var. depressa (Z., *A.* **313**, 322, 326). In Umbilicaria pustulata (L.) (HOFFMANN, HESSE, *J. pr.* [2] **58**, 475; **62**, 462). In Callopisma teicholytum Ach. (H.). In Lecidea grisella (H.). — Nadeln aus Aether und sehr verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 200—202° (H.); 202—203° (Z.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und wird von $FeCl_3$ violett gefärbt. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Nimmt beim Befeuchten mit Chlorkalklösung zinnoberrothe bis blutrothe Färbung an. Siedender Eisessig spaltet in Orsellinsäure, siedender Alkohol in Orsellinsäure und Orsellinsäureäthylester (s. o.).

13) ****1-Methylol-2-Oxybenzoësäure(3), 1-Methylol-3-Methylsäurephenol(2), v-m-Oxymethylsalicylsäure*** $(HO.CH_2)^1C_6H_3(OH)^2(CO_2H)^3$ (*S. 1755*). *B.* Aus Chloromethylsalicylsäure (S. 919) und kochendem Wasser (BAYER & Co., D.R.P. 113512; *C.* **1900** II, 796).

1¹-Methyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3.O.CH_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Aus Chloromethylsalicylsäure (S. 919) und CH_3OH (B. & Co., D.R.P. 113512). — Schmelzp.: 103°.

1¹-Aethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_4 = C_2H_5.O.CH_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. Nadeln. Schmelzpunkt: 74° (B. & Co., D.R.P. 113512; *C.* **1900** II, 796).

18) ****Dehydracetsäure*** (*S. 1755—1757*). Constitution: $\begin{matrix} CH_3.C—O—CO \\ \ddot{C}H.CO.CH.CO.CH_3 \end{matrix}$ (FEIST, *A.* **257**, 261); $\begin{matrix} CH_3.CO.CH_2.C—O—CO \\ \ddot{C}H.CO.\dot{C}H_2 \end{matrix}$ (COLLIE, *Soc.* **77**, 971). *B.* Bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Triäthylamin in Benzol- oder Aether-Lösung (WEDEKIND, *C.* **1900** II, 561). Beim Kochen von Triacetsäure-Anhydrid (Spl. Bd. I, S. 318) mit H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_3.C—O—CO \\ \ddot{C}H.CO.\dot{C}H_2 \end{matrix} + (CH_3.CO)_2O = \begin{matrix} CH_3.CO.CH_2.C—O—CO \\ \ddot{C}H.CO.\dot{C}H_2 \end{matrix} + CH_3.CO_2H$ (COLLIE, *Soc.* **77**, 976). — Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 688. Die aus Dehydracetsäure sich bildenden farblosen Metallsalze der Zusammensetzung $C_8H_9O_5X$ sind nach COLLIE Salze der Tetracetsäure $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$. Beim Erhitzen auf 120° gehen dieselben unter H_2O-Abspaltung in die gelb gefärbten Salze der Dehydracetsäure $C_8H_7O_4X$ über. Aus letzteren wird durch Mineralsäuren, H_2S u. s. w. Dehydracetsäure in Freiheit gesetzt.

*Dichlorid der Dehydracetsäure $C_8H_6O_2Cl_2$ (*S. 1756*). Constitution:
$CH_3.CCl:CH.C—O—CCl$
$\ddot{C}H.CO.\ddot{C}H$ (?) (Collie, *Soc.* **77**, 975).

Monoxim der Dehydracetsäure $C_8H_9O_4N = C_8H_8O_3:NOH$. (*Verschieden von dem im Hptw. Bd. II, S. 1756, Z. 3 v. u. aufgeführten Oxim*). *B.* Ein inniges Gemisch von 5 g Dehydracetsäure und 5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 60 ccm Alkohol wird etwa einen Monat unter wiederholtem Durchschütteln sich selbst überlassen (Minunni, *G.* 29 II, 458). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 149,5—150°, bei schnellerem Erhitzen 153° bis 154°. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, doch halten sich diese Lösungen nicht. Die Lösung in conc. Schwefelsäure bleibt bei kurzem Erhitzen auf 100° unverändert, beim Erhitzen auf 120° tritt völlige Zersetzung ein. Liefert mit Acetanhydrid ein Anhydrid $C_8H_7O_3N$ (s. u.).

Körper $C_8H_7O_3N$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf das Monoxim der Dehydracetsäure neben einem Isomeren (s. u.) (M., *G.* **29** II, 460). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin auf das Monoxim der Dehydracetsäure (M.). — Nadeln. Schmelzp.: 150,5—151°.

Körper $C_8H_7O_3N$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf das Monoxim der Dehydracetsäure neben einem höher schmelzenden Isomeren (s. o.) (M., *G.* **29** II, 461). — Schmelzp.: 124—125°. In Alkohol weit leichter löslich als sein Isomeres.

Körper $C_8H_9O_4N$. *B.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Monoxim der Dehydracetsäure (M., *G.* **29** II, 462). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 190,5—192°.

Anhydrid des Dioxims der Dehydracetsäure $C_8H_8O_3N_2$. *B.* Nebenproduct bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Dehydracetsäure in alkoholischer Lösung (M., *G.* **29** II, 465). — Nadeln. Schmelzp.: 167—168°, bei schnellerem Erhitzen 170—171°. Lufttrocken enthält es 1 Mol. H_2O, das es aber beim Stehen im Vacuum über H_2SO_4 völlig verliert.

20) ****Dimethylpyroncarbonsäure*** $C_8H_8O_4$ (*S. 1757*). Constitution:
$CH_3.C—O—C.CH_2.CO_2H$
$\ddot{C}H.CO.\ddot{C}H$ (?) (Collie, *Soc.* **77**, 975). — Beim Erhitzen mit NH_3 auf dem Wasserbade entsteht Lutidoncarbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 156).

23) ***1-Methylol-4-Oxybenzoësäure(2), 1-Methylol-2-Methylsäurephenol(4)*** $(HO.CH_2)^1C_6H_3(OH)^4(CO_2H)^2$. **Anhydrid der Methyläthersäure, Methoxyphtalid** $C_9H_8O_3 = CH_3.O.C_6H_3<^{CO}_{CH_2}>O$. *B.* Aus der Methoxyphtalidcarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2006) durch Erhitzen auf 180—185° (Fritsch, *A.* **296**, 355). — Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Giebt durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Methoxyphtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1935, Z. 10 v. u.).

Aethoxyphtalid $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5.O.C_6H_3<^{CO}_{CH_2}>O$. Schmelzp.: 87° (F., *A.* **296**, 355).

24) ***1-Methyl-3-Methylsäurephendiol(2,5), Toluhydrochinoncarbonsäure(3)*** $(CH_3)^1C_6H_2(OH)_2^{2,5}(CO_2H)^3$ (identisch mit Nr. 12 im Hptw. Bd. II, S. 1754?). *B.* Durch Oxydation von o-Kresotinsäure (S. 919) mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 81297; *Frdl.* **IV**, 127). — Schmelzp.: 215°.

25) ***1-Methyl-4-Methylsäurephendiol(2,5), Toluhydrochinoncarbonsäure(4)*** $(CH_3)^1C_6H_2(OH)_2^{2,5}(CO_2H)^4$ (identisch mit Nr. 12 im Hptw. Bd. II, S. 1754?). *B.* Durch Oxydation von m-Kresotinsäure (S. 922) mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 81297, *Frdl.* **IV**, 127). — Schmelzp.: 205°.

26) ***1-Methyl-3-Methylsäurephendiol(2,6)***(?) $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. **6-Methyläthersäure** $C_9H_{10}O_4 = CH_3.C_6H_2(OH)(O.CH_3).CO_2H$. *B.* Entsteht neben ihrem Methylester (s. u.) und 4-Methyläther-β-Resorcylsäure (S. 1026) bei 50-stdg. Kochen von β-Resorcylsäure (S. 1026) mit 1 Mol.-Gew. Natriummethylat und überschüssigem CH_3J (Perkin, *Soc.* **67**, 993). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 210° unter Zersetzung.

Methylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_9H_9O_4.CH_3$. Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 76—77° (P.).

II. *Zweibasische Säuren (*S. 1758—1761*). 3) *$\Delta^{2,6}$-**Dihydrophtalsäure***
$CH_2.CH:C.CO_2H$
$CH_2.CH:C.CO_2H$ (*S. 1758—1759*). K = 0,0165. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

7) *$\Delta^{1,4}$-*Dihydroterephtalsäure* $CO_2H.C{<}^{CH.CH_2}_{CH_2.CH}{>}C.CO_2H$ (*S. 1759—1760*). *Methylester $C_9H_{10}O_4$ = $C_6H_6(CO_2H)(CO_2.CH_3)$ (*S. 1760*). *B.* Beim Destilliren des aus Succinylbernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 422) mit Natriumamalgam erhaltenen und mit Methylalkohol + HCl veresterten Reactionsproductes (aus Hexahydrodioxyterephtalsäuredimethylester durch Zersetzung bei der Destillation entstehend?) (STOLLÉ, *B.* **33**, 392). — Schmelzp.: 223—224°.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4$ = $C_6H_6(CO_2H).CO_2.C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.) (ST., *B.* **33**, 392). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 178—179°.

*p-Dichlor-$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure $C_8H_6O_4Cl_2$ = $C_6H_4Cl_2(CO_2H)_2$ (*S. 1760*). — Anilinsalz $C_8H_6O_4Cl_2.2C_6H_7N$. Schmelzp.: 180°. Verliert bei 120° in einigen Stunden alles Anilin (GRÄBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1995).

4. *Säuren $C_9H_{10}O_4$ (*S. 1761—1766*).

1) *β-*Phenylglycerinsäuren* $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ (*S. 1761—1762*). *Die Artikel des Hptw. Bd. II, S. 1761, Z. 26 v. u. bis S. 1762, Z. 2 v. o. sind durch die folgenden zu ersetzen.*

Es existiren zwei optisch inactive Phenylglycerinsäuren (Schmelzp.: 120—121° und Schmelzp.: 141°); die bei 120—121° schmelzende Säure konnte in optisch active Modificationen (Schmelzp.: 166—167°) gespalten werden.

a) Inactive Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkt: 120—121°. *B.* Als Aethylester des Dibenzoylderivats (s. u.) durch Erhitzen von Zimmtsäuredibromid-Aethylester (S. 834) mit Silberbenzoat in Toluollösung (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* **12**, 539; PLÖCHL, B. MAYER, *B.* **30**, 1601). Neben geringeren Mengen der Säure vom Schmelzp.: 141° (s. u.), beim Behandeln von Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ (Hptw. Bd. II, S. 1572) mit Alkalien (LIPP, *B.* **16**, 1287; PL., B. M., *B.* **30**, 1601, 1607). Durch Oxydation der Allozimmtsäure (S. 857) mit Permanganat bei niedriger Temperatur (MICHAEL, *B.* **34**, 3665). — Monokline Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 120—121°. Löslich in etwa 15 Thln. Aether. Durch rauchende Bromwasserstoffsäure entsteht Phenylbrommilchsäure $C_6H_5.CHBr.CH(OH).CO_2H$ (S. 932). Die Spaltung der Säure in die activen Säuren (s. u.) wurde mittels Strychnins in alkoholischer Lösung oder durch Penicillium glaucum erreicht. Durch Mengen der beiden activen Säuren in wässeriger Lösung (sogar durch Erhitzen dieser Lösung auf 115°) konnte die racemische Säure nicht wieder erhalten werden. — Salze: $Ca(C_9H_9O_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallwarzen. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blaugrüne Krystallkrusten. — $Ag.\bar{A}$. Amorph. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Monoacetylderivat $C_{11}H_{12}O_5$. *B.* Durch mehrtägiges Stehen der Lösung der Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 120—121° in Essigsäureanhydrid bei etwa 40° (PL., B. M., *B.* **30**, 1603). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 158°.

Dibenzoylderivat $C_{23}H_{18}O_6$ = $C_6H_5.CH(O.C_7H_5O).CH(O.C_7H_5O).CO_2H$. *B.* Aus der bei 141—142° schmelzenden, inactiven Phenylglycrinsäure (s. u. sub d) und Benzoylchlorid bei 150° (LIPP, *B.* **16**, 1289; PLÖCHL, B. MAYER, *B.* **30**, 1612). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 187° (Zersetzung). Sehr wenig löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Benzol, nicht sehr leicht in Alkohol. Liefert bei der Verseifung mit alkoholischem Kali glatt die Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 120—121°.

Methylester $C_{24}H_{20}O_6$ = $C_6H_5.CH(O.CO.C_6H_5).CH(O.CO.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Aus i-α,β-Phenyldibrompropionsäuremethylester (S. 834) und Silberbenzoat in Toluol (A., K., *B.* **12**, 538). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 113,5°.

Aethylester $C_{25}H_{22}O_6$ = $C_6H_5.CH(O.CO.C_6H_5).CH(O.CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man esterificirt Phenylglycerinsäureester vom Schmelzp.: 141° mit Alkohol + HCl und behandelt den erhaltenen Aethylester mit Benzoylchlorid bei 150° (LIPP, *B.* **16**, 1288). Analog dem Methylester (s. u.) (A., K.). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Aether, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali zur Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 120—121°, durch starke, wässerige Natronlauge vorwiegend zur Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 141° verseift (PL., B. M., *B.* **30**, 1602, 1612).

b) d-Phenylglycerinsäure. *B.* S. o. sub a (PL., B. M., *B.* **30**, 1608). — Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 166—167°. $[\alpha]_D$: +31,08° (p = 4,25). — $Zn(C_9H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Blätter. — Strychninsalz. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 144°. Schwer löslich in Alkohol.

c) l-Phenylglycerinsäure. *B.* S. oben sub a. — Tafeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 166—167°. $[\alpha]_D$: —30,23° (p = 5,25). — $Zn(C_9H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinische Krusten. — Strychninsalz. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol (PL., B. M., *B.* **30**, 1608).

d) Inactive Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 141°. *B.* Bei der Oxydation einer 1%igen Lösung von Zimmtsäure (S. 849) durch 1,5 Mol.-Gew. $KMnO_4$ (FITTIG,

Rür, *A.* **268**, 27). In geringerer Menge neben der Säure vom Schmelzp.: 120—121°, beim Behandeln von Phenylchlormilchsäure (Hptw. Bd. II, S. 1572) mit Alkalien (Lipp, *B.* **16**, 1287; vgl. Plöchl, B. Mayer, *B.* **30**, 1604, 1607). Aus der Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 120—121° (S. 1034), wenn man deren Dibenzoylderivat (S. 1034) mit starker, wässeriger Natronlauge verseift (Pl., B. M., *B.* **30**, 1612). — Durchsichtige, monokline (Haushofer, *J.* **1883**, 1177) Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 141—142° (unter Zersetzung). Zerfällt bei 160° glatt in CO_2 und Phenylacetaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 52) (L.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in $CHCl_3$ und CS_2, fast unlöslich in Benzol, löslich in ca. 75 Thln. Aether von 20°. Spaltungsversuche durch Strychnin oder durch Pilze blieben ergebnisslos. Durch Benzoylchlorid bei 150° entsteht das Dibenzoylderivat der bei 120—121° schmelzenden Phenylglycerinsäure (S. 1034). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte zu Phenylbrommilchsäure $C_6H_5.CHBr.CH(OH).CO_2H$ (S. 932) (L.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen (F., R.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Amorphes Pulver (F., R.). — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Tafeln aus Wasser. Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O, das vierte bei 110° (P., M.). — $Cd.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Tafeln (P., M.). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grünblaue Krystallkrusten (P., M.).

Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_5$. *B.* Bei längerem Stehen der Lösung von Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 141° in Essigsäureanhydrid (Pl., B. M., *B.* **30**, 1605). — Schuppen aus Wasser. Schmelzp.: 93,5°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Petroleumäther.

Dibenzoylderivat des Aethylesters $C_{25}H_{22}O_6 = C_6H_5.CH(O.CO.C_6H_5).CH(O.CO.C_6H_5).CO.O.C_2H_5$. *B.* Man esterificirt die Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 141° mit Alkohol + HCl und behandelt den erhaltenen Aethylester mit Benzoylchlorid in Alkali (Pl., B. M., *B.* **30**, 1606). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich. Giebt bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge die Phenylglycerinsäure vom Schmelzp.: 141°.

Phenylglycidsäure $C_6H_5.CH.CH.CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH) *s. Hptw. Bd. II, S. 1638—1640 u. Spl. Bd. II, S. 954.*

Lacton der β-Phenylglycerinsäure $C_9H_8O_3 = C_6H_5.CH.CH.OH$ (mit O—CO-Brücke). *B.* Aus Zimmtsäure (S. 849) durch folgeweise Behandlung mit unterbromiger Säure (Bromlauge + Borsäure) und Alkali und Zersetzen der Kaliumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure bei 0° (H. Erdmann, D.R.P. 107228; *Frdl.* **V**, 881). — Prismen. Schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 83—84°. Besitzt schwach saure Eigenschaften. Giebt beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Phenylacetaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 52). — $K.C_9H_7O_3 + C_9H_8O_3 + 2H_2O$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. — $K.C_9H_7O_3 + 3H_2O$. Leicht zersetzlich. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aetzalkalien oder Salzlösungen.

3) ****1-Propylsäurephendiol(3,4), Hydrokaffeesäure, m,p-Dioxyphenylpropionsäure*** $(HO)_2^{3,4}C_6H_3(CH_2.CH_2.CO_2H)^1$ (*S. 1762—1763*). **Methylenäther-3,4-dioxyzimmtsäureäthylester-Dibromid** (vgl. S. 1039) $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = CH_2{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 84°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther (Baude, Reychler, *Bl.* [3] **17**, 617).

S. 1763, Z. 18 v. o. statt: „$C_{10}H_{11}NO_7$" lies: „$C_{10}H_{11}O_4N$".
S. 1763, Z. 18 v. o. statt: „$C_{10}H_9NO_6$" lies: „$C_{10}H_9O_3N$".

S. 1763, Z. 16 v. u. statt: „$C_{10}H_{12}N_2O_4$" lies: „$C_{10}H_{12}O_5N_2$".

8) ****1-Methylsäure-2-Aethylphendiol(5,6)*** $(C_2H_5)^2C_6H_2(OH)_2^{5,6}(CO_2H)^1$ (*S. 1764 bis 1765*). **Anhydrid der 2²-Aminoäthyl-5,6-Dimethoxybenzoësäure(1), Corydaldin** $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3.O)_2C_6H_2{<}{}^{CO.NH}_{CH_2.CH_2}$. *B.* 10 g fein gepulvertes Corydalin (Hptw. Bd. III, S. 875—876), in 1 L. Wasser suspendirt, werden mit einer Lösung von 18 g Kaliumpermanganat versetzt und 48 Stunden stehen gelassen (Dobbie, Lander, *Soc.* **75**, 673). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 175°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

Nitrosocorydaldin $C_{11}H_{12}O_4N_2 = (CH_3.O)_2C_6H_2{<}{}^{CO.N.NO}_{CH_2.CH_2}$. *B.* Man löst 3 g Corydaldin in 100 ccm Salzsäure (D: 1,1), setzt 75 ccm H_2O zu und lässt unter Eiskühlung 15 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung eintropfen (D., L., *Soc.* **75**, 673). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser und Aether. Durch Erhitzen mit Natronlauge entsteht

unter Entwickelung von Stickstoff das Anhydrid $C_{11}H_{12}O_4$ der 2-Aethylol(2²)-5,6-Dimethoxybenzoësäure(1) (Spl. zu Bd. II, S. 1929).

S. 1765, Z. 7 v. u. statt: „β-Orcin" lies: „m-Xylorcin".

10) ***Everninsäure*** $C_9H_{10}O_4 + H_2O = (CH_3)(OH)(CH_3.O)C_6H_2.CO_2H + H_2O$ (?) (Methylätherorsellinsäure?) (*S. 1765—1766*). *B.* Aus Ramalsäure (s. u.) durch Kochen mit Baryt (neben Orcin und $BaCO_3$) (Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 254). — Liefert, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, Orcin (S. 581). — Salze: Baryumsalz, a) neutrales $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 8H_2O$. Farblose Nadeln; b) basisches $Ba.C_9H_8O_4 + H_2O$. Nadeln (H.).

***Aethylester** $C_{11}H_{14}O_4 = C_9H_9O_4.C_2H_5$ (*S. 1766*). *B.* Beim Erhitzen von evernsaurem Kalium (s. u.) mit C_2H_5J am Rückflusskühler oder im Rohre [neben Orcin (S. 581), CO_2 und KJ]: $C_{17}H_{15}O_7K + C_2H_5J + H_2O = C_{11}H_{14}O_4 + C_7H_8O_2 + CO_2 + KJ$ (H., *J. pr.* [2] **57**, 253). — Prismen. Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Alkohol.

***Evernsäure** $C_{17}H_{16}O_7 = C_{16}H_{13}O_6.O.CH_3$ (*S. 1766*). *V.* In Evernia-Arten (neben Ramalsäure, s. u.). Man trennt das Gemenge von evernsaurem und ramalsaurem Baryum durch Behandeln mit sehr verdünnter Salzsäure und darauffolgendes Ausäthern, wobei ramalsaures Baryum unzersetzt bleibt (H., *J. pr.* [2] **57**, 250). In Evernia prunastri (L.) var. vulgaris (Körber) (nicht aber in der var. thamnodes) (Flotow), Ramalina pollinaria (Zopf, *A.* **297**, 300, 306). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 169—170° (Z.), 168—169° (H.) unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Aether. — $K.C_{17}H_{15}O_7 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Hält bei 140° noch $1H_2O$ zurück.

Ramalsäure $C_{17}H_{16}O_7$. *V.* In Ramalina pollinaria, neben Evernsäure (s. o.) (H., *B.* **30**, 364; Z., *A.* **297**, 307). In Evernia-Arten (neben Evernsäure) (H., *J. pr.* [2] **57**, 253). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 179—180° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in heissem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Lösung in Alkalien gelblich, beim Erwärmen röthlich. Die alkoholische Lösung wird von $FeCl_3$ violett gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird Orcin (S. 581) erhalten. Mit Baryt entsteht neben Orcin Everninsäure. — $K.C_{17}H_{15}O_7$. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Hygroskopisch. — Baryumsalz: in Wasser fast unlöslich.

11) ***1-Aethylol(1¹)-2-Methylsäurephenol(4)*** $[CH_3.CH(OH)]^1C_6H_3(OH)^4(CO_2H)^2$.

Oxytrichlormethylphtalid $C_9H_5O_3Cl_3 = OH.C_6H_3\langle{}^{CO}_{CH.CCl_3}\rangle O$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Chloral und m-Oxybenzoësäure mit conc. Schwefelsäure auf 60—70° (Fritsch, *A.* **296**, 344). — Schmelzp.: 197—198°.

Methoxytrichlormethylphtalid $C_{10}H_7O_3Cl_3 = CH_3.O.C_6H_3\langle{}^{CO}_{CH.CCl_3}\rangle O$. *B.* Durch Condensation von Chloral und m-Methoxybenzoësäureäthylester mit 5 Thln. conc. Schwefelsäure (Fr., *A.* **296**, 352). — Schmelzp.: 135°. Liefert durch Erhitzen mit wässerigen Alkalien Methoxyphtalidcarbonsäure.

Aethoxytrichlormethylphtalid $C_{11}H_9O_3Cl_3 = C_2H_5.O.C_9H_4O_2Cl_3$. Schmelzp.: 118° (Fr., *A.* **296**, 352).

12) ***1,4-Dimethyl-2-Methylsäurephendiol(3,5), β-Orcincarbonsäure*** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H(OH)_2^{3,5}(CO_2H)^2$. *Als* **Methylester** $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_9O_2.CO.O.CH_3$ *dieser Säure ist die Substanz erkannt, welche früher unter den Bezeichnungen: Ceratophyllin (Hptw. Bd. III, S. 627), Atrarsäure (Hptw. Bd. II, S. 2083 u. Spl. dazu) und Physcianin (Hptw. Bd. III, S. 642) beschrieben wurde* (Hesse, *B.* **30**, 1988).

Methyläthersäure, Rhizoninsäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_6H(OH)(O.CH_3).CO_2H$. *B.* Bei Einwirkung von siedendem Barytwasser auf Rhizonsäure (S. 1037), neben β-Orcin und CO_2 (H., *B.* **31**, 664; *J. pr.* [2] **58**, 531). — Würfel aus Eisessig oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 186°. Sublimirt ohne Zersetzung. Leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Erhitzen mit Alkohol im Rohre entsteht der in Nadeln krystallisirende Ester. — $K.C_{10}H_{11}O_4 + H_2O$. Weisse Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hellblaue Nadeln.

Rhizonsäure $C_{19}H_{20}O_7 = C_6H(CH_3)_2(O.CH_3)(CO_2H).O.CO.C_6H(CH_3)_2(OH)_2$ oder $C_6H(CH_3)_2(O.CH_3)(OH).CO.O.C_6H(CH_3)_2(OH).CO_2H$. *V.* In Rhizocarpon geographicum (L.) DC. f. contiguum Fr. neben Rhizocarpsäure und Parellsäure (H., *J. pr.* [2] **58**, 527; *B.* **31**, 663). — Würfelähnliche Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 186° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Alkohol. Die sauer reagirende alkoholische Lösung wird mit $FeCl_3$ blau-violett, mit wenig Chlorkalklösung gelblich, mit mehr wieder farblos. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) liefert β-Orcin und CH_3J, kochendes Barytwasser β-Orcin, Rhizonin-

säure (S. 1036) und CO_2. Lässt sich nicht verestern. — Salze: $K.C_{19}H_{19}O_7$. Weisse Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Unlösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Ebenso. — $Pb.\bar{A}_2$. Mikroskopische, unlösliche Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$ mit 3 oder $4H_2O$. Blaugrün. Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln. Unlöslich in Wasser.

13) ***$\Delta^{2,4}$-Dihydrouvitinsäure*** $\begin{matrix} & CH_2.CH(CH_3).CH & \\ CO_2H.C & CH & C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bildet sich beim Schmelzen der Methyldihydrotrimesinsäure durch Abspaltung von CO_2 (Wolff, Heip, *A.* **305**, 143). — Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 235—236°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Aether, Chloroform und kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser. Reducirt Fehling'sche Lösung nur sehr langsam. Wird beim Kochen mit Wasser oder Eisenalaunlösung nicht angegriffen. Reduction mit Natriumamalgam liefert Δ^3-Tetrahydrouvitinsäure (S. 1025). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung entstehen kleine Mengen Uvitinsäure (S. 1068) bezw. Trimesinsäure, mehrstündiges Kochen mit 20%iger Natronlauge liefert ebenfalls Uvitinsäure. — $Ca.C_9H_8O_4$. Scheint $3^1/_2$ Mol. H_2O zu enthalten. Ist schwerer löslich als das Baryumsalz. — $Ba.C_9H_8O_4 + 2^1/_2H_2O$. Feine, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle.

14) ***Zweibasische Säure*** $C_9H_{10}O_4 = C_7H_8(CO_2H)_2$ (?). *B.* Beim Schmelzen von Dicampherylsäure mit KOH neben Isobuttersäure (Perkin jun., *Soc.* **75**, 186). — Farbloser Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen scheint ein Anhydrid überzudestilliren. — $Ag_2.C_9H_8O_4$. Amorpher Niederschlag.

15) ***Proteasäure.*** *V.* In den Blättern, holzigen Zweigen und Blüthen von Protea mellifera (Zuckerbusch) (Hesse, *A.* **290**, 319). — Körner. Schmelzp.: 187° unter Zersetzung (Verlust von CO_2). Unlöslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Aether. Mit $FeCl_3$ + wenig $KHCO_3$ entsteht eine blau-violette Färbung. — $Pb.C_9H_8O_4 + PbO + H_2O$. Gelblicher Niederschlag, erhalten aus der Säure und Bleizucker. Verliert bei 120° H_2O.

5. *Säuren $C_{10}H_{12}O_4$ (*S. 1766—1768*).

2) ****γ-Phenyl-α,γ-Dioxybuttersäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1766 bis 1767*). *Anhydrid $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5.CH.CH_2.CH(OH).CO$ (mit O-Brücke zwischen CH und CO) (*S. 1766*). *Entsteht aus Phenyl-γ-Brom-α-Oxybuttersäure bei der Einwirkung von Natriumamalgam nicht* (Fittig, *A.* **299**, 15).

*Phenyl-β-brom-α-oxybutyrolacton $C_{10}H_9O_3Br = C_6H_5.CH.CHBr.CH.OH$ (O——CO) (*S. 1766, Z. 8 v. u.*). *B.* Aus dem Dibromid der α-Oxy-β-Benzalpropionsäure durch Auflösen in warmem Wasser (Fittig, Petkow, *A.* **299**, 26) oder durch Behandlung mit kalter Sodalösung (Thiele, Sulzberger, *B.* **319**, 201). — *Darst.* Man löst 50 g Dibromid des Zimmtaldehydcyanhydrins in 200 ccm heissem Eisessig, setzt ein noch heisses Gemisch von 75 ccm H_2SO_4 und 200 ccm H_2O zu und kocht 2 Stunden; nach dem Erkalten versetzt man mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen kalten Wassers und krystallisirt das sich anfangs ölig ausscheidende, später erstarrende Lacton aus Wasser um (Th., S.). — Schmelzp.: 137,5—138°.

Acetylderivat $C_{12}H_{11}O_4Br = C_6H_5.CH.CHBr.CH.O.CO.CH_3$ (O——CO). *B.* Aus Phenylbromoxybutyrolacton (s. o.) und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig H_2SO_4 (Th., S., *A.* **319**, 202). — Monokline (Gossner, Groth) Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64,5°.

7a. Säuren $C_{13}H_{18}O_4$.

Dehydroirenoxylacton $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3.C_6H_3<\begin{matrix} C(CH_3)_2 — CO \\ CH(CH_2.OH).O \end{matrix}$ ist die früher als Trioxydehydroiren bezeichnete Verbindung (Hptw. Bd. III, S. 167) (Tiemann, *B.* **31**, 809 Anm.).

8. *Säuren $C_{15}H_{22}O_4$ (*S. 1770*).

2) ***Dihydrometasantoninsäure.*** Anhydrid, Dihydrometasantonin, Hydroisosantonin $C_{15}H_{20}O_3$. Constitution: $\begin{matrix} CH_2.C(CH_3).CH.CH_2.CH.O — \\ CO.C(CH_3).CH.CH_2.CH.CH(CH_3).CO \end{matrix}$ (vgl. Francesconi, *G.* **29** II, 197). *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Zinkstaub in ein abgekühltes Gemisch aus 3 g Metasantoninoxim (S. 1044), 125 g rauchende Salzsäure und 150 g Wasser (Fr., *G.* **25** II, 466). Aus Metasantonin (S. 1044) durch Reduction mit Zinkstaub in kalter

Salzsäure (Fr., *G.* **29** II, 236). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 181—182°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether. Für die Lösung in Chloroform (c = 2,9) ist $[\alpha]_D$: —102,6°. Reagirt nicht mit Acetylchlorid.

Oxim $C_{15}H_{21}O_3N$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 196° unter Zersetzung (Fr.). Sehr wenig löslich in Aether. Für die Lösung in Alkohol (c = 1,79) ist $[\alpha]_D$: —239°.

E. *Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ (*S. 1770—1861*).

I. *Säuren $C_8H_6O_4$ (*S. 1771—1773*).

A. Einbasische Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ (*S. 1771—1791*).

S. 1771, Z. 21 v. u. statt: „229" lies: „221".

2) ***1-Aethylonsäurephenol(4), p-Oxyphenylglyoxylsäure*** $HO.C_6H_4.CO.CO_2H$ (*S. 1771*). *B.* Durch Verseifen von Pikryl-p-Oxyphenylglyoxylsäureäthylester, welcher aus Pikrylphenol $(NO_2)_3C_6H_2.O.C_6H_5$ durch Einwirkung von Aethoxalylchlorid und $AlCl_3$ entsteht (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 948). Anisoylglyoxylsäure (s. u.) wird mit dem gleichen Gewicht KOH und 2 Thln. Wasser auf 170° erhitzt (B., *Bl.* [3] **19**, 75). — Krystalle. Schmelzp.: 172—173°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroleumäther. Giebt bei der Destillation im Vacuum ein Gemenge von p-Oxybenzoësäure und p-Oxybenzaldehyd. Beim Kochen mit Dimethylanilin entsteht eine reichliche Menge von p-Oxybenzaldehyd.

*p-Methoxyphenylglyoxylsäure, Anisoylglyoxylsäure $C_9H_8O_4 = CH_3.O.C_6H_4.CO.CO_2H$ (*S. 1771*). *B.* Bei der Oxydation von p-Methoxyacetophenon mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (Bougault, *C. r.* **132**, 783). Entsteht neben Anissäure bei vorsichtigem Erwärmen von 1 g p-Methoxypropiophenon mit der Lösung von 3 g $KMnO_4$ und 1 g Kali in 300 ccm Wasser (Wallach, Pond, *B.* **28**, 2716). Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 944). — Nadeln, welche bei 100° Krystallwasser verlieren. Schmelzp.: 93° (wasserfrei) (Bv.); 75° (W., P.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt bei der trockenen Destillation Anissäure. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung entseht gleichfalls Anissäure (Bg.).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Anisol, Aethoxalylchlorid und $AlCl_3$ (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 943). — Kp_{20}: 183°. Ist ein Gemenge der p- und m-Verbindung, in welchem die p-Verbindung vorherrscht.

4) ****1-Methylal-3-Methylsäurephenol(2), v-m-Aldehydosalicylsäure*** $(CHO)^1C_6H_3(OH)^2(CO_2H)^3$ (*S. 1772*). Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 80950; *Frdl.* **IV**, 195.

5) ****1-Methylal-3-Methylsäurephenol(4), a-m-Aldehydosalicylsäure*** $(CHO)^1C_6H_3(OH)^4(CO_2H)^3$ (*S. 1772*). *B.* Aus Salicylsäure, Formaldehyd, nitrobenzolsulfonsaurem Natrium und Gusseisenspähnen in Gegenwart von Salzsäure (Geigy, D.R.P. 105798; *C.* **1900** I, 523). — Schmelzp.: 245°. Verwendung für Triphenylmethanfarbstoffe: Chem Fabr. Schering, D.R.P. 80950; *Frdl.* **IV**, 195.

9) ***1-Aethylonsäurephenol(3), m-Oxyphenylglyoxylsäure*** $HO.C_6H_4.CO.CO_2H$. p-Amino-m-Methoxyphenylglyoxylsäure $C_9H_9O_4N = (NH_2)^4(CH_3.O)^3C_6H_3(CO.CO_2H)^1$. *B.* Anolog p-Aminophenylglyoxylsäure (S. 948) (Böhringer & Söhne, D.R.P. 117021; *C.* **1901** I, 237). — Gelbe Platten (aus Wasser). Färbt sich von 125° ab dunkler, sintert gegen 140° und schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°.

2. *Säuren $C_9H_8O_4$ (*S. 1773—1779*).

2) ****1-Propenylsäurephendiol(2,4), a-m-Dioxyzimmtsäure, Umbellsäure*** $(HO)_2^{2,4}C_6H_3(CH:CH.CO_2H)^1$ (*S. 1773—1775*). *Anhydrid, Umbelliferon $C_9H_6O_3 = HO.C_6H_3<\begin{matrix}O-CO\\CH:CH\end{matrix}$ (*S. 1773*). *V.* In der Sumbulwurzel. Fehlt in Umbelliferen-Opopanax, in der Rad. levistici und Rad. Mei. (Knitl, *Ar.* **237**, 270). — *B.* Beim Erhitzen von Ferulasäure (S. 1040) und Resorcin mit 55%iger Schwefelsäure im Rohre unter Abspaltung von Guajakol (Tschirch, Polášek, *Ar.* **235**, 128). Durch Erhitzen seiner α-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2013) über den Schmelzpunkt (v. Pechmann, Graeger, *B.* **34**, 386). In kleiner Menge beim Erhitzen von 1 Thl. Resorcin mit 1 Thl. $ZnCl_2$ auf 140° (Grinseaux, *Bl.* [3] **13**, 900). Aus Resorcin und Natriumformylessigester (Michael, *B.* **29**, 1794).

*Umbelliferon-4-Methyläther $C_{10}H_8O_3 = CH_3.O.C_9H_5O_2$ (*S. 1773—1774*). *B.* Durch trockene Destillation des Silbersalzes seiner β-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2013) (v. Pechmann, Graeger, *B.* **34**, 383).

***Acetylumbelliferon** $C_{11}H_8O_4 = CH_3.CO.O.C_9H_5O_2$ (*S. 1774*). *B.* Durch trockene Destillation von acetylumbelliferon-β-carbonsaurem Silber (v. P., G., *B.* **34**, 383).

3) ***1-Propenylsäurephendiol(2,5), 2,5-Dioxyzimmtsäure*** $(HO)_2C_6H_3.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1775—1776*). **x-Nitro-5-Methoxycumarin** $C_{10}H_7O_5N = CH_3.O.C_6H_2(NO_2)<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-CO}{CH:CH}$. *B.* Durch Nitrirung des Methoxycumarins (Hptw. Bd. II, S. 1775) (Biginelli, *G.* **27** II, 352). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 155—156°.

3,6(?)-Dinitro-5-Methoxycumarin $C_{10}H_6O_7N_2 = CH_3.O.C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-CO}{CH:CH}$. *B.* Aus Methoxycumarin (Hptw. Bd. II, S. 1775) und 5—6 Thln. Salpetersäure (D: 1,5) (B., *G.* **27** II, 349). — Gelbe Nadeln aus Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 149—150°.

x-Amino-5-Methoxycumarin $C_{10}H_9O_3N = CH_3.O.C_6H_2(NH_2)<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-CO}{CH:CH}$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (s. o.) (B., *G.* **27** II, 352). — Prismatische, blau fluorescirende Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 222—223°. Verwandelt sich beim Diazotiren in eine rothe, unlösliche Substanz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}O_7N$(?).

x-Acetamino-5-Methoxycumarin $C_{12}H_{11}O_4N = CH_3.O.C_6H_2(NH.C_2H_3O)<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-CO}{CH:CH}$. *B.* Aus der Aminoverbindung (s. o.) durch Essigsäureanhydrid (B., *G.* **27** II, 353). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 207—208°, nach dem ersten Schmelzen 211—212°.

3,6(?)-Diamino-5-Methoxycumarin $C_{10}H_{10}O_3N_2 = CH_3.O.C_6H(NH_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-CO}{CH:CH}$. *B.* Aus Dinitromethoxycumarin (s. o.), Essigsäure und Eisenpulver (B., *G.* **27** II, 350). — Nadeln oder Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 227—228°. Verwandelt sich beim Diazotiren in eine schwarze, unlösliche, nicht sublimirbare Substanz.

4) ***1-Propenylsäurephendiol(3,4), 3,4-Dioxyzimmtsäure, Kaffeesäure*** $(HO)_2C_6H_3.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1776—1778*). *V.* Im Ueberwallungsharz der Lärche (M. Bamberger, Landsiedl, *M.* **18**, 502). *B.* {Kaffeegerbsäure zerfällt ..... in Kaffeesäure und einen Zucker .... (Hlasiwetz, ...;} vgl. Kunz-Krause, *Ar.* **231**, 613; *B.* **30**, 1617). — Spaltet sich bei 200° in 3,4-Dioxystyrol und CO_2.

***3-Methyläthersäure, Ferulasäure** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3.O)(HO)C_6H_3.CH:CH.CH.CO_2H$ (*S. 1776*). {*V.* .... Asa foetida (Hlasiwetz, Barth, *A.* **138**, 64;} Tschirch, Polášek, *Ar.* **235**, 125). Im Umbelliferen-Opopanax frei (zu 0,216 %) und als Ester des Oporesinotannols (Knitl, *Ar.* **237**, 258). — *Darst.* {Man behandelt die Methyläther-p-Aminocumarsäure .... (Ulrich, ...;} vgl. D.R.P. 32914; *Frdl.* **I**, 588).

***Methylenäthersäure, Piperonylacrylsäure** $C_{10}H_8O_4 = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>C_6H_3.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1777*). *B.* Aus Piperonal und Malonsäure bei Gegenwart von Aminen oder alkoholischem Ammoniak (Knoevenagel, *B.* **31**, 2607).

Aethylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Aus Piperonal, Natrium und Essigester (Reychler, *Bl.* [3] **17**, 515; Baude, R., *Bl.* [3] **17**, 616). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 65° bis 68°. Kp: 317° (partielle Zersetzung). Löslich in Alkohol und Aether.

S. 1778, Z. 9 v. o. statt: „169°" lies: „199°".

S. 1778, Z. 19 v. o. statt: „$C_{10}H_{12}O_3$" lies: „$C_{16}H_{12}O_3$".

8) ***1-Propylon(1¹)-säure-Phenol(2), o-Oxybenzoylessigsäure*** $HO.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 1778*). **Anhydrid, β-Oxycumarin** $C_9H_6O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_2}{O-CO} = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):CH}{O\quad CO}$. *B.* Durch Erwärmen von β-Oxycumarin-α-Carbonsäureester mit alkoholischer Kalilauge (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 102097; *C.* **1899** I, 1261). — Krystallisirt aus heissem Wasser. Schmelzp.: 206°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, ebenso in Natronlauge.

3,5-Dichlor-β-Oxycumarin $C_9H_4O_3Cl_2$ = [Strukturformel: Benzolring mit Cl, Cl, CO.CH₂ und O—CO]. *B.* Durch Erwärmen von 3,5-Dichlor-β-Oxycumarin-α-Carbonsäureester mit alkoholischer Kalilauge (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 102097; *C.* **1899** I, 1261). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 275°.

S. 1778, Z. 2 v. u. statt: „56" lies: „51".

14) ***1-Propylon(1¹)-säure-Phenol(4), p-Oxybenzoylessigsäure*** $HO.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H$. **Anisoylessigsäureäthylester** $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$.

B. Aus Anisoylacetessigester durch Schütteln mit dem doppelten Gewicht 20%igem Ammoniak (SCHOONJANS, *C.* **1897** II, 616). — Farbloses Oel von angenehmem Geruch. Kp_{10}: 140—142°. D^{19}: 1,0338. Unlöslich in Wasser. Mischbar mit Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. Giebt mit Hydroxylaminchlorhydrat p-Methoxyphenylisoxazolon (s. u.). Wird durch alkoholische Kalilauge schon in der Kälte in Essigsäure und Anissäure gespalten. — $Cu(C_{12}H_{13}O_4)_2$. Olivgrüne Nadeln. Zersetzt sich bei 180°.

Dehydroanisoylessigsäure $C_{20}H_{16}O_6$ = (Ring: O, CO, $C.C_6H_4.O.CH_3$, $CH_3.O.C_6H_4.CO.CH$, CH, CO) (?)
B. Hinterbleibt bei Rectification des rohen Anisoylessigäthers (s. o.) (S., *C.* **1897** II, 616). — Goldgelbe, sehr leichte, schillernde Blättchen aus heissem Chloroform mit Alkohol. Leicht löslich in Chloroform, schwer in heissem Alkohol, unlöslich in allen übrigen Lösungsmitteln. Wird von conc. Schwefelsäure gelbroth gelöst; diese Lösung wird beim Erhitzen braun mit grüner Fluorescenz, dann farblos. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ purpurroth. Löslich in Ammoniak, wird bei Verdunsten des NH_3 unverändert abgeschieden. Die ammoniakalische mit HNO_3 genau neutralisirte Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen gelblichen, käsigen, lichtbeständigen Niederschlag.

p-Methoxyphenylisoxazolon $C_{10}H_9O_3N$ = $CH_3.O.C_6H_4.C—CH_2$ / $N.O.CO$. *B.* Aus Anisoylessigester (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin in Eisessig (S., *C.* **1897** II, 616). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 143° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Benzol, löslich in kaltem Alkali. Wird in Alkohol durch $FeCl_3$ tintenschwarz gefärbt.

15) ***1-Propylon(1²)-säure-Phenol(3), 3-Oxyphenylbrenztraubensäure*** $C_6H_4(OH).CH_2.CO.CO_2H$. **4-Nitro-3-Methoxyphenylbrenztraubensäure** $C_{10}H_9O_6N$ = $NO_2.C_6H_3(O.CH_3).CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitrokresol(3)-Methyläther und Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat (REISSERT, *B.* **31**, 398; D.R.P. 94630; *C.* **1898** I, 296). — Hellgelbe Kryställchen aus Eisessig, die 1 Mol. Krystalleisessig enthalten. Schmelzp.: 161°. Löst sich in Natronlauge mit tiefrother Farbe. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 107—108°.

Aethylester $C_{12}H_{13}O_6N$ = $NO_2.C_6H_3(O.CH_3).CH_2.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Alkohol (R., *B.* **31**, 398). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 142°.

6-Nitro-3-Methoxyphenylbrenztraubensäure $C_{10}H_9O_6N$ = $NO_2.C_6H_3(O.CH_3).CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Bei der Condensation von 6-Nitrokresol(3)-Methyläther mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat (R., SCHERK, *B.* **31**, 394). — Hellgelbe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Wasser. Die Alkalisalze lösen sich mit intensiv dunkelrother Farbe in Wasser. Die gelbrothen Calcium- und Baryum-Salze sind ebenfalls in Wasser leicht löslich.

16) ***5(?)-Acetosalicylsäure*** $C_6H_3(OH)^2(CO.CH_3)^5(CO_2H)^1$(?). *B.* Aus Salicylsäure und Acetylchlorid in Gegenwart von $FeCl_3$ (NENCKI, BIALOBRZESKI, *B.* **30**, 1776). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 210°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in 945 Thln. Wasser. Ist ungiftig und wirkt nicht antiseptisch. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung der Säure und ihre Salze roth. — $NH_4.C_9H_7O_4 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Wird bei 110° wasserfrei. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird bei 110° wasserfrei. — $K.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. Gelbliche Nädelchen. Wird bei 110° wasserfrei. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. Wird erst bei 150° wasserfrei.

Oxim $C_9H_9O_4N$ = $C_6H_3(OH)[C(:N.OH).CH_3].CO_2H$. *B.* Aus der Säure und NH_3O in Alkohol (N., B., *B.* **30**, 1777). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 175°. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung violett.

3. *Säuren $C_{10}H_{10}O_4$ (*S. 1779—1783*).

1) ****1¹-Methopropenylsäurephendiol(2,4), β-Methylumbellsäure*** $(HO)_2C_6H_3.C(CH_3):CH.CO_2H$ (*S. 1779—1781*). ***Anhydrid, β-Methylumbelliferon** $C_{10}H_8O_3$ = $HO.C_6H_3<{C(CH_3):CH \atop O — CO}$ (*S. 1779—1780*). *B.* Aus 4-Amino-β-Methylcumarin (S. 963) durch Diazotiren und Verkochen (v. PECHMANN, SCHWARZ, *B.* **32**, 3698). Durch 10-stdg. Stehenlassen einer bei 0° hergestellten Lösung äquimolekularer Mengen Diacetessigester (Spl. Bd. I, S. 318) und Resorcin (S. 564) in der 5-fachen Menge conc. Schwefelsäure (v. P., HANKE, *B.* **34**, 356). Durch ³/₄-stdg. Erwärmen einer Lösung von Acetylmalonsäure-

ester (Spl. Bd. I, S. 374) und Resorcin in conc. Schwefelsäure auf 30—40° (v. P., H., *B.* **34**, 357).

α-Chlor-β-Methylumbelliferon $C_{10}H_7O_3Cl = HO.C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3):CCl \\ O \quad\quad CO\end{matrix}$. *B.* Durch Zugeben von 160—170 ccm conc. Schwefelsäure bei 0—5° zu einer Mischung von 22 g Resorcin (S. 564) und 33 g α-Chloracetessigester (Spl. Bd. I, S. 238) und Ausfällen der Lösung nach 24-stdg. Stehen mit Wasser (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 357). — Wetzsteinähnliche Kryställchen mit $^1/_2 H_2O$ aus verdünntem Alkohol, die bei 105—110° wasserfrei werden und bei 236° schmelzen. Ziemlich schwer löslich. Die gelben Lösungen in Alkalien fluoresciren grünlich, die Lösungen in viel conc. Schwefelsäure blauviolett. Durch Kochen mit 10%iger Natronlauge entsteht m-Oxy-β-Methylcumarilsäure (Hptw. Bd. III, S. 730—731).

Acetylverbindung des α-Chlor-β-Methylumbelliferons $C_{12}H_9O_4Cl = (CH_3.CO.O)(CH_3)C_9H_3O_2Cl$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 161° (v. P., H., *B.* **34**, 358).

Benzoylverbindung des α-Chlor-β-Methylumbelliferons $C_{17}H_{11}O_4Cl = (C_6H_5.CO.O)(CH_3)C_9H_3.O_2Cl$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 163° (v. P., H., *B.* **34**, 358).

***3-Nitro-β-Methylumbelliferon** $C_{10}H_7O_5N = (HO)(NO_2)C_9H_3(CH_3)O_2$ (*S. 1780*). *B.* Aus β-Methylumbelliferon (S. 1040) und Salpeterschwefelsäure in conc. Schwefelsäure unterhalb 0° (v. P., OBERMILLER, *B.* **34**, 666). — Hellgelbe Nädelchen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 228—229°. Citronengelbe Prismen aus 2 Thln. Nitrobenzol + 1 Thl. Alkohol. Schmelzp.: 255°. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Durch Erhitzen mit conc. Ammoniak entsteht 2-Nitroresorcin (Hptw. Bd. II, S. 924).

3-Nitro-β-Methylumbelliferonmethyläther $C_{11}H_9O_5N = (CH_3.O)(NO_2)C_9H_3(CH_3)O_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-β-Methylumbelliferon (s. o.) mit CH_3J in Natriummethylatlösung auf 100° (v. P., O., *B.* **34**, 670). Durch Nitriren von β-Methylumbelliferonmethyläther (Hptw. Bd. II, S. 1780), neben der 5-Nitroverbindung (s. u.) (v. P., O.). — Gelbliche Kryställchen aus Eisessig. Schmelzp.: 230°.

3-Nitro-β-Methylumbelliferonacetat $C_{12}H_9O_6N = (CH_3.CO.O)(NO_2)C_9H_3(CH_3)O_2$. *B.* Durch 15 Minuten langes Kochen von 3-Nitro-β-Methylumbelliferon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (v. P., O., *B.* **34**, 672). — Blättchen aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 165—166°. Schwer löslich in Alkohol. Liefert bei der Reduction mit $SnCl_2$ + HCl in Eisessig 3-Acetamino-β-Methylumbelliferon (s. u.).

5(?)-Nitro-β-Methylumbelliferonmethyläther $C_{11}H_9O_5N = (CH_3.O)(NO_2)C_9H_3(CH_3)O_2$. *B.* Neben der 3-Nitroverbindung (s. o.), durch Nitriren von β-Methylumbelliferonmethyläther (v. P., O., *B.* **34**, 671). — Mattgelbe Nadeln. Schmelzp.: 281—282°.

***3-Amino-β-Methylumbelliferon** $C_{10}H_9O_3N = (HO)(NH_2)C_9H_3(CH_3)O_2$ (*S. 1781*). Strohgelbe Nädelchen aus Anilin + Alkohol. Beginnt bei 240° sich zu zersetzen und ist bei 269—270° völlig geschmolzen. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz (v. P., O., *B.* **34**, 668). Liefert mit salpetriger Säure β-Methylumbelliferon-3-Diazoanhydrid (Spl. zu Bd. IV, S. 1557).

3-Amino-β-Methylumbelliferonmethyläther $C_{11}H_{11}O_3N = (CH_3.O)(NH_2)C_9H_3(CH_3)O_2$. *B.* Durch Reduction von 3-Nitro-β-Methylumbelliferonmethyläther (s. o.) mit $SnCl_2$ (v. P., O., *B.* **34**, 671). — Gelbliche Nädelchen aus 30%igem Alkohol. Schmelzpunkt: 161°.

Das im Hptw. Bd. II, S. 1781, Z. 12 v. o. aufgeführte ***Nitrosoamino-β-Methylumbelliferon** $C_{10}H_8O_4N_2$ von v. PECHMANN, COHEN (*B.* **17**, 2138) *ist als β-Methylumbelliferon-3-Diazoanhydrid (Spl. zu Bd. IV, S. 1557) erkannt worden, daher hier zu streichen* (v. P., O., *B.* **34**, 661).

3-Acetamino-β-Methylumbelliferon $C_{12}H_{11}O_4N = (OH)(CH_3.CO.NH)C_9H_3(CH_3)O_2$. *B.* Durch Reduction von 3-Nitro-β-Methylumbelliferonacetat (s. o.) mit $SnCl_2$ + HCl in Eisessig (v. P., O., *B.* **34**, 672). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 290°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform. Die Lösungen in Alkohol, Alkalien und conc. Schwefelsäure fluoresciren rothstichig blau. $FeCl_3$ giebt eine braungrüne Reaction.

3-Diacetylamino-β-Methylumbelliferon $C_{14}H_{13}O_5N = (CH_3.CO)_2N.C_9H_3O_2(CH_3)(OH)$. *B.* Durch Lösen von Triacetyl-3-Amino-β-Methylumbelliferon (s. u.) in alkoholischem Kali (v. P., O., *B.* **34**, 672). — Nädelchen aus Essigsäure. Schmelzp.: 261—262°. Schwer löslich in Eisessig, sehr wenig in Alkohol. Die alkalischen Lösungen fluoresciren blau. Wird von kalter, conc. Salzsäure zur Monoacetylverbindung (s. o.) verseift. Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Aethenyl-3-Amino-β-Methylumbelliferon (S. 1042) und Essigsäure.

Triacetyl-3-Amino-β-Methylumbelliferon $C_{16}H_{15}O_6N = (CH_3.CO)_2N.C_9H_3O_2(CH_3)(O.CO.CH_3)$. *B.* Durch 10—15 Minuten langes Kochen von 3-Amino-β-Methylumbelliferon

(S. 1041) mit der 3-fachen Menge Eisessig und etwas Natriumacetat (v. P., O., *B.* **34**, 674). — Nadeln aus Eisessig. Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 183—184°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in Aethenyl-3-Amino-β-Methylumbelliferon (s. u.) und Essigsäureanhydrid. Wird von alkoholischem Kali unter Bildung von 3-Diacetylamino-β-Methylumbelliferon (S. 1041) gelöst.

Aethenyl-3-Amino-β-Methylumbelliferon $C_{12}H_9O_3N$ = $CH_3.C{<}^{O}_{N}{>}C_6H_2{<}^{C(CH_3):CH}_{O\quad CO}$. *B.* Durch Reduction von 3-Nitro-β-Methylumbelliferon (S. 1041), suspendirt in Eisessig, mit $SnCl_2$ + HCl bei 40—45° (v. P., O., *B.* **34**, 672). Durch Destilliren der Acetylverbindungen des 3-Amino-β-Methylumbelliferons (S. 1041) im Vacuum (v. P., O.). — Nadeln aus Benzol, die sich in der Mutterlauge in schwer lösliche, sechsseitige Prismen umwandeln. Schmelzp.: 202—203°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform. Geht durch Erwärmen mit Salzsäure in 3-Acetamino-β-Methylumbelliferon (S. 1041) über.

5(?)-Amino-β-Methylumbelliferonmethyläther $C_{11}H_{11}O_3N$ = $(CH_3.O)(NH_2)C_9H_3(CH_3)O_2$. *B.* Durch Reduction von 5(?)-Nitro-β-Methylumbelliferonmethyläther (S. 1041) (v. P., O., *B.* **34**, 671). — Blättchen aus Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: 221—222°. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün, die schwefelsaure rothviolett.

2) ****1²-Metho-1-Propenylsäure-Phendiol(3,4), α-Homokaffeesäure*** $(HO)_2C_6H_3.CH:C(CH_3).CO_2H$ (*S. 1781*). ***Methylenäthersäure** $C_{11}H_{10}O_4$ = $CH_2:O_2:C_6H_3.CH:C(CH_3).CO_2H$ (*S. 1781*). Schmelzp.: 198—199° (Moureu, *Bl.* [3] **15**, 657; *A. ch.* [7] **15**, 125).

S. 1782, Z. 14 v. o. statt: „$C_6H_5.CH_2.CO$“ lies: „$C_6H_5.CH_2$“.
S. 1782, Z. 21 v. o. statt: „2563“ lies: „2562“.

7) ****1-Aethylol(1¹)-2-Aethylonsäurebenzol*** $CH_3.CH(OH).C_6H_4.CO.CO_2H$ (*S. 1782*). Dem im *Hptw. Bd. II, S. 1782, Z. 9 v. u.* aufgeführten **Acetylderivat** $C_{13}H_{12}O_7NCl$ wird von Zincke (*A.* **295**, 2, 5) die Constitution: $C_6H_4{<}^{CO.CO\qquad O}_{CH(O.CH_3).CCl.N(CO.CH_3)O.OH}$ beigelegt.

10) ***β-p-Oxybenzoylpropionsäure*** $HO.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Aethyläthersäure, p-Aethoxybenzoylpropionsäure** $C_{12}H_{14}O_4$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Bernsteinsäureanhydrid und Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 404). — Rhombische, flache Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 138—139°.

4. *Säuren $C_{11}H_{12}O_4$ (*S. 1783—1784*).

5) *Die im Hptw. Bd. II an dieser Stelle behandelte Säure besitzt wahrscheinlich die Constitution eines* ***1-Methyl-4-Metho(4¹)-Propenylsäurephendiols(3,5)*** $(CH_3)^1C_6H_2(OH)_2^{3,5}[C(CH_3):CH.CO_2H]^4$ (v. Pechmann, Hanke, *B.* **34**, 358).

α-Chlordimethyloxycumarin $C_{11}H_9O_3Cl$ = $(CH_3)(OH)C_6H_2{<}^{C(CH_3):CCl}_{O\quad CO}$. *B.* Durch 2½-stdg. Einwirkung von 90 ccm conc. Schwefelsäure auf ein Gemisch von 12 g Orcin und 16 g α-Chloracetessigester bei niederer Temperatur (v. Pechmann, Hanke, *B.* **34**, 359). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 295°. Löslich in Alkalien und conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

Acetylverbindung $C_{13}H_{11}O_4Cl$ = $(CH_3.CO.O)(CH_3)_2C_9H_2O_2Cl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol (v. P., H., *B.* **34**, 359).

Benzoylverbindung $C_{18}H_{13}O_4Cl$ = $(C_6H_5.CO.O)(CH_3)_2C_9H_2O_2Cl$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform (v. P., H.).

6) ***2-Butylon(2³)-ol(2¹)-Benzoësäure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid, Acetonylphtalid, Phtaliddimethylketon** $C_{11}H_{10}O_3$ = $C_6H_4{<}^{CH.CH_2.CO.CH_3}_{CO}{>}O$. *B.* Man lässt die Lösung von 10 g Phtalaldehydsäure und 9 g Aceton in 900 g Wasser mit 40 ccm 10%iger Natronlauge 1—2 Tage stehen, säuert an und äthert die filtrirte Lösung aus (Hamburger, *M.* **19**, 428). — Weisse, anscheinend quadratische Platten aus Wasser. Schmelzp.: 67—68°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Chloroform und Petroleumäther. Verbraucht bei der Titration 1 Aeq. Alkali unter langsamer Neutralisation (wahrscheinlich Uebergang in $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3$) (Fulda, *M.* **20**, 702).

Oxime $C_{11}H_{11}O_3N$. a) Verbindung vom Schmelzp.: 127—128° $CH_3.C(:NOH).CH:CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus dem Acetonylphtalid (s. o.), $NH_2.OH.HCl$ und Natronlauge

beim Stehen in alkoholischer Lösung (H., *M.* **19**, 433). — Gelbliche Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 127—128°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser und Chloroform. Löslich in $NaHCO_3$. Lässt sich ohne Neutralisationsverzögerung titriren (Fulda, *M.* **20**, 713). Verwandelt sich beim Lösen in siedendem Wasser in eine isomere Verbindung vom Schmelzp.: 59° (s. u.) Beide Verbindungen geben durch Behandlung mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäure das gleiche **Acetylproduct** $C_{13}H_{13}O_4N$ vom Schmelzp.: 99—101°.

b) **Verbindung vom Schmelzp.:** 59° $C_6H_4\langle$ CH.CH$_2$.C(:N.OH).CH$_3$ >O CO $\rangle$. *B.* S. oben sub a (H.). — Schmelzp.: 59°. Unlöslich in $NaHCO_3$. Zeigt Verzögerung bei der Neutralisation (F., *M.* **20**, 714).

4a. Säuren $C_{12}H_{14}O_4$.

1) ***β-p-Oxyphenyl-γ-Acetbuttersäure*** $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_4.OH).CH_2.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_4.O.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Man kocht 20 Stunden 25 g Natriumsalz des p-Methoxyphenylhydroresorcylsäureesters mit 30 g krystallisirtem Baryt und 500 ccm Wasser, versetzt mit HCl und erhitzt das gefällte Oel auf 165° (Vorländer, Knötzsch, *A.* **294**, 331). — Strauchförmige Gebilde aus kochendem Wasser. Schmelzp.: 104°.

Oxim $C_{13}H_{17}O_4N = CH_3.C(:N.OH).CH_2.CH(C_6H_4.O.CH_3).CH_2.CO_2H$. Schmelzp.: 169° (V., K.).

2) ***α-Benzoyl-γ-Oxyvaleriansäure*** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CO.C_6H_5).CO_2H$. **Chlorderivat des Anhydrids, 2-Benzoyl-5-Chlorpentanolid(1,4)** $C_{12}H_{11}O_3Cl = Cl.CH_2.CH.CH_2.CH.CO.C_6H_5$ (O — CO). *B.* Die aus Natrium-Benzoylessigsäure-Methylester oder -Aethylester durch Behandlung mit Epichlorhydrin entstehende Natriumverbindung wird mit Salzsäure zersetzt (Haller, *C. r.* **132**, 1459). — Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Petroläther. Bei Einwirkung von kalter Kalilauge entsteht das Kaliumsalz der entsprechenden Oxysäure; beim Erhitzen tritt gleichzeitig Ketonspaltung und Säurespaltung ein unter Bildung von CO_2, Benzoësäure, Dioxyvaleriansäure und 4-Benzoylbutandiol(1,2).

2-Benzoyl-5-Brompentanolid(1,4) $C_{12}H_{11}O_3Br$. *B.* Analog der entsprechenden Chlorverbindung (s. o.) (H., *C. r.* **132**, 1461). — Nadeln. Schmelzp.: 92—93°.

3) ***1-Methyl-2-Methylal-4-Methoäthyl-6-Methylsäurephenol(5), Formylthymotinsäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H(CHO)(OH)(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 1 g o-Thymotinsäure mit 5 ccm Natronlauge (100:43) und 1,5 ccm Chloroform (V. Meyer, *B.* **28**, 2796). — Schmelzp.: 180—185°. — Ag.Ā.

4b. γ-Benzoyl-β,γ-Dimethyl-β-Oxybuttersäure $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5.CO.CH(CH_3).C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2H$.

Oximanhydrid, Phenyl-Dimethyldihydroisoxazolessigsäure $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5.C.CH(CH_3).C(CH_3).CH_2.CO_2H$ (N — O). *B.* Aus β-γ-Dimethyl-γ-Benzoylcrotonsäure und Hydroxylamin (Bossi, *G.* **29 I**, 10). — Gelbliches Oel. — $Ag.C_{13}H_{14}O_3N$.

4c. β-p-Oxyphenyl-γ-Isobutyrylbuttersäure $C_{14}H_{18}O_4 = HO.C_6H_4.CH[CH_2.CO.CH(CH_3)_2].CH_2.CO_2H$.

Methyläthersäure $C_{15}H_{20}O_4 = CH_3.O.C_6H_4.CH[CH_2.CO.CH(CH_3)_2](CH_2.CO_2H)$. *B.* Man kocht Anisalmethyl-Isopropylketon (15 g) mit Natriummalonsäureäthylester (1,8 g Natrium, 12 g Ester) in wasserfreiem Aether 3—4 Stunden, verseift den resultirenden öligen Ester mit kalter, wässerig-alkoholischer Kalilauge, fällt die Säure mittels verdünnter Schwefelsäure und erhitzt die Säure zur CO_2-Abspaltung (Vorländer, Knötzsch, *A.* **294**, 334). — Schmelzp.: 118°.

Amid der Methyläthersäure $C_{15}H_{21}O_3N = CH_3.O.C_6H_4.CH[CH_2.CO.CH(CH_3)_2](CH_2.CO.NH_2)$. *B.* Durch Kochen der Säure (2 g) mit Essigsäureanhydrid (9 g) und Schütteln des nach Abtreiben der Essigsäure durch Destillation zurückbleibenden Oeles mit wässerigem, conc. Ammoniak (V., K., *A.* **294**, 335). — Nadeln aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 158—159°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

5. *Säuren $C_{15}H_{20}O_4$ (*S. 1785—1791*).

1) ****Santoninsäure*** (*S. 1785—1788*). ***Anhydride** $C_{15}H_{18}O_3$ (*S. 1785—1788*).

a) **Santonin* (*S. 1785—1787*). Constitution: $\begin{array}{l}CO.C(CH_3).C.CH_2.CH.CH(CH_3)\\ CH_2.C(CH_3).C.CH_2.CH.O\end{array}{>}CO$ (vgl. Francesconi, *G.* 29 II, 181). Krystallisationsgeschwindigkeit: Bogojawlensky, *Ph. Ch.* 27, 595. Spec. Drehungsvermögen in Salpetersäure (D: 1,33): $[\alpha]_D^{30}$: —246°, in Schwefelsäure (D: 1,82): $[\alpha]_D^{27}$: —409°, in Schwefelsäure (D: 1,68): $[\alpha]_D^{27}$: —361°, in Phosphorsäure (D: 1,697): $[\alpha]_D^{27}$: —325° (Andreocci, Bertolo, *B.* 31, 3131). Wird von verdünnter Schwefelsäure bei 50—60° in Lävodesmotroposantonin (S. 1046) übergeführt. Reduction mit Natriumamalgam in Gegenwart von Alkali: Jaffé, *H.* 22, 550. {Wird Santonin einem Hunde eingegeben, so erscheint im Harn} *α-Oxysantonin* $C_{15}H_{18}O_4$ (Spl. zu Bd. II, S. 1959). Im Kaninchenharn tritt unter diesen Umständen β-Oxysantonin auf, neben wenig α-Oxysantonin (J.).

Reactionen. Santonin färbt sich nach dem Erhitzen mit H_2SO_4 und Wasser durch einige Tropfen $FeCl_3$-Lösung violett (Bertolo, *G.* 29 II, 102). 2—3 Tropfen einer alkoholischen Santoninlösung, mit 1—2 Tropfen 2%iger alkoholischer Furfurollösung und dann mit 2 ccm conc. Schwefelsäure versetzt, liefern beim Erhitzen in flachen Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zunächst purpurrothe, dann blauviolette und dunkelblaue Färbung, endlich schwarze Fällung (empfindliche Reaction) (Thaeter, *Ar.* 235, 410). Nachweis im Harn (Daclin, *P. C. H.* 38, 326). — Quantitative Bestimmung: T., *Ar.* 235, 401; 237, 626; 238, 383; Katz, *Ar.* 237, 245; 238, 100.

Santoninindustrie s. *Ch. Ind.* 21, 444.

Verbindung mit Salpetersäure $C_{15}H_{18}O_3.HNO_3$ = $\begin{array}{l}{NO_2.O \atop HO}{>}C—C(CH_3).C.CH_2.CH.CH(CH_3)\\ \qquad CH_2.C(CH_3).C.CH_2.CH.O\end{array}{>}CO$. *B.* Aus Santonin und reiner, conc. Salpetersäure (Andreocci, *C.* 1897 I, 169). — Erweicht bei 120—140°, dissociirt beim Schmelzen sowie durch Lösen in Wasser oder Alkohol.

*Santoninoxim $C_{15}H_{19}O_3N + H_2O$ (*S. 1786*). Die krystallwasserhaltige Verbindung geht durch Erhitzen auf ca. 220° in Santonin über (Wedekind, *B.* 32, 1413).

*Santoninamin $C_{15}H_{21}O_2N$ (*S. 1786—1787*). Constitution:
$\begin{array}{l}NH_2.CH.C(CH_3).C.CH_2.CH.CH(CH_3)\\ CH_2.C(CH_3).C.CH_2.CH—\quad O\end{array}{>}CO$ (vgl. Francesconi, *G.* 29 II, 204).

S. 1787, Z. 19 v. o. statt: „B. 5" lies: „Bl. 5".

d) **Santonid* (*S. 1788*). Löslich in Kalilauge, dabei in Isosantonsäure (S. 1046) übergehend, diese Umwandlung erfolgt auch beim Eindampfen mit Salzsäure (Francesconi, *G.* 25 II, 471).

f) ***Isosantonin*** (*S. 1788*) [von Francesconi (*G.* 25 II, 464) ***Metasantonin*** genannt].
Constitution: $\begin{array}{l}CO.C(CH_3).CH.CH_2.C.CH(CH_3)\\ CH_2.C(CH_3).CH.CH_2.C\quad—O\end{array}{>}CO$, Francesconi, *G.* 29 II, 194, 235).
B. {Man erwärmt 1 Thl. *Santonsäure* 3 Stunden mit 10 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade und verdünnt dann mit Wasser (Cannizzaro, Valente, *J.* 1880, 894;} Francesconi, *G.* 25 II, 464).

Oxim $C_{15}H_{19}O_3N + H_2O$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 220° unter Zersetzung (F., *G.* 25 II, 465). Für eine 1,678%ige Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D$: —377°. Beim Behandeln mit Zinkstaub + Salzsäure entsteht Dihydrometasantonin (S. 1038).

2) **Santonsäure* (*S. 1788—1789*). Constitution: $\begin{array}{l}CO.C(CH_3).CH.CH_2.CH.CH(CH_3).CO_2H\\ CH_2.C(CH_3).CH.CH_2.CO\end{array}$ (Francesconi, *G.* 29 II, 183). *Darst.*: F., *G.* 29 II, 224. — Schmelzp.: 163,6°. Durch Einwirkung von Brom in Chloroform bei Gegenwart von Wasser entsteht Triketosantonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2049). Beim Erhitzen mit Eisessig auf 300° wird Metasantonsäure (S. 1045), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird Acetylsantonsäure (s. u.), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat Diacetylmetasantonsäure (S. 1045) gebildet. Durch Einwirkung von Diazobenzol entsteht Santonsäuredisazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1474).

Tribrom-α-Santonin $C_{15}H_{15}O_3Br_3$. *B.* Beim raschen (innerhalb 30 Minuten) Hinzufügen von 12 ccm Brom in 12 ccm Chloroform zu einer gut gekühlten Lösung von 10 g Santonsäure in 50 ccm mit Wasser angefeuchtetem Chloroform (F., *G.* 29 II, 256). — Krystalle aus Aether + Essigester. Schmelzp.: 187—188°.

*Santonsäuremethylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$ (*S. 1788*). Verhalten gegen Hydroxylamin: Wedekind, *B.* 32, 1412.

*Monoacetylderivate der Santonsäure $C_{17}H_{22}O_5$ (*S. 1789*). b) ***Acetylsanton-***

säure vom Schmelzp.: 197—198° $\begin{matrix}CO.C(CH_3).CH.CH_2.CH.CH(CH_3).CO \\ CH_2.C(CH_3).CH.CH_2.C(O.CO.CH_3).O\end{matrix}$ (F., *G.* **29** II, 200). *B.* Bei 7-stdg. Kochen von Santonsäure mit 10 Thln Essigsäureanhydrid (F., *G.* **25** II, 462). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 197—198°. Fast unlöslich in kaltem Aether.

*Chlorid der Santonsäure $C_{15}H_{19}O_3Cl$ (*S. 1789, Z. 15 v. o.*). Constitution: $\begin{matrix}O.CCl.C(CH_3).CH.CH_2.CH.CH(CH_3).CO \\ CH_2.C(CH_3).CH.CH_2.CO\end{matrix}$ (F., *G.* **29** II, 202).

*Santonsäureoxim $C_{15}H_{21}O_4N$ (*S. 1789*). Constitution: $\begin{matrix}HO.N:C—C(CH_3).CH.CH_2.CH.CH(CH_3).CO_2H \\ CH_2.C(CH_3).CH.CH_2.CO\end{matrix}$ (Francesconi, *G.* **29** II, 192).

Santonsäuremethylesteroxim $C_{16}H_{23}O_4N$. a) ***α-Oxim*** $C_{16}H_{23}O_4N$. *B.* Neben dem β-Oxim durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Santonsäuremethylester (S. 1044) in Alkohol (Wedekind, *B.* **32**, 1413). — Tetraëdrische Krystalle. Schmelzp.: 158—159°. $[\alpha]_D^{26}$: —40,66° in 1,5%iger, alkoholischer Lösung.

b) ***β-Oxim*** $C_{16}H_{23}O_4N + H_2O$ oder $C_{16}H_{25}O_5N$? *B.* S. oben das α-Oxim. — Nadeln. Schmelzp.: 193—194°. Schwerer löslich in Alkohol als das α-Oxim. $[\alpha]_D^{19}$: +18,15° in 0,8%iger, alkoholischer Lösung (W.).

Dioxim der Santonsäure $C_{15}H_{22}O_4N_2 = \begin{matrix}HO.N:C—C(CH_3).CH.CH_2.CH.CH(CH_3).CO_2H \\ CH_2.C(CH_3).CH.CH_2.C:N.OH\end{matrix}$. *B.* Bei 4—5-tägiger Einwirkung von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat (20 bis 30 Mol.-Gew.) auf in Alkali gelöste Santonsäure (F., *G.* **29** II, 227). — Weisse Masse. Schmelzp.: 120—125° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. $[\alpha_D$: —102,4° (in Alkohol, c = 3). — $Ba(C_{15}H_{21}O_4N_2)_2$.

Phenylhydrazon der Santonsäure $C_{21}H_{26}O_3N_2$. *B.* Bei der Einwirkung einer wässerigen Lösung von Phenylhydrazinacetat (2 Mol.-Gew.) auf eine wässerige Lösung von Santonsäure (1 Mol.-Gew.) (F., *G.* **29** II, 229). — Glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 174°. Löslich in Aether und warmem Alkohol.

Phenylhydrazon des Phenylhydrazids der Santonsäure $C_{27}H_{32}O_2N_4$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von Santonsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 120° bis 130° (F., *G.* **29** II, 229). — Gelbes Pulver aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 95° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Alkalicarbonaten, leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure.

3) ****Metasantonsäure*** (*S. 1789*). Constitution: $\begin{matrix}CO.C(CH_3).CH.CH_2.CH.CH(CH_3).CO_2H \\ CH_2.C(CH_3).CH.CH_2.CO\end{matrix}$ (Francesconi, *G.* **29** II, 187). Stereoisomer mit Santonsäure (S. 1044). *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von Santonsäure mit Eisessig auf 300° (F., *G.* **25** II, 469). — $[\alpha]_D$: —94° (in Chloroform) (F., *G.* **29** II, 233).

Acetylmetasantonsäure $C_{17}H_{22}O_5 = \begin{matrix}O\text{———————} \\ CH_3.CO.O.C—C(CH_3).CH.CH_2.CH.CH(CH_3).CO \\ CH_2.C(CH_3).CH.CH_2.CO\end{matrix}$ (F., *G.* **29** II, 200). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Metasontonsäure mit Essigsäureanhydrid (F., *G.* **25** II, 470). — Schmelzp.: 202—203°. Sehr wenig löslich in Aether.

Diacetylmetasantonsäure $C_{19}H_{24}O_6 = C_{15}H_{18}O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei 7-stdg. Kochen von 25 g Santonsäure mit 100 g Essigsäureanhydrid und 50 g Natriumacetat (F., *G.* **25** II, 462). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 207°. Sehr wenig löslich in Aether. Beim Verseifen durch alkoholisches Kali entsteht Metasantonsäure.

Oxim des Metasantonsäuremethylesters $C_{16}H_{23}O_4N = C_{15}H_{19}(:N.OH)O_3.CH_3$. Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 171° (Francesconi, *G.* **25** II, 469; **29** II, 233). Für die alkoholische Lösung (c = 3) ist $[\alpha]_D$: —175°.

Oxim des Metasantonsäureäthylesters $C_{17}H_{25}O_4N$. Schmelzp.: 166° (F., *G.* **29** II, 233).

Dioxim der Metasantonsäure $C_{15}H_{22}O_4N_2$. *B.* Analog dem Dioxim der Santonsäure (s. o.) (F., *G.* **29** II, 234). — Schmelzp.: 115—120°.

4) ****Parasantonsäure*** (*S. 1789—1790*). Schmelzp.: 170° (Francesconi, *G.* **25** II, 474). Verbindet sich nicht mit NH_3O. Mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Acetylderivat.

5) ****Desmotroposantoninsäure*** (*S. 1790*).

Zur Stereoisomerie der Desmotroposantonine: Andreocci, *R. A. L.* [5] **8** I, 83. — Die Desmotroposantonine färben sich nach dem Erhitzen mit H_2SO_4 und Wasser durch einige Tropfen $FeCl_3$ violett (Bertolo, *G.* **29** II, 102).

*Anhydrid, Desmotroposantonin $C_{15}H_{18}O_3$ (*S. 1790*). *B.* {.... (ANDREOCCI, ...}; vgl. auch: WEDEKIND, *B.* 31, 1677). Durch Salpetersäure entstehen — je nach den Bedingungen — Nitrodesmotroposantonin, Nitrooxydesmotroposantonin (s. u.) oder eine Verbindung vom Schmelzp.: 145° (A., *C.* **1897** I, 169).

S. 1790, Z. 19 v. u. statt: „$C_{15}H_{20}O_4$" lies: „$C_{15}H_{20}O_3$".

*Benzyläther $C_{22}H_{24}O_3 = C_{15}H_{17}O_2.O.CH_2.C_6H_5$ (*S. 1790*). *Darst.*: CASTORO, *G.* **25** II, 352. — Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

Nitrodesmotroposantonin $C_{15}H_{17}O_4N$ = [Strukturformel: Ring mit O_2N, HO, CH_3, CH_3; CH_2, CH.O, >CO, CH.CH.CH_3, CH_2]. *B.* Aus Desmotroposantonin (s. o.) und Salpetersäure (D: 1,25) bei Schneekühlung (ANDREOCCI, *C.* **1897** I, 169). — Schmelzp.: 191°. Löslich in Alkohol, Essigsäure und Sodalösung mit blutrother Farbe.

Nitrooxydesmotroposantonin $C_{15}H_{17}O_5N$. *B.* Aus Desmotroposantonin (s. o.) und Salpetersäure (D: 1,4) bei gewöhnlicher Temperatur (A., *C.* **1897** I, 169). — Schmelzp.: ca. 240°.

6) ****Isodesmotroposantoninsäure*** (*S. 1790—1791*). *Anhydrid, Isodesmotroposantonin $C_{15}H_{18}O_3$ (*S. 1790—1791*). $[\alpha]_D$: *+127,9° in Alkohol (c = 1,32)* (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 477).

*Benzyläther $C_{22}H_{24}O_3 = C_{15}H_{17}O_2.O.C_7H_7$ (*S. 1791*). *Darst.*: CASTORO, *G.* **25** II, 354. — Sehr leicht löslich in Aether, mässig in kaltem Alkohol.

7) ***Lävodesmotroposantoninsäure.*** *B.* Das Baryumsalz $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ entsteht beim Erwärmen von Lävodesmotroposantonin (s. u.) mit Barytwasser (ANDREOCCI, BERTOLO, *R. A. L.* [5] 7 II, 322).

Anhydrid, Lävodesmotroposantonin $C_{15}H_{18}O_3$ (wahrscheinlich enantiomorph mit Isodesmotroposantonin, s. oben sub Nr. 6). *B.* Durch Erwärmen von Santonin (S. 1044) mit verdünnter Schwefelsäure auf 56—60° (A., B., *B.* 31, 3131; *R. A. L.* [5] 7 II, 320). — Prismen. Schmelzp.: 194°. Löslich in Alkohol, Essigsäure und $CHCl_3$. $[\alpha]_D^{28}$: —139,4° in 1,5—2%iger alkoholischer Lösung. Liefert mit Zinkstaub + Essigsäure d-santonige Säure (S. 977).

Aethyläther, Lävoäthyldesmotroposantonin $C_{17}H_{22}O_3 = C_{15}H_{17}O_2.O.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von C_2H_5J und Natriumäthylat auf Lävodesmotroposantonin (A., B., *B.* **31**, 3132; *R. A. L.* [5] 7 II, 323). — Prismen. Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich, ausser in Petroleumäther. $[\alpha]_D^{27}$: —129,3°. Liefert mit Zinkstaub + Essigsäure d-äthyläthersantonige Säure (S. 977).

Acetylderivat, Lävoacetyldesmotroposantonin $C_{17}H_{20}O_4 = C_{15}H_{17}O_2.O.CO.CH_3$. *B.* Aus Lävodesmotroposantonin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (A., B.). — Nadeln. Schmelzp.: 154°. $[\alpha]_D^{27}$: —122,9° in absolutem Alkohol. $[\alpha]_D$: —119° in 10%iger Eisessiglösung (A., *G.* **29** I, 514).

Partiell racemisches Acetyldesmotroposantonin $C_{17}H_{20}O_4 = C_{15}H_{17}O_2.O.C_2H_3O$. *B.* Aus der linksdrehenden Acetylverbindung (Schmelzp.: 154°) (s. o.) und der rechtsdrehenden (Schmelzp.: 156°) (Hptw. Bd. II, S. 1790, Z. 8 v. u.). — Schmelzp.: 142°. $[\alpha]_D^{24}$: —12,8° in ca. 8%iger Eisessiglösung. Giebt bei der Verseifung ein Gemisch von Desmotroposantonin (Schmelzp.: 260°) (s. o.) und Lävodesmotroposantonin (Schmelzp.: 194°) (A., *R. A. L.* [5] **8** I, 81; *G.* **29** I, 513).

8) ***Racemische Desmotroposantoninsäure.*** Anhydrid, racemisches Desmotroposantonin $C_{15}H_{18}O_3$. *B.* Durch Hydrolyse von rac. Acetyldesmotroposantonin (s. u.) mittels KOH (ANDREOCCI, BERTOLO, *B.* **31**, 3132; *R. A. L.* [5] 7 II, 325). — Schmelzp.: 198°. Löslich in Alkohol, Essigsäure und $CHCl_3$. Wird von Zink + Essigsäure zu rac. Santonigsäure (S. 978) reducirt.

Racemoäthyldesmotroposantonin $C_{17}H_{22}O_3 = C_{15}H_{17}O_2.O.C_2H_5$. *B.* Durch Vereinigung von Isoäthyldesmotroposantonin (Hptw. Bd. II, S. 1791, Z. 13 v. o.) mit Lävoäthyldesmotroposantonin (s. o.) (A., B., *R. A. L.* [5] 7 II, 325). — Schmelzp.: 106°.

Racemoacetyldesmotroposantonin $C_{17}H_{20}O_4 = C_{15}H_{17}O_2.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Vereinigung des Acetylisodesmotroposantonins (Hptw. Bd. II, S. 1791, Z. 19 v. o.) mit dem Lävoacetyldesmotroposantonin (s. o.) (A., B.). — Schmelzp.: 145°.

9) ***Isosantonsäure.*** *B.* Durch Behandlung von Santonid (S. 1044) mit conc. Salzsäure (FRANCESCONI, *G.* 25 II, 471). — Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in Wasser. Für die Lösung in Chloroform (c = 3,38) ist $[\alpha]_D$: —73,92. Verbindet sich nicht mit NH_3O. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Acetylderivat, sondern wird Santonid zurückgebildet.

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. Dicke Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 69° bis 70° (Fr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Für die Lösung in Chloroform (c = 2,3) ist $[\alpha]_D$: —50,2°.

Aethylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 76° (Fr.).

B. *Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ (*S. 1791—1861*).

I. *Säuren $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (*S. 1792—1840*).

1) ****Phtalsäure*** $C_6H_4(CO_2H)_2$[1,2] (*S. 1792—1826*). *B.* Durch Erhitzen von Naphtalin (S. 95) oder gewissen Derivaten desselben mit Vitriolöl und Hg oder $HgSO_4$ auf 220—300° (Gräbe, *B.* **29**, 2806). Durch Oxydation von Pseudophenylessigsäure (S. 831) mit Kaliumpermanganat, neben Benzaldehyd, Terephtalsäure (S. 1063), Benzoësäure und trans-Cyclopropantricarbonsäure(1,2,3) (Spl. Bd. I, S. 416) (Braren, Buchner, *B.* **34**, 995). — *Darst.* Durch Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäuremonohydrat und Hg-Sulfat bis 300° und darüber (Bad. Anilin- u. Sadaf., D.R.P. 91202; *Frdl.* **IV**, 164). — Schmelzp.: gegen 195° (Gr.). Zersetzungspunkt: 196—199° unter Aufschäumen (bei gepulverter Substanz) (Br., Bu., *B.* **34**, 995). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 11,7 Thle. (Gr.). Elektrisches Leitvermögen: Kortright, *Am.* **18**, 369. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193. Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 687. Beim Erhitzen mit Aetznatron auf über 300° wird Benzoësäure gebildet (Gr.). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 923,0 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **55**, 266). — $Na.C_8H_5O_4$ ist krystallwasserfrei (Salzer, *B.* **30**, 1496). — $Na_2.C_8H_4O_4 + 2$ bezw. $3H_2O$ (S.). — $Ca(C_8H_5O_4)_2$. Oktaëdrische Krystalle. Zersetzt sich bei 140° unter Abscheidung von Phtalsäureanhydrid (S. 1048) (S.). — $Ca(C_8H_5O_4)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Löslich in 48 Thln. kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Giebt bei 80—120° das Krystallwasser, bei 140° Phtalsäure ab (S.). — $^*Ca.C_8H_4O_4 + H_2O$. Löslich in etwa 250 Thln. Wasser (S.). — *Anilinsalz $C_8H_6O_4.C_6H_7N$. Blättchen. Schmelzp.: 155° (Gr.). Zerfällt beim Erhitzen auf 90—100° in Phtalsäure und Anilin. Bei raschem Erhitzen auf 160—200° entsteht Phtalanil (S. 1053) und wenig Phtalsäureanhydrid. Kaum löslich in Ligroïn. — α-Naphtylaminsalz (vgl. S. 329) $C_8H_6O_4.C_{10}H_9N$. Tafeln oder Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 159—160° (Gr.). Zerfällt bei 36—40-stdg. Erhitzen auf 120° in Phtalsäure und α-Naphtylamin. Bei raschem Erhitzen auf 190° entsteht α-Naphtylphtalimid (S. 1054).

S. 1792, Z. 17 v. o. statt: „125" lies: „25".
S. 1792, Z. 24 v. u. statt: „163" lies: „164".
S. 1792, Z. 4 v. u. Nach: „Dissertation, Genf (1884) 39" füge hinzu: „A. ***238****, 323 Anm.*

Verbindung mit Schwefelsäure $C_8H_6O_4 + H_2SO_4$ (Hoogewerf, van Dorp, *R.* **21**, 352).

*Phtalsäureester (*S. 1793—1794*). Es entstehen sowohl aus phtalsaurem Silber und Alkyljodiden, wie aus Phtalylchlorid (S. 1048) und den bezügl. Alkoholen dieselben Ester (R. Meyer, *B.* **28**, 1577; R. Meyer, Jugilewitsch, *B.* **30**, 787).

***Diäthylester** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 1793*). Kp: 298,5° (i. D.). D^4_4: 1,1358. D^{15}_{15}: 1,1268. D^{25}_{25}: 1,1205. D^{50}_{50}: 1,1085. D^{90}_{90}: 1,098. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,9 bei 17,6° (Perkin, *Soc.* **69**, 1238). Liefert bei der Condensation mit Glutarsäureestern (Hptw. Bd. I, S. 667) durch Natrium bei Gegenwart von etwas Alkohol Phendiketoheptamethylendicarbonsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 2020) (Dieckmann, *B.* **32**, 2227).

Diisopropylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4[CO.O.CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid (S. 1048), Isopropyljodid (Hptw. Bd. I, S. 192) und Zinkstaub (neben Isopropylphtalid, S. 937) (Gucci, *G.* **28** II, 503). — Zerfällt bei der Destillation in Propylen (Spl. Bd. I, S. 16) und Phtalsäureanhydrid.

Monocetylester $C_{24}H_{38}O_4 = C_6H_4(CO_2H)CO_2.CH_2.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus Phtalylchlorid (S. 1048) und Cetylalkohol (Spl. Bd. I, S. 77) (R. Meyer, Jugilewitsch, *B.* **30**, 783). — Schmelzp.: 130—131°.

Dicetylester $C_{40}H_{70}O_4 = C_6H_4(CO_2.C_{16}H_{33})_2$. *B.* Aus phtalsaurem Silber und Cetyljodid (Spl. Bd. I, S. 55) oder aus Phtalylchlorid (S. 1048) und Cetylalkohol (Spl. Bd. I, S. 77) (R. M., J., *B.* **30**, 783). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 42—43°. Leicht löslich in Methylalkohol.

Saurer Thymolester $C_{18}H_{18}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.O.C_{10}H_{13}$. *B.* Aus Thymolnatrium (Hptw. Bd. II, S. 770) und Phtalsäureanhydrid (S. 1048) in Xylol (Schryver, *Soc.* **75**, 664). — Krystalle aus Aether-Petroleumäther.

Neutraler Thymolester $C_{28}H_{30}O_4 = C_8H_4O_4(C_{10}H_{13})_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Thymol (S. 463) mit 1 Mol.-Gew. Phtalylchlorid (S. 1048) (Jakimowicz,

B. **28**, 1876). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 84—85°. Wird durch Vitriolöl dunkelcarminroth gefärbt.

Neutraler Eugenolester (vgl. S. 587) $C_{28}H_{26}O_6 = C_6H_4[CO_2.C_6H_3(O.CH_3).C_3H_5]_2$. Nadeln. Schmelzp.: 100—101° (THOMS, *P. C. H.* **32**, 606); 98,5—99° (ROGOW, *Ж.* **29**, 196; *B.* **30**, 1796). Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, Alkohol und Ligroïn, sehr wenig in Wasser. Durch 10% Natronlauge wird er nicht verändert. Verseifung tritt ein bei ca. 4-stdg. Erhitzen auf 100° mit alkoholischer Kalilauge. Beim Erhitzen mit Anilin auf 190—200° entsteht Phtalanil (S. 1053). Reagirt nicht mit Phenylhydrazin.

Ester des β-Binaphtols $C_{28}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_{10}H_6.O.CO \\ \vdots \\ C_{10}H_6.O.CO \end{matrix} > C_6H_4$. *B.* Aus β-Binaphtol (S. 609) und Phtalylchlorid (s. u.) bei 150° (FOSSE, *Bl.* [3] **21**, 656). — Krystalle aus Benzol + Alkohol. Schmelzp.: 215° unter Zersetzung.

Ester des Trioxyphenylendisulfids $C_8H_4O_2(O.C_6HS_2.OH)_2O$ *siehe S. 562, Z. 9 v. u.*

Monobenzylester $C_{15}H_{12}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dem Dibenzylester (s. u.) aus phtalsaurem Silber und feuchtem Benzyljodid (S. 37) (R. MEYER, JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 780). — Schmelzp.: 102—104°. Leichter in Alkohol löslich als der Dibenzylester.

*Dibenzylester $C_{22}H_{18}O_4 = C_8H_4O_4(C_7H_7)_2$ (*S. 1794*). Leicht löslich in Aether u. s. w., sehr wenig in Ligroïn (R. M., J.).

Bis-p-nitrobenzylester $C_{22}H_{16}O_8N_2 = C_6H_4(CO_2.CH_2.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Aus phtalsaurem Silber und p-Nitrobenzyljodid (Hptw. Bd. II, S. 98) oder aus Phtalylchlorid (s. u.) und p-Nitrobenzylalkohol (S. 643) (R. M., J., *B.* **30**, 782). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 154—155°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Monophenäthylester $C_{16}H_{14}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 188—189° (v. SODEN, ROJAHN, *B.* **33**, 1723).

Phtalylmethyltartrimid $C_{13}H_9O_6N = C_6H_4 < \begin{matrix} CO.O.CH.CO \\ \vdots \\ CO.O.CH.CO \end{matrix} > N.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methyltartrimid mit Phtalylchlorid (s. u.) im Wasserbade (KLING, *B.* **30**, 3041). — Niederschlag aus Aceton + Aether. Beginnt bei 188° unter Schaumbildung zu schmelzen. Leicht löslich in Aceton und Essigester, sonst unlöslich.

Phtalyl-m-Oxybenzoësäureäthylester $C_{26}H_{22}O_8 = C_8H_4O_2(O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5)_2$. Aus Aether farblose, trikline Krystalle. Schmelzp.: 66°. Sehr wenig löslich in Petroleumäther, leicht in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Alkalien oder Salzsäure erfolgt Zerfall in Phtalsäure und m-Oxybenzoësäure (LIMPRICHT, SAAR, *A.* **303**, 276).

Phtalyl-p-Oxybenzoësäureäthylester $C_{26}H_{22}O_8 = C_8H_4O_2(O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5)_2$. Wasserklare, tafelförmige, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 97° (L., S., *A.* **303**, 276).

*Phtalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} CCl_2 \\ CO \end{matrix} > O$ oder $C_6H_4(COCl)_2$ (*S. 1794*). Zur Constitution vgl.: VORLÄNDER, *B.* **30**, 2269 Anm. Kp: 281,5° (i. D.). D^4_4: 1,4323. D^{15}_{15}: 1,4214. D^{25}_{25}: 1,4135. Magnetisches Drehungsvermögen: 14,18 bei 15,5° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1244). Molekulare Verbrennungswärme (constantes Volumen): 802,05 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 553). Beim Erwärmen mit Resorcin entsteht Allofluoresceïn (s. u.).

Allofluoresceïn $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO \\ > O \\ C:O_2.C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Phtalylchlorid mit Resorcin (PAWLEWSKI, *B.* **28**, 2360). Man erhitzt das Product einige Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 160°, dampft ein und kocht den Rückstand wiederholt mit Alkohol und Essigsäure aus. — Mikroskopische, rhombische Tafeln mit scharf abgestumpften Kanten (nach dem Erhitzen des Productes mit Essigsäureanhydrid auf 130—150°) (P., *B.* **31**, 1302). Schmelzp.: 140°. Fast unlöslich in Alkohol u. s. w., wenig löslich in siedendem Essigsäureanhydrid und Essigester. Löst sich nach dem Trocknen sehr schwer in conc. Alkalien; diese Lösungen fluoresciren grün. Absorptionsspectrum: P., *B.* **28**, 2361.

*Phtalsäureanhydrid $C_8H_4O_3 = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$ (*S. 1794—1795*). *B.* Beim Erhitzen von α,γ-Diketohydrindennitrosit auf 170° (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 547). Beim Erhitzen von Phtalonsäure auf ca. 200° (GRÄBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 370). Aus der in Phenol, Anisol oder Veratrol gelösten Phtalsäure auf Zusatz von P_2O_5 (BAKUNIN, *G.* **30 II**, 361). Beim Schütteln einer Lösung von phtalsaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26 II**, 482). — Löslichkeit in Wasser: VAN DE STADT, *Ph. Ch.* **31**, 250. Beim Schütteln mit alkalischer H_2O_2-Lösung entstehen Phtalmonopersäure und

Peroxydphtalsäure (s. u.) (Baeyer, Villiger, *B.* **34**, 763). Reagirt heftig mit Isopropyljodid und Zinkstaub unter Bildung von Isopropylphtalid, Phtalsäurediisopropylester (S. 1047) und anderen Producten (Gucci, *G.* **28** II, 501). Liefert mit primären Terpenalkoholen in passendem Lösungsmittel (Benzol) bei Wasserbadtemperatur leicht und glatt Phtalestersäuren; secundäre Alkohole reagiren sehr langsam und unvollständig, tertiäre gar nicht (Stephan, *J. pr.* [2] **60**, 248). Durch Erhitzen mit Tricarballylsäure und Natriumacetat entsteht das Ketodilacton der β-Phtaloylglutarsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2048) (Fittig, Salomon, *A.* **314**, 74). Beim Erhitzen mit Thiocarbanilid auf 130° entstehen Phtalanilsäure (s. u.) und Phenylsenföl, beim Erhitzen auf 170° Phtalanil (S. 1053), COS und Anilin (Dunlap, *Am.* **18**, 337). Condensirt sich mit m-Aminophenolen zu „Rhodaminfarbstoffen" (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 44002, 45263, 46354, 47451, 48731; *Frdl.* **II**, 68—74, 76—78).

S. 1795, Z. 12 v. o. statt: „$C_6H_4(COCl)_2$" *lies:* „$C_6H_4<^{CCl_2}_{CO}>O$.

***Benzoëphtalsäureanhydrid** $C_{22}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO_2.C_7H_5O)_2$ (*S. 1795*) *ist zu streichen* (R. Meyer, Jugilewitsch, *B.* **30**, 780 Anm.).

Phtalmonopersäure $C_8H_6O_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.O.OH$. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und überschüssiger alkalischer H_2O_2-Lösung (Baeyer, Villiger, *B.* **34**, 763). Aus Phtalylperoxyd (s. u.) und eiskalter Natronlauge (B., V.). — Nadeln, die bei 110° erweichen und sich dann in Phtalsäure verwandeln. Leicht löslich in Wasser, Aether u. s. w., schwerer in Chloroform und Benzol. Wird beim Kochen mit Wasser in Phtalsäure und H_2O_2 gespalten. Mit Phtalsäureanhydrid entsteht Peroxydphtalsäure (s. u.).

Peroxydphtalsäure $C_{16}H_{10}O_8 = CO_2H.C_6H_4.CO.O.O.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und alkalischer H_2O_2-Lösung (neben Phtalmonopersäure, s. o.) (B., V., *B.* **34**, 764). — Nädelchen. Sehr wenig löslich. Schmelzp.: 156° unter Zersetzung. Wird von Alkalien in Phtalsäure und Phtalmonopersäure gespalten.

Diäthylester der Peroxydphtalsäure $C_{20}H_{18}O_8 = C_2H_5.CO_2.C_6H_4.CO.O.O.CO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylphtalsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 1794, Z. 29 v. u.) und alkalischer H_2O_2-Lösung (B., V., *B.* **34**, 765). — Schiefwinklige Blätter. Schmelzp.: 58—59°. Leicht löslich, ausser in Wasser, Ligroïn und kaltem Methylalkohol.

* **Phtalylperoxyd** $C_8H_4O_4 = C_6H_4<^{CO.O}_{CO.O}$ (*S. 1794*). Reagirt heftig mit conc. Schwefelsäure, liefert mit conc. Salpetersäure Phtalsäure, aber kein Nitroproduct, ist beständig gegen kochende, conc. Salzsäure (Vanino, *B.* **30**, 2005). Verhalten im Thierkörper: Nencki, Zaleski, *H.* **27**, 497.

*Ammoniak-, Amin- und Säureamid-Derivate der Phtalsäure (*S. 1795 bis 1809*).

* **Phtalamidsäure** $C_8H_7O_3N = NH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1795*). Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 850,7 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **55**, 264).

Methylester $C_9H_9O_3N = NH_2.CO.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus phtalamidsaurem Silber (Hptw. Bd. II, S. 1795) durch CH_3J in Aceton (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **18**, 364). — Schmelzp.: 98—102°. Zersetzt sich bei etwa 140° in Phtalimid (S. 1050) und $CH_3.OH$.

1,3,4-Xylenoxäthylphtalamidsäure $C_{18}H_{19}O_4N = (CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1,3,4-Xylenoxäthylphtalimid (S. 1052—1053) mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade bis zur Lösung (Schrader, *B.* **29**, 2400). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 130—131°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in Phtalsäure und 1,3,4-Xylenoxäthylamin (S. 443).

ββ-Diisoamylsulfonpropylphtalamidsäure $C_{21}H_{33}O_7NS_2 = HO.OC.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH_3$. *B.* Phtalimidoacetondiisoamylsulfon (S. 1057) wird mit starker Kalilauge einige Minuten gekocht (Posner, Fahrenhorst, *B.* **32**, 2758). — Glasartige Masse. Schmelzp.: 65—70°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. — Ammoniumsalz. Wird beim Eindampfen der Lösung dissociirt. — $K.C_{21}H_{32}O_7NS_2$. Krystalle aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 151—152°.

β-Benzylsulfonpropenylphtalamidsäure $C_{18}H_{17}O_5NS = HO.OC.C_6H_4.CO.NH.CH:C(SO_2.CH_2.C_6H_5).CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phtalimidoacetondibenzylsulfon (S. 1057 bis 1058) mit starker Kalilauge (P., F., *B.* **32**, 2764). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 193—194°. Schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. Liefert beim Kochen mit Salzsäure β-Benzylallylamin (?) (S. 329).

* **Phenylphtalamidsäure, Phtalanilsäure** $C_{14}H_{11}O_3N = HO.OC.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 1797*). *B.* Aus Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und Anilin in heisser Toluollösung (R. Meyer, Sundmacher, *B.* **32**, 2123). Beim Erhitzen von 5 g Phtalsäureanhydrid und 7,7 g Thio-

carbanilid (S. 197) auf 130° (DUNLAP, *Am.* **18**, 337). Beim Kochen von Phenylphtalimid (S. 1053) mit Barytwasser (KUHARA, FUKUI, *Am.* **26**, 457). — Schmelzp.: 169—169,5°. Unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in Aceton. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1577,9 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). — $Ba(C_{14}H_{10}O_3N_2)_2$. Krystalle (K., F.).

S. 1797, Z. 5 v. o. statt: „Ammoniak" lies: „Ammoniaksalz".

Nitrosoderivat $C_{14}H_{10}O_4N_2 = CO_2H.C_6H_4.CO.N(NO).C_6H_5$. *B.* Aus Phenylphtalamidsäure und salpetriger Säure in ätherischer Lösung (K., F., *Am.* **26**, 458). — Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Giebt LIEBERMANN's Nitrosoreaction. Zersetzt sich allmählich beim Stehen, explodirt beim Erhitzen und durch Schlag. Beim Kochen mit Wasser entstehen unter Stickstoffentwickelung Phenol und Phtalsäure, daneben in kleiner Menge salpetrige Säure und Phenylphtalimid (S. 1053).

Phtalanilsäuremethylester $C_{15}H_{13}O_3N$. a) ***Normalmethylester*** $CH_3.O_2C.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dem Chlorhydrat des Isomethylesters (s. u.) beim Auflösen von salzsaurem Isophtalanil (S. 1054) (dargestellt durch 7 Minuten langes Erwärmen auf 60° von 5 g Phtalanilsäure und 30 g Acetylchlorid und Fällen mit trocknem CS_2) in Methylalkohol und Versetzen der abgekühlten Lösung mit wasserfreiem Aether, wobei sich nur salzsaurer Isomethylester abscheidet (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 347). Man schüttelt die abfiltrirte Lösung wiederholt mit Wasser und verdunstet die abgehobene ätherische Lösung. — Bei 24-stdg. Stehen in der Kälte von gleichen Theilen phtalanilsaurem Silber und CH_3J, gelöst in Aether (v. D. M.). — In geringer Menge durch Erhitzen von Phtalanil (S. 1053) mit Methylalkohol am Rückflusskühler oder bei höherer Temperatur im Rohre (HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1899** I, 251; *R.* **18**, 365). — Nadeln mit 2 Mol. CH_4O aus Methylalkohol. Nadeln aus absolutem Aether. Schmelzp.: 111—113,5° (v. D. M.); 110° bis 115° (H., v. D.). Leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Ligroïn und verdünnter Salzsäure. Zerfällt beim Kochen der methylalkoholischen Lösung grösstentheils wieder in Phtalanil und $CH_3.OH$.

b) ***Isomethylester*** $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(NH.C_6H_5).O.CH_3\\ \quad\\ CO\end{matrix}\right>O$. *B.* Bildung des Chlorhydrats siehe oben beim normalen Ester (v. D. M., *R.* **15**, 343). Man zersetzt das Chlorhydrat durch kaltes Wasser, löst den gefällten Ester in Alkohol und fällt mit Wasser. — Zersetzt sich gegen 123° unter Bildung von Phenylphtalimid (S. 1053). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. — $Ag.C_{15}H_{12}O_3N$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $C_{15}H_{13}O_3N.HCl$. Krystalle. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich Phtaldianilid (S. 1054) ab.

Nitrosoderivat der o-Tolylphtalamidsäure $C_{15}H_{12}O_4N_2 = CO_2H.C_6H_4.CO.N(NO).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Tolylphtalamidsäure (Hptw. Bd. II, S. 1797) und salpetriger Säure in ätherischer Lösung (K., F., *Am.* **26**, 459). — Gleicht völlig dem Nitrosoderivat der Phenylphtalamidsäure (s. o.), ist nur weniger explosiv.

Benzylphtalamidsäure $C_{15}H_{13}O_3N = HO.OC.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Kochen von s-Benzylphtalimid (Hptw. Bd. II, S. 1805) mit der berechneten Menge conc. Kalilauge (GABRIEL, LANDSBERGER, *B.* **31**, 2740). — Nadeln aus 30%igem Alkohol. Schmilzt bei 154° unter Aufschäumen und geht dabei in Benzylphtalimid über. — $Ag.C_{15}H_{12}O_3N$. Mikroskopische Nädelchen. Zersetzt sich bei ca. 188°. Färbt sich am Licht violett.

***Xylylphtalamidsäure** $C_{16}H_{15}O_3N = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1797*). c) p-Xylolderivat. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Mol.-Gew. p-Xylylphtalimid (S. 1054) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge (LUSTIG, *B.* **28**, 2987). — Krystalle aus Alkohol. Zersetzt sich bei 147°. — $Ag.C_{16}H_{14}O_3N$. Zersetzt sich gegen 190° ohne zu schmelzen.

Styrylphtalamidsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH:CH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1796.*

Derivate von Aminophenolen *s. Hptw. Bd. II, S. 1809 u. Spl. Bd. II, S. 1055—1056.*

Dimethylester der o-Carboxycarbanilylphtalamidsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2 = CH_3.O_2C.C_6H_4.NH.CO.NH.CO.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung conc. Natriummethylatlösung auf N-Chlor- oder N-Brom-Phtalimid (S. 1051) (BREDT, HOF, *B.* **33**, 26). — Schmelzpunkt: 142—143° unter Zersetzung. Unlöslich in Benzol, Aether und Ligroïn. Die aus Chloroform abgeschiedenen Krystalle werden erst bei 100—110° chloroformfrei.

***Phtalimid** $C_8H_5O_2N = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>NH$ oder $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(:NH)\\CO\end{matrix}\right>O$ (*S. 1798—1799*). *B.* Beim Erhitzen von 25 g Phtalsäureanhydrid (S. 1048) mit 10 g Harnstoff (Spl. Bd. I, S. 725) auf 150° oder mit 35 g Thioharnstoff (Spl. Bd. I, S. 737) auf 170° (DUNLAP, *Am.*

18, 333). Durch Erhitzen von Phtalsäure mit Propionitril (Spl. Bd. I, S. 804) und anderen aliphatischen Nitrilen (MATHEWS, *Am. Soc.* **18**, 680; **20**, 654). Aus o-Cyanbenzaldoxim (S. 950) sowie aus o-Cyanbenzamid (S. 769) durch Einwirkung von Alkalien (POSNER, *B.* **30**, 1697, 1700). Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1960), neben Phtalonsäureoximanhydrid (GRÄBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 373). Beim Kochen alkalischer Lösungen von Phtalonsäureoximanhydrid (Spl. zu Bd. II, S. 1960) (GR., TR.). — Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 850,2 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265). Liefert beim Erhitzen mit wässeriger Formaldehydlösung auf 100° N-Oxymethylphtalimid (s. u.) (SACHS, *B.* **31**, 3230). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Resorcin (S. 564) beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 100° „Phtalimidblau" (REESE, D.R.P. 44268; *Frdl.* **II**, 487). — *$Na.C_8H_4O_2N$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phtalimid und 1 Mol.-Gew. Natrium, beide gelöst in absolutem Alkohol (BLACHER, *B.* **28**, 2353).

N-Chlorphtalimid $C_8H_4O_2NCl = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NCl$. *B.* Durch Einleiten überschüssigen Chlors in 500 ccm Wasser von 8° und gleichzeitiges Eintropfenlassen einer Lösung von 20 g Phtalimid + 6,4 g NaOH in 250 ccm Wasser (BREDT, HOF, *B.* **33**, 24; D.R.P. 102068; *C.* **1899** I, 1260). — Nadeln aus Benzol, die bei 170° erweichen und bei 183—185° schmelzen. Durch Einwirkung von Natriummethylat entsteht, je nach den Versuchsbedingungen, Carboxyanthranilsäuredimethylester (S. 783) oder der Dimethylester der o-Carboxycarbanilylphtalamidsäure (S. 1050).

N-Bromphtalimid $C_8H_4O_2NBr = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NBr$. *B.* Durch Eintragen einer eiskalten Lösung von 21,7 g Brom in 500 ccm Wasser in eine auf 0° abgekühlte Auflösung von 20 g Phtalimid (s. o.) und 6,4 g NaOH in 250 ccm Wasser (BR., H., *B.* **33**, 23; D.R.P. 102068; *C.* **1899** I, 1260). — Nadeln aus Benzol, die oberhalb 180° erweichen und bei 206—207° schmelzen. Beim Erhitzen mit Toluol entsteht Benzylbromid (Hptw. Bd. II, S. 60). Wird von warmem Wasser in Phtalimid und HBrO zerlegt.

N-Jodphtalimid $C_8H_4O_2NJ = C_6H_4(CO)_2NJ$. *B.* Durch Einwirkung von Jod auf die Metallsalze des Phtalimids (s. o.) in Gegenwart von Brom oder Chlor (BAYER & Co., D.R.P. 102068; *C.* **1899** I, 1260). — Farblose Krystalle aus Benzol, Chloroform u. s. w. Spaltet beim Erhitzen für sich oder mit Wasser Jod ab.

***Methylphtalimid** $C_9H_7O_2N$ (*S. 1799*). a) *s-Derivat $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N.CH_3$ (*S. 1799*). *B.* {Aus Phtalimidkalium und Methyljodid bei 150°} oder besser aus Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) {(GRÄBE, PICTET, *A.* **247**, 302)}. Bei 2-wöchentlichem Stehen von 65 g Bromäthylphtalimid (S. 1052), gelöst in 500 ccm Alkohol, mit 47 g Methylaminlösung von 33% (RISTENPART, *B.* **29**, 2530). Aus N-Oxymethylphtalimid (s. u.) durch Erhitzen mit Piperidin und Formaldehyd in verdünntem Alkohol auf 100° (SACHS, *B.* **31**, 3134). Durch Destillation von saurem phtalsaurem Methylamin (S., *B.* **31**, 1228). — Kp_{761}: 285° (corr.) (S.).

***Base** C_9H_9ON (*S. 1799, Z. 25 v. o*). *Die im Hptw. Bd. II an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist identisch mit dem im Hptw. Bd. II, S. 1558, Z. 19 v. o. aufgeführten* **Methylphtalimidin** $C_6H_4{<}^{CH_2}_{CO}{>}N.CH_3$ *und daher hier zu streichen.*

N-Chloromethylphtalimid $C_9H_6O_2NCl = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N.CH_2Cl$. *B.* Durch längeres Kochen von N-Oxymethylphtalimid (s. u.) mit $POCl_3$ (S., *B.* **31**, 1232). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 132—133°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in warmem Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol.

N-Bromomethylphtalimid $C_9H_6O_2NBr = C_6H_4{:}(CO)_2{:}N.CH_2.Br$. *B.* Durch Zutropfen von 30—35 g Brom zu 24 g auf 160—170° erhitztem N-Methylphtalimid (s. o.) (S., *B.* **31**, 1229). — Riadalfaserige Kugeln oder rhombische Prismen aus $CHCl_3$, Benzol, Eisessig oder Essigester. Schmelzp.: 149—150°. Greift die Schleimhäute heftig an. Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure Phtalsäure und NH_4Br. Geht beim Erwärmen mit Alkohol in N-Aethoxymethylphtalimid (S. 1052) über, beim Erhitzen mit Wasser in N-Oxymethylphtalimid (s. u.).

N-Anilinomethylphtalimid $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4{:}(CO)_2{:}N.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Aus N-Bromomethylphtalimid (s. o.) und Anilin in Benzol, neben einem weissen, sehr wenig löslichen Körper vom Schmelzp.: 257° ($C_6H_5.N[CH_2.N{:}(CO)_2{:}C_6H_4]_2$?) (S., *B.* **31**, 3235). — Gelbe, rechteckige Täfelchen oder zum Theil schief abgeschnittene Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 144—145° (S., Privatmittheilung).

N-Oxymethylphtalimid $C_9H_7O_3N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N.CH_2.OH$. *B.* Durch Kochen von N-Bromomethylphtalimid (s. o.) mit Wasser (S., *B.* **31**, 1231). — *Darst.* Durch

1—2-stdg. Erhitzen von Phtalimid (S. 1050) mit wässeriger, 10%iger Formaldehydlösung auf 100° (S., *B.* **31**, 3232; D.R.P. 104624; *C.* **1899** II, 952). — Krystalle aus Toluol. Schmelzp.: 141—142°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkoholen und Benzol, löslich in ca. 1000 Thln. kaltem Toluol und ca. 2000 Thln. siedendem Ligroïn, sehr wenig löslich in Aether und CCl_4. Zerfällt bei 184° oder bei längerem Kochen in wässeriger Lösung in Phtalimid und Formaldehyd. Schmeckt schwach bitter. Bei kurzem Kochen mit $POCl_3$ entsteht Diphtalimidodimethyläther (s. u.), bei längerer Einwirkung N-Chloromethylphtalimid (S. 1051). Wird beim mehrstündigen Erwärmen mit Formaldehyd und Piperidin in verdünntem Alkohol im Rohre auf 100° zu Methylphtalimid (S. 1051) reducirt. — $C_9H_7O_3N.HJ$. Nadeln oder monokline Prismen aus $CHCl_3$ oder CCl_4. Schmelzp.: 148° bis 150°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol. Färbt sich beim Liegen an der Luft bräunlich. Spaltet beim Erhitzen Jod ab. Geht beim Lösen in Alkohol und Jodwasserstoffsäure in N-Aethoxymethylphtalimid (s. u.) über.

N-Methoxymethylphtalimid $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4:(CO)_2:N.CH_2.O.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von N-Bromomethylphtalimid (S. 1051) mit Methylalkohol (S., *B.* **31**, 1230). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich.

N-Aethoxymethylphtalimid $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4:(CO)_2:N.CH_2.O.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol, Ligroïn oder Benzol. Schmelzp.: 83°. Kp: 325° (corr.) (S., *B.* **31**, 1230). Ziemlich leicht löslich.

Diphtalimidodimethyläther $C_{18}H_{12}O_5N_2 = O\left(CH_2.N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4\right)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen der Lösung von N-Oxymethylphalimid (s. o.) in der 5—10-fachen Menge $POCl_3$ (S., *B.* **31**, 1232). — Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 207°. Ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig und Essigester, schwer in heissem Alkohol.

N-Acetoxymethylphtalimid $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4:(CO)_2:N.CH_2.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von N-Oxymethylphtalimid (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (S., *B.* **31**, 3233). — Krystalle. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

***Aethylphtalimid** $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N.C_2H_5$ (*S. 1799*). *B.* Beim Erhitzen auf 190° von äthylschwefelsaurem Kalium (Hptw. Bd. I, S. 332) mit gepulvertem Phtalimidnatrium (S. 1051) (Blacher, *B.* **28**, 2358). — *Darst.* Durch Destillation von saurem phtalsaurem Aethylamin (Spl. Bd. I, S. 600) (S., *B.* **31**, 1228). — Kp_{758}: 285° (corr.) (S.).

*β-**Bromäthylphtalimid** $C_{10}H_8O_2NBr = C_6H_4:(CO)_2:N.CH_2.CH_2Br$ (*S. 1799*). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht β-Oxäthylphtalimid (s. u.). NH_3-Gas erzeugt bei 145° Trisphtaliminoäthylamin (s. u.). Mit Methylamin entsteht Methylphtalimid (S. 1051). Mit Aethylamin + Alkohol entsteht in der Kälte Bromdiäthylphtalamid (S. 1054) und beim Erwärmen Vinyläthylphtalamid (S. 1054) und β-Oxäthylphtalimid. Beim Erhitzen auf 100° mit Diäthylamin entsteht Diäthylaminoäthylphtalimid $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N.C_2H_4.N(C_2H_5)_2$, das beim Kochen mit Salzsäure in Phtalsäure und a-Diäthyläthylendiamin (Spl. Bd. I, S. 627) zerfällt (Ristenpart, *B.* **29**, 2526). Beim Erwärmen mit Diäthylamin + Alkohol entsteht Oxäthylphtalimid.

***Tribromäthylphtalimid** $C_{10}H_6O_2NBr_3 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CBr_3$ oder $C_8H_4O_2:N.CBr_2.CH_2Br$ (*S. 1799, Z. 4 v. u.*). *B.* Durch Zutropfen von Brom zu Aethylphtalimid (s. o.) bei 150°, später bei 190° (S., *B.* **31**, 1225, 1233). — Krystalle aus $CHCl_3$. Schmelzpunkt: 190—191°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in warmem Essigester. Beim 3-stdg. Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 160° entstehen Phtalsäure, NH_4Br und Bromessigsäure.

Trisphtaliminoäthylamin $C_{30}H_{24}O_6N_4 = [C_6H_4(CO)_2N.C_2H_4]_3N$. *B.* Entsteht neben seinem Hydrobromid bei 5—8-stdg. Durchleiten von trockenem Ammoniak durch β-Bromäthylphtalimid (s. o.) bei 145° (R., *B.* **29**, 2530). Man kocht das Product mit Alkohol aus. — Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 187,5°. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 150° in Phtalsäure und Triaminotriäthylamin (Spl. Bd. I, S. 638). — $C_{30}H_{24}O_6N_4.HCl$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 244,5°. — $C_{30}H_{24}O_6N_4.HBr$. Krystalle aus Eisessig. Schmelzpunkt: 235°.

*β-**Oxäthylphtalimid** $C_{10}H_9O_3N = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 1800*). *B.* Bei längerem Kochen von 10 g β-Bromäthylphtalimid (s. o.), gelöst in 11 ccm Alkohol, und 8 ccm Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) (R., *B.* **29**, 2528). Man verjagt den Alkohol und erhitzt den Rückstand auf 150°. — Entsteht auch neben wenig Vinyläthylphtalamid (S. 1054) beim Erwärmen von β-Bromäthylphtalimid mit Aethylamin (Spl. Bd. I, S. 600) + Alkohol (R.). — Aus β-Bromäthylphtalimid, gelöst in Alkohol, und NH_3 (R.).

S. 1801, Z. 1 v. o. statt: „p-Kresoxäthylphtalamid" lies: „p-Kresoxäthylphtalimid".

1,3,4-Xylenoxäthylphtalimid $C_{18}H_{17}O_3N = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.O.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf 235° von 1 Mol.-Gew. Phtalimidkalium (Hptw. Bd. II, S. 1799)

mit 1 Mol.-Gew. β-Bromäthyl-1,3,4-Xylenoläther (S. 443) (SCHRADER, *B.* **29**, 2399). — Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 113—114°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge entsteht 1,3,4-Xylenoxäthylphtalamidsäure (S. 1049). Conc. Salzsäure + Eisessig spaltet bei 160° β-Chloräthylamin (Hptw. Bd. I, S. 1124) und Xylenol (S. 443) ab.

***Phtalyltaurin** $C_{10}H_9O_5NS = C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.SO_3H$ (*S. 1801*). {*B.* .... (PELLIZARI, MATTEUCCI ....,} *A.* **248**, 159).

S. 1801, Z. 13 v. u. statt: „$C_{20}H_{16}N_2SO_2$" lies: „$C_{20}H_{16}O_4N_2S$".

***Propylphtalimid** $C_{11}H_{11}O_2N$ (*S. 1802*). a) *Normalpropylphtalimid $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 1802*). *Darst.* Durch Destillation von saurem phtalsaurem Propylamin (vgl. Spl. Bd. I, S. 604) (SACHS, *B.* **31**, 1228). — Kp_{758}: 296,9° (corr.).

b) *Isopropylphtalimid $C_8H_4O_2:N.CH(CH_3)_2$ (*S. 1802*). *Darst.* Durch Destillation von saurem phtalsaurem Isopropylamin (vgl. Spl. Bd. I, S. 606) (S., *B.* **31**, 1228). — Kp_{761}: 286° (corr.).

Tetrabromoisopropylphtalimid $C_{11}H_7O_2NBr_4 = C_6H_4(CO)_2N.C_3H_3Br_4$. *B.* Aus Isopropylphtalimid (s. o.) und Brom bei 160° (S., Dissertat., Berlin 1898, S. 20). — Rechteckige Täfelchen oder Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 155,5—156,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol und $CHCl_3$, ziemlich in Eisessig, unlöslich in Ligroïn und Aether.

γ-Jodpropylphtalimid $C_{11}H_{10}O_2NJ = C_6H_4(CO)_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.J$. *B.* Beim Erhitzen von γ-p-Toluidinopropylphtalimid (s. u.) mit CH_3J auf 125°, neben Methyl-p-Toluidin (S. 264) (FRÄNKEL, *B.* **30**, 2504, 2506). — *Darst.* Beim 1-stdg. Kochen von γ-Brompropylphtalimid (Hptw. Bd. II, S. 1802) mit NaJ in 90%igem Alkohol (FR.). — Dreiseitige Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 88°. Färbt sich nach einiger Zeit gelb.

γ-p-Toluidinopropylphtalimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2:N.C_3H_6.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. γ-Brompropylphtalimid (Hptw. Bd. II, S. 1802) mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin auf 150° (FR., *B.* **30**, 2498. — Citronengelbe Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 134—136°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Liefert beim Erhitzen mit CH_3J auf 125° γ-Jodpropylphtalimid (s. o.) und Methyl-p-Toluidin. — $C_{18}H_{18}O_2N_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 198°. Durch Wasser zersetzlich.

Methyl-p-Toluidinopropylphtalimid $C_{19}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2N.(CH_2)_3.N(CH_3).C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von γ-Brompropylphtalimid (Hptw. Bd. II, S. 1802) mit Methyl-p-Toluidin (S. 264) auf 170° (FR., *B.* **30**, 2505). — Gelbe Täfelchen aus Essigester. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich.

Bis-Phtaliminopropyl-p-Toluidin $C_{29}H_{27}O_4N_3 = [C_6H_4(CO)_2N.C_3H_6]_2N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen γ-Brompropylphtalimid (Hptw. Bd. II, S. 1802) und p-Toluidin auf 150° (FR., *B.* **30**, 2498). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in Alkohol.

Acetonylphtalimid $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CO.CH_3$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1814 und Spl. Bd. II, S. 1057—1058.*

S. 1803, Z. 21 v. u. statt: „Diphtalamidopropylsulfoxyd" lies: „Diphtalimidopropylsulfoxyd".

***Butylphtalimid** $C_{12}H_{13}O_2N$ (*S. 1804*). a) *Normalbutylphtalimid $C_6H_4:(CO_2):N.C_4H_9$ (*S. 1804*). *Darst.* Durch Destillation von saurem phtalsaurem Butylamin (vgl. Spl. Bd. I, S. 606) (SACHS, *B.* **31**, 1228). — Kp_{758}: 311,8° (corr.).

δ-Brombutylphtalimid $C_{12}H_{12}O_2NBr = C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Aus δ-Phenoxybutylphtalimid (s. u.) und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure durch 2-stdg. Erhitzen auf 100° (GABRIEL, MAASS, *B.* **32**, 1269). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 80,5°.

δ-Phenoxybutylphtalimid $C_{18}H_{17}O_3N = C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus δ-Phenoxybutylamin (Hptw. Bd. II, S. 653) und Phtalsäureanhydrid (S. 1048) bei 200° (G., M., *B.* **32**, 1268). — Rhombische Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 101°. Siedet gegen 400° unter theilweiser Zersetzung.

Oktylphtalimid $C_{16}H_{21}O_2N = C_8H_4O_2N.C_8H_{17}$. *B.* Aus Phtalimidkalium (Hptw. Bd. II, S. 1799) und norm. 1-Jodoktan (Spl. Bd. I, S. 55) bei 220° (MUGDAN, *A.* **298**, 145). — Schmelzp.: 48—49°. Kp_{20}: 216°.

***Phtalanil, Phenylphtalimid** $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N.C_6H_5$ (*S. 1804*). *B.* Durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf in Aceton gelöstes o-Cyanobenzylanilin (S. 824) (LANDSBERGER, *B.* **31**, 2884). Beim Kochen von Phtaldianilid (S. 1054) mit 95%iger Essigsäure (ROGOW, *B.* **30**, 1443). Durch Erhitzen von Phenolestern der Phtalsäure mit Anilin (R., *Ж.* **29**, 196; *B.* **29**, 1795). Bei raschem Erhitzen von saurem phtalsaurem Anilin (S. 1047) auf 160—200° (GRÄBE, *B.* **29**, 2804). — Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: **1579,1** Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265).

Isophtalanil, Phenylphtalisoimid $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C:N.C_6H_5}\rangle O$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 5 Minuten langem Erwärmen auf 60° von 5 g Phenylphtalamidsäure (S. 1049) mit 30 g Acetylchlorid (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 286). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 120—122° (HOOGEWERF, v. DORP, *R.* **21**, 341 Anm.). Beim Erhitzen über 240° entsteht Phtalanil (S. 1053). Durch Einwirkung von Anilin auf das in Aether suspendirte Chlorhydrat entsteht Phtaldianilid (s. u.).

* **Tolylphtalimide** $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1805*). c) *p-Verbindung (*S. 1805*). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid + $ZnCl_2$ auf 170—180° viel o-Benzo-Phtal-p-toluid, neben geringen Mengen des m-Derivates (vgl. Spl. zu Bd. III, S. 212) (HANSCHKE, *B.* **32**, 2021).

o-Tolylphtalisoimid(?) $C_{15}H_{11}O_2N$ (?) = $C_6H_4\langle{}^{CO}_{C:N.C_7H_7}\rangle O$ (?). *B.* Aus o-Toluidin und Phtalylchlorid (S. 1048) in Aether bei —10° (KUHARA, FUKUI, *Am.* **26**, 458). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 201°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. — Ist wahrscheinlich Phtaldi-o-toluidid, vgl. HOOGEWERF, VAN DORP, *R.* **21**, 339.

* **Xylylphtalimide** $C_{16}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1805*). c) p-Xylylderivat. *B.* Bei 1/4—1/2-stdg. Erhitzen auf 190° von 1[1]-Brom-p-Xylol (Hptw. Bd. II, S. 65) mit 1 Mol.-Gew. Phtalimidkalium (Hptw. Bd. II, S. 1799) (LUSTIG, *B.* **28**, 2987). — Gelbe, rhombische Krystalle aus CS_2. Schmelzp.: 117° (L.); 116—117° (CURTIUS, SPRENGER, *J. pr.* [2] **62**, 111). Leicht löslich in Alkohol.

* **Naphtylphtalimid** $C_{18}H_{11}O_2N = C_8H_4O_2N.C_{10}H_7$ (*S. 1806*). a) *α-Derivat (*S. 1806*). *B.* Beim Erhitzen des Oximanhydrids der o-α-Naphtoylbenzoësäure (S. 1019) (GRÄBE, *B.* **29**, 827). Bei raschem Erhitzen von saurem phtalsaurem α-Naphtylamin (S. 1047) auf 190° (GR., *B.* **29**, 2804).

* **Aethylendiphtalimid** $C_{18}H_{12}O_4N_2 = (C_8H_4O_2N)_2C_2H_4$ (*S. 1807*). *B.* Beim Erhitzen von Aethylenphtalamid (Hptw. Bd. II, S. 1808) mit Benzol im Rohre auf 100° (ANDERLINI, *G.* **24** I, 405). — Schmelzp.: 243—244°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

Diphtaliminoaceton $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CO.CH_2.N(CO)_2.C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1814; Isomeres s. Spl. Bd. II, S. 1058.*

Derivate von Aminophenolen *s. Hptw. Bd. II, S. 1809 u. Spl. Bd. II. S. 1055—1056.*

Derivate von Aminosäuren *s. Hptw. Bd. II, S. 1810—1813 und Spl. Bd. II, S. 1056—1057.*

***Phtalamid** $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO.NH_2)_2$ (*S. 1807*). Molekulare Verbrennungswärme: Constanter Druck 921,7° Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265).

Bromdiäthylphtalamid $C_{12}H_{15}O_2N_2Br = C_2H_5.NH.CO.C_6H_4.CO.NH.C_2H_4Br$. *B.* Man löst 14 g β-Bromäthylphtalimid (S. 1052) in 70 ccm heissem Alkohol, kühlt auf 0° ab, und versetzt allmählich mit 16 ccm Aethylaminlösung von 33% (RISTENPART, *B.* **29**, 2528). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 127°.

Diäthylalphtalamid $C_6H_4(CO.NH.CH_2.CHO)_2$ *und Derivat s. Hptw. Bd. II, S. 1813, Z. 6—1 v. u.*

Vinyläthylphtalamid $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5.NH.CO.C_6H_4.CO.NH.CH:CH_2$ *B.* Man löst 14 g β-Bromäthylphtalimid (S. 1052) in 70 ccm heissem Alkohol, kühlt auf 0° ab und versetzt allmählich mit 16 ccm Aethylaminlösung von 33%; man dampft die nach kurzem Stehen vom ausgeschiedenen Bromdiäthylphtalamid (s. o.) abfiltrirte Lösung zum Syrup ein und versetzt den Rückstand mit Wasser (RISTENPART, *B.* **29**, 2528). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt mit HCl in Aethylphtalimid (S. 1052) und Vinylamin. — $PtCl_4(C_{12}H_{14}O_2N_2.HCl)_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 195—196°. — $AuCl_3.C_{12}H_{14}O_2N_2.HCl$. Amorph. Schmelzpunkt: 125—127°. — Pikrat $C_{12}H_{14}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Krystallinisch. Schmelzp.: 172°.

Phenylphtalamid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.NH.CO.C_6H_4.CO.NH_2$. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 1651,1 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265).

Diphenylphtalamid, Phtaldianilid $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Phtalanilsäureisomethylester (S. 1050) mit Wasser (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 345). Beim Versetzen von salzsaurem Phtalphenylisoimid (s. o.), vertheilt in Aether mit Anilin (v. D. M.). Aus Phtalylchlorid (S. 1048) und Anilin in alkoholischer Lösung unter Eiskühlung (ROGOW, *B.* **30**, 1442). — Nädelchen. Schmelzp.: 231° unter Zersetzung (R.); 251—252° (v. D. M.); 245—250° unter Zersetzung (HOOGEWERF, v. DORP,

R. **21**, 341). Sehr wenig löslich in $CHCl_3$, kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Essigester. Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Druck: 2383,2 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265). Giebt beim Kochen mit 95%iger Essigsäure Phtalanil (S. 1053) (R.). Wird beim Erhitzen mit Wasser im Rohr in Phtalanil, Phtalsäure und Anilin gespalten (H., v. D.).

Dimethyldiphenylphtalamid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4[CO.N(CH_3).C_6H_5]_2$. *B.* Aus Phtalylchlorid (S. 1048) und Methylanilin (R., *B.* **30**, 1443). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 177—177,5°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, schwer in kaltem Alkohol.

Dipseudocumylphtalamid, Phtalpseudocumidid $C_{26}H_{28}O_2N_2 = C_6H_4[CO.NH.C_6H_2(CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Phtalylchlorid (S. 1048) und Pseudocumidin (R., *B.* **30**, 1443). — Nädelchen. Schmelzp.: 227°. Löslich in heissem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Aether.

Die im Hptw. Bd. II, S. 1808, Z. 19 v. u. als **Diphtalyläthylendiimid** *aufgeführte Verbindung ist identisch mit dem auf S. 1807, Z. 1 v. o. aufgeführten* **Aethylendiphtalimid** $(C_8H_4O_2N)_2C_2H_4$ *und daher hier zu streichen.*

Trimolekulares Phtalylpiperazin $(C_{12}H_{12}O_2N_2)_3 = \left[C_2H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ C_6H_4{:}C_2O_2\\ N\end{matrix}\right\rangle C_2H_4\right]_3$.

B. Aus alkalischer Piperazinlösung und Phtalylchlorid (S. 1048) (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 22). — Amorpher Niederschlag.

Derivate von Aminosäuren *s. Hptw. Bd. II, S. 1810 u. Spl. Bd. II, S. 1057.*

*Phtalsäurederivate von Aminophenolen und Aminosäuren (*S. 1809—1813*).

***Oxyphtalanilsäure, Oxyphenylphtalamidsäure** $C_{14}H_{11}O_4N = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OH$ (*S. 1809*). c) m-Derivat. *B.* Aus m-Aminophenol und Phtalsäureanhydrid (S. 1048) in Toluol (R. MEYER, SUNDMACHER, *B.* **32**, 2119). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 227—229°. Ziemlich leicht löslich in heissen Alkoholen und Aether, sehr wenig in Benzol, unlöslich in verdünnten Säuren. Die alkalische Lösung färbt sich mit p-Diazobenzolsulfonsäuren intensiv rothgelb.

m-Oxydiphenylphtalamidsäure $C_{20}H_{15}O_4N = HO_2C.C_6H_4.CO.N(C_6H_5).C_6H_4.OH$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen m-Oxydiphenylamin und Phtalsäureanhydrid (S. 1048) auf 120° (PIUTTI, PICCOLI, *B.* **31**, 1331). — Krystallinische Krusten aus Alkohol, die sich bei 185° violett färben und bei 191—192° schmelzen. Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel Diphenylrhodamin und Phtalsäureanhydrid. — $Ag.C_{20}H_{14}O_4N$. Weisser, voluminöser Niederschlag.

Aethylester $C_{22}H_{19}O_4N = C_2H_5.O_2C.C_6H_4.CO.N(C_6H_5).C_6H_4.OH$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und C_2H_5J (P., P., *B.* **31**, 1332). — Krystallinische Krusten. Schmilzt bei 155—157° zu einer violetten Flüssigkeit.

m-Methoxydiphenylphtalamidsäure $C_{21}H_{17}O_4N = HO_2C.C_6H_4.CO.N(C_6H_5).C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der m-Oxydiphenylphtalamidsäure (s. o.) durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und CH_3J (P., P., *B.* **31**, 1332). — Schmelzp.: 95—98°. Verfärbt sich bei 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. — $Ag.C_{21}H_{16}O_4N$. Ziemlich löslich in Wasser.

m-Aethoxydiphenylphtalamidsäure $C_{22}H_{19}O_4N = HO_2C.C_6H_4.CO.N(C_6H_5).C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 90°. Färbt sich bei 118° violett (P., P., *B.* **31**, 1332). — $Ag.C_{22}H_{18}O_4N$.

p-Oxydiphenylphtalamidsäure $C_{20}H_{15}O_4N = HO_2C.C_6H_4.CO.N(C_6H_5).C_6H_4.OH$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und p-Oxydiphenylamin auf 150—195° (P., P., *B.* **31**, 1329). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 191° bis 192°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure mit gelber Farbe. Die intensiv blaue Lösung in conc. Schwefelsäure entfärbt sich auf Zusatz von Wasser oder Alkohol. — $Ag.C_{20}H_{14}O_4N + 3^1/_2 H_2O$. Wird bei 100° wasserfrei. — $Cu(C_{20}H_{14}O_4N)_2 + 4H_2O$. Hellgrün.

Aethylester $C_{22}H_{19}O_4N = C_2H_5.O_2C.C_6H_4.CO.N(C_6H_5).C_6H_4.OH$. Nadeln. Schmelzpunkt: 166—168° (P., P., *B.* **31**, 1330).

p-Methoxydiphenylphtalamidsäure $C_{21}H_{17}O_4N = HO_2C.C_6H_4.CO.N(C_6H_5).C_6H_4.O.CH_3$. Amorph aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 90—92° (P., P., *B.* **31**, 1330). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{21}H_{16}O_4N$. Etwas löslich in Wasser.

p-Aethoxydiphenylphtalamidsäure $C_{22}H_{19}O_4N = HO_2C.C_6H_4.CO.N(C_6H_5).C_6H_4.O.C_2H_5$. Schmelzp.: 80—82° (P., P., *B.* **31**, 1330). — $Ag.C_{22}H_{18}O_4N$.

***Oxyphtalanil, Oxyphenylphtalimid** $C_{14}H_9O_3N = C_8H_4O_2N.C_6H_4.OH$ (*S. 1809*). b) *p-Derivat (*S. 1809*). *B.* Aus Phenolphtaleïnoxim beim Kochen mit salzsaurer Hydroxylaminlösung (MEYER, *M.* **20**, 348). — Schmelzp.: 292°.

***Acetat** $C_{16}H_{11}O_4N = C_8H_4O_2N.C_6H_4.O.C_2H_3O$ (*S. 1809*). Schmelzp.: 226° (WIRTHS, *C.* **1897** I, 49).

Propionat $C_{17}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N.C_6H_4.O.C_3H_5O$. Nadeln. Schmelzp.: 158° (W.).
Butyrat $C_{18}H_{15}O_4N = C_8H_4O_2N.C_6H_4.O.C_4H_9O$. Nadeln. Schmelzp.: 156° (W.).
Benzoat $C_{21}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N.C_6H_4.O.C_7H_5O$. Nadeln. Schmelzp.: 256° (W.).

m-Brom-p-Aethoxyphenylphtalimid $C_{16}H_{12}O_3NBr = (C_8H_4O_2N)^1C_6H_3(Br)^3(O.C_2H_5)^4$. *B.* Beim Erhitzen von o-Brom-p-Phenetidin mit Phtalsäureanhydrid (S. 1048) auf 200° (PIUTTI, *B.* **30**, 1173). Bei der Einwirkung von Brom auf p-Aethoxyphenylphtalimid (P.). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 195—196°.

Dibrom-p-Oxyphenylphtalimid $C_{14}H_7O_3NBr_2 = C_8H_4O_2N.C_6H_2Br_2.OH$. *B.* Beim Bromiren des Condensationsproductes äquimolekularer Mengen p-Aminophenol und Phtalsäureanhydrid mit 4 At.-Gew. Brom in Eisessiglösung (H. MEYER, *M.* **21**, 263). Durch Einwirkung von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat auf Tetrabromphenolphtaleïn oder dessen Oxim (H. M.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol, Chloroform und Eisessig). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kohlensaurem und ätzendem Alkali, schwer in Aether, Chloroform, Alkohol und Eisessig. Wird bei mehrstündigem Kochen mit conc., alkoholischer Salzsäure in Phtalsäure und o,o-Dibrom-p-Aminophenol gespalten.

Phtalyl-β-Oxytetrahydronaphtylamin $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH.N:C_8H_4O_2\\ CH_2.CH.OH\end{matrix}$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen auf 220° eines innigen Gemenges aus 12,5 g Tetrahydronaphtylenchlorhydrin mit 12,5 g Phtalimidkalium (Hptw. Bd. II, S. 1799) (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 132). — Krystalle aus Essigester + Eisessig. Schmelzp.: 217—218,5°. Leicht löslich in kochendem Eisessig, ziemlich leicht in heissem Essigester, Aceton und Alkohol.

1-Aethoxynaphtyl(2)-Phtalimid $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>N^2.C_{10}H_6.O^1.C_2H_5$. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und 2,1-Aminonaphtoläther bei 200° (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] **63**, 80). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 189°. Löslich in Aether, unlöslich in Alkohol.

Die im Hptw. Bd. II, S. 1810, Z. 1 v. o. als **Phtalimidisäthionsäure** $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.SO_3H$ *aufgeführte Verbindung ist identisch mit dem S. 1801, Z. 27 v. u. aufgeführten* **Phtalyltaurin** (*vgl. auch Spl. Bd. II, S. 1053*) *und daher hier zu streichen.*

* **Phtalylaminoessigsäureäthylester, Phtalylglycinäthylester** $C_{12}H_{11}O_4N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>N.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1810*). *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Glycinester mit 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und 1 Mol.-Gew. Soda (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 441). Man sättigt die Lösung von Phtalylglycin in wenig Alkohol unter Kühlung mit HCl-Gas (R.). — Nadeln oder Prismen. Mit Hydrazinhydrat entsteht Phtalhydrazid (S. 1058). Wird von Natriumalkylaten in Ester der 4-Oxyisocarbostyril-3-Carbonsäure umgewandelt (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 981).

Phtalyl-α-Aminopropionsäureäthylester $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_4:C_2O_2:N.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von je 100 g Phtalimidkalium (Hptw. Bd. II, S. 1799) und α-Brompropionsäureäthylester auf 150—160° (G., C., *B.* **33**, 982, 988). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 61—63°. Schwer löslich in siedendem Wasser, kaltem Ligroïn, sonst leicht löslich. Wird von Natriummethylat in das Natriumsalz des 4-Oxy-3-Methylisocarbostyrils übergeführt.

Phtalyl-α-Amino-n-buttersäureäthylester $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_4:C_2O_2:N.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 19 g α-Brombuttersäureäthylester mit 18 g Phtalimidkalium (Hptw. Bd. II, S. 1799) auf 150—160° (G., C., *B.* **33**, 994). — Zähe Flüssigkeit, bezw. bei Handwärme schmelzende Krystallmasse. Kp: 333—337°. Geht durch Erhitzen mit Natriummethylatlösung in 3-Aethyl-4-Oxyisocarbostyril über.

Phtalyl-δ-Amino-α-bromvaleriansäure $C_{13}H_{12}O_4NBr = C_6H_4:C_2O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.CHBr.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von γ-Phtalylaminopropyl-α-Brommalonsäure (s. u.) auf 140—150° (E. FISCHER, *B.* **34**, 461). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 127—128° (corr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Ligroïn. Geht durch 12-stdg. Erwärmen mit conc., wässerigem Ammoniak auf 50—55° und Erhitzen des Rückstandes mit conc. Salzsäure in α,δ-Diaminovaleriansäure über.

Phtalylasparaginaminobenzoësäure $\begin{matrix}C_8H_4O_2N.CH.CO\\ CH_2.CO\end{matrix}>N.C_6H_4.CO_2H$ *siehe Hptw. Bd. II, S. 1813.*

γ-Phtalylaminopropyl-Brommalonsäure $C_{14}H_{12}O_6NBr = C_6H_4:C_2O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.CBr(CO_2H)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 30 g des Diäthylesters (s. u.) mit 150 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf 50° (E. FISCHER, *B.* **34**, 460). — Krystallpulver mit $2H_2O$ aus Wasser. Geht durch längeres Erhitzen auf 100°, sowie rasch bei 140—150° unter Verlust von Wasser und CO_2 in Phtalyl-δ-Amino-α-bromvaleriansäure (s. o.) über. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol, schwer in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_6NBr = C_6H_4:C_2O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.CBr(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von 57 g Brom auf ein Gemisch von 100 g γ-Phtalimidopropylmalonester (Hptw. Bd. II, S. 1812) und 400 ccm Chloroform (E. F., *B.* **34**, 457). — Prismen oder Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 51° (corr.). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich leicht in Aether, schwer in Petroleumäther. Liefert mit alkoholischem oder flüssigem Ammoniak ein phtalimidhaltiges Product, aus welchem mit rauchender Salzsäure bei 100° α-Pyrrolidincarbonsäure-Chlorhydrat, Phtalsäure, Salmiak und andere Substanzen entstehen.

*o-**Phtalimidobenzoësäure, Phtalanilcarbonsäure** $C_{15}H_9O_4N = CO_2H.C_6H_4.N:C_8H_4O_2$ (*S. 1813*). a) *o-Derivat (*S. 1813*). *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. o-Aminobenzoësäure mit 1 Mol.-Gew. Phtalylchlorid (S. 1048) (PAWLEWSKI, *B.* **29**, 2679). — Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 241—242° unter Zersetzung.

c) p-Derivat. **Aethylester** $C_{17}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von 1 Mol.-Gew. Phtalylchlorid (S. 1048) und 1 Mol.-Gew. Phtalyl-Bis-p-Aminobenzoësäureäthylester (s. u.) LIMPRICHT, SAAR, *A.* **303**, 279). — — Farblose Krystalle aus Essigester.

Cyanbenzylphtalimide $C_8H_4O_2N.CH_2.C_6H_4.CN$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1805.*

Phtalyl-Bis-m-Aminobenzoësäureäthylester $C_{26}H_{24}O_6N_2 = C_8H_4O_2(NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5)_2$. Weisser, flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 191°. Sehr wenig löslich in Benzol, Alkohol und Aether (L., S., *A.* **303**, 278).

Phtalyl-Bis-p-Aminobenzoësäureäthylester $C_{26}H_{24}O_6N_2 = C_8H_4O_2(NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5)_2$. Monokline Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther (L., S., *A.* **303**, 279).

*Phtalsäurederivate von Aminoaldehyden und Aminoketonen (*S. 1813 bis 1814*).

Diamylsulfonpropylphtalamidsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH_3$ *s. S. 1049.*

***Acetonylphtalimid** $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 1814*). Geht durch Erwärmen mit Natriummethylatlösung in 4-Oxy-3-Acetylisocarbostyril (Spl. zu Bd. IV, S. 373) über (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 2631).

Phtalimidoacetondiäthyldisulfon (Phtalimidosulfonal) $C_{15}H_{19}O_6NS_2 = C_6H_4:C_2O_2:N.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$. *B.* Phtalimidoacetonäthylmercaptol (Hptw. Bd. II, S. 1814) wird in der 10-fachen Menge kaltem Eisessig gelöst und allmählich unter Kühlung und Schütteln mit kalt gesättigter Kaliumpermanganatlösung oxydirt (POSNER, *B.* **32**, 1243). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175—177° (corr.). Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht die entsprechende Phtalamidsäure, mit Salzsäure Aminosulfonal (Spl. Bd. I, S. 693).

Phtalimidoacetonisoamylmercaptol $C_{21}H_{31}O_2NS_2 = C_6H_4:C_2O_2:N.CH_2.C(S.C_5H_{11})_2.CH_3$. *B.* Acetonylphtalimid (s. o.) wird in der 6-fachen Menge 90%iger Essigsäure gelöst, mit der gleichen Menge Isoamylmercaptan (Hpt.w Bd. I, S. 350) vermischt und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt (P., FAHRENHORST, *B.* **32**, 2756). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 43—44°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in den übrigen Solventien.

Phtalimidoacetondiisoamylsulfon $C_{21}H_{31}O_6NS_2 = C_6H_4:C_2O_2:N.CH_2.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH_3$. *B.* Phtalimidoacetonisoamylmercaptol (s. o.) wird in Eisessig mit Permanganat oxydirt (P., F., *B.* **32**, 2757). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Benzol, heissem Alkohol und Aether.

Phtalimidoacetonphenylmercaptol $C_{23}H_{19}O_2NS_2 = C_6H_4:C_2O_2:N.CH_2.C(S.C_6H_5)_2.CH_3$. *B.* 5 g Acetonylphtalimid (s. o.) werden in der 6-fachen Menge 90%iger Essigsäure gelöst, worauf man 5,5 g Phenylmercaptan (S. 467) zusetzt und mit Salzsäuregas sättigt (P., F., *B.* **32**, 2766). — Nadeln aus Benzol oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 164° bis 165°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Phtalimidoacetondiphenylsulfon $C_{23}H_{19}O_6NS_2 = C_6H_4:C_2O_2:N.CH_2.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH_3$. Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 237—238° (P., F., *B.* **32**, 2767). Schwer löslich in den meisten Solventien, leicht in Chloroform, heissem Eisessig und Benzol. Bei der Spaltung mit Salzsäure entsteht nur in geringer Menge das 2,2-Bisphenylsulfon-1-Aminopropan (S. 470), neben viel Aethylidendiphenylsulfon (S. 472).

Phtalimidoacetonbenzylmercaptol $C_{25}H_{23}O_2NS_2 = C_6H_4:C_2O_2:N.CH_2.C(S.CH_2.C_6H_5)_2.CH_3$. Derbe Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 137—138° (P., F., *B.* **32**, 2761). Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in heissem Alkohol und Benzol.

Phtalimidoacetondibenzylsulfon $C_{25}H_{23}O_6NS_2 = C_6H_4:C_2O_2:N.CH_2.C(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2.CH_3$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 244—245° (P., F., *B.* **32**, 2762). Schwer

löslich in den meisten Solventien, leicht in Chloroform, löslich in heissem Eisessig. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure völlig zersetzt. Mit Kalilauge entsteht β-Benzylsulfonpropenylphtalamidsäure (S. 1049).

Pseudodiphtalimidoaceton $C_{19}H_{12}O_5N_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.CH—CH.CH_2.N<^{CO}_{CO}>C_6H_4$ (mit —O— Brücke zwischen den beiden CH).
B. 8 g Dichloraceton aus Dichlorhydrin (vgl. Spl. Bd. I, S. 502) werden mit 23,3 g Phtalimidkalium (Hptw. Bd. II, S. 1799) verrieben und 1½ Stunde auf 180—200° erhitzt (P., *B.* **32**, 1250). — Weisse Krystalle aus heissem Eisessig oder viel heissem Wasser. Schmelzp.: 220°. Löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in allen kalten Solventien.

Phtalsäurehalbnitril $CN.C_6H_4.CO_2H$ *s. Cyanbenzoësäure Hptw. Bd. II, S. 1228 u. Spl. Bd. II, S. 769.*
Phtalsäureamidnitril $CN.C_6H_4.CO.NH_2$ *s. o-Cyanbenzamid Spl. Bd. II, S. 769.*

Phtalonitril $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$. *B.* Aus 2-Aminobenzonitril (S. 781) durch Austausch von NH_2 gegen CN (Pinnow, Sämann, *B.* **29**, 630). Aus o-Cyanbenzaldoxim (S. 950) bei Kochen mit Acetanhydrid (Posner, *B.* **30**, 1698). — Nadeln. Schmelzp.: 142° (Pi., S.); 140° (Po.). Geruchlos. Unzersetzt destillirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Conc., kochende Salzsäure verseift langsam zu Phtalsäure.

*Hydrazinderivate der Phtalsäure (*S. 1814*).
***Phtalhydrazid** $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4<^{CO.NH}_{CO.NH}$ (*S. 1814*). *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol-Gew. Phtalsäureester (S. 1047) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat, gelöst in Alkohol, auf dem Wasserbade (Davidis, *J. pr.* [2] **54**, 72). Bein Eintragen unter Kühlung von 3 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat, gelöst in Alkohol, zur Lösung von 1 Mol.-Gew. Phtalylchlorid (S. 1048) in viel Aether (D.). — Monokline Nadeln aus Eisessig.
S. 1814, Z. 4 v. u. statt: „$C_8H_6N_2O$“ lies: „$C_8H_6O_2N_2$“.

*Hydroxylaminderivate der Phtalsäure (*S. 1815*).
***Phtalylhydroxylamin** $C_8H_5O_3N = C_6H_4(CO)_2NOH$ (*S. 1815*). *Darst.* Aus Phtalimid (1 Mol.-Gew.) (S. 1050—1051), gelöst in absolutem Alkohol, und salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.-Gew.) durch gelindes Erwärmen und Einleiten der Reaction mittels etwas alkoholischen Ammoniaks (Bretschneider, *J. pr.* [2] **55**, 298).
Acetylphtalylhydroxylamin $C_{10}H_7O_4N = C_8H_4O_2N.O.CO.CH_3$. *B.* Beim Aufkochen von Phtalylhydroxylamin (s. o.) oder hydroxylphtalamidsaurem Natrium (Hptw. Bd. II, S. 1815) mit Essigsäureanhydrid (Errera, *G.* **25** II, 23). — Monokline (La Valle) Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 181°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.
Benzoylphtalylhydroxylamin $C_{15}H_9O_4N = C_8H_4O_2N.O.CO.C_6H_5$. Monokline Täfelchen (Sommerfeldt, *C.* **1899** II, 245).
S. 1815, Z. 14—13 v. u. Die Formel soll lauten: „$C_6H_5.C<^{N.O}_{N=}>C.C_6H_4.CO_2H$“.

*Reductionsproducte der Phtalsäure (*S. 1816—1817*).
***Biphtalyl** $C_{16}H_8O_4 = C_6H_4<^{C}_{CO.O}>\!\!<^{C}_{O.OC}>C_6H_4$ (*S. 1816*). *B.* Beim Erhitzen von Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1960) auf ca. 200°, neben Phtalsäureanhydrid (S. 1048), Phtalaldehydsäure und deren Anhydrid (S. 949) (Gräbe, Trümpy, *B.* **31**, 371).

*Substitutionsproducte der Phtalsäure (*S. 1817—1826*).
Chlorphtalsäure** $C_8H_5O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2H)_2$ (*S. 1817—1818*). c) ****4-Chlorphtalsäure (*S. 1817—1818*). Anilinsalz $C_8H_5O_4Cl.C_6H_7N$. Schmelzp.: 151°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Geht langsam bei 100°, rasch bei 160—170° in 4-Chlorphtalanil (s. u.) über (Gräbe, Buenzod, *B.* **32**, 1993).

4-Chlorphtalanil $C_{14}H_8O_2NCl = ClC_6H_3<^{CO}_{CO}>N.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-chlorphtalsaurem Anilin (s. o.) auf 160—170° (G., B., *B.* **32**, 1993). — Schmelzp.: 174°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Dichlorphtalsäure** $C_8H_4O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO_2H)_2$ (*S. 1818—1819*). a) ****3,6-Dichlorphtalsäure (*S. 1818*). *Die Dichlorphtalsäuren von Faust, A.* **160**, *64, von Claus,*

*Philipson, J. pr. [2] **43**, 61 und von Atterberg, B. **10**, 547, sind identisch und als 3,6-Dichlorphtalsäure erkannt (Gräbe, B. **33**, 2019).*

Darstellung aus technischer Dichlorphtalsäure: Die Rohsäure wird bis zum Aufhören der Wasserdampfentwickelung auf 180—200° erhitzt; die so gewonnenen Anhydride werden mit dem gleichen Gewicht absolutem Alkohol 1 Stunde gekocht, die Ester durch Wasser gefällt und aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform + Ligroïn umkrystallisirt. Der hierdurch rein erhaltene 3,6-Dichlorphtalsäuremonoäthylester wird auf 200° erhitzt und das entstandene Anhydrid in heissem Wasser gelöst (GRÄBE, *B.* **33**, 2020). — Tafeln aus Wasser. Geht schon unter 100° theilweise, bei 130—140° vollständig in das Anhydrid (s. u.) über, weshalb man bei langsamem Erhitzen nur den Schmelzp.: 191° des Anhydrids beobachtet. In ein auf 160° erhitztes Bad eingetaucht, schmilzt die Säure theilweise. Affinitätsconstante: K = 3,45 (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 325). — Anilinsalz $C_8H_4O_4Cl_2.2C_6H_7N$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 163° (unter Zersetzung). Giebt bei 100° 1 Mol.-Gew. Anilin ab und geht bei 120—130° in Dichlorphtalanil (s. u.) über (G., BUENZOD, *B.* **32**, 1994; vgl. G., *B.* **33**, 2019).

Monoäthylester $C_{10}H_8O_4Cl_2 = HO_2C.C_6H_2Cl_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer eisgekühlten Lösung der Säure in 10 Thln. Alkohol mit HCl (G., *B.* **33**, 2022). — *Darstellung* aus technischer Dichlorphtalsäure: vgl. oben. — Schmelzp.: 128—130° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, kaum in Wasser. Bei 12° lösen 100 Thle. Chloroform 13 Thle., 100 Thle. CCl_4 0,2 Thle. des Esters. Löslich in 25 Thln. siedendem CCl_4. K = 1,5 (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 325). — $NH_4.O_2C.C_6H_2Cl_2.CO_2.C_2H_5$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, kaum löslich in Aether (G., GOUREVITZ, *B.* **33**, 2024). — $Ag.C_{10}H_7O_4Cl_2$.

***Diäthylester** $C_{12}H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 1818*). *B.* Durch Erwärmen des Silbersalzes der 3,6-Dichlorphtalsäure oder ihres Monoäthylesters (s. o.) mit Aethyljodid (GR., GO., *B.* **33**, 2024). — Krystalle aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: 60°.

***Anhydrid** $C_8H_2O_3Cl_2 = C_6H_2Cl_2<{CO \atop CO}>O$ (*S. 1818*). *B.* Durch Erhitzen von 3,6-Dichlorphtalsäuremonoäthylester (s. o.) auf 200° (GR., *B.* **33**, 2022). — Schmelzp.: 191° (corr.).

3,6-Dichlorphtalimid $C_8H_3O_2NCl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2NH$. *B.* Durch Eindampfen von 3,6-Dichlorphtalsäuremonoäthylester (s. o.) mit Ammoniak und Erhitzen des Rückstandes auf 240—250° (GR., GO., *B.* **33**, 2024). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 242°. Durch Einwirkung von Alkalihypobromit entsteht 3,6-Dichloranthranilsäure (S. 792—793).

3,6-Dichlorphtalanil $C_{14}H_7O_2NCl_2 = Cl_2C_6H_2(CO_2)N.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Anilinsalzes (s. o.) auf 120—130° (GR., B., *B.* **32**, 1994; vgl. GR., *B.* **33**, 2019). Durch Erhitzen von 3,6-Dichlorphtalsäureanhydrid (s. o.) mit Anilin (GR., GO., *B.* **33**, 2024). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 191°.

d) ****o(β)-Dichlorphtalsäure*** von ROYER (*S. 1818*). Ueber die Säure vgl.: GRÄBE, *B.* **33**, 2021.

***Tetrachlorphtalsäure** $C_8H_2O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2H)_2$ (*S. 1819—1820*). *Darst.* {Man leitet . . . . Chlor . . . . Phtalsäureanhydrid . . . . $SbCl_5$ . . . . (GNEHM, *A.* **238**, 320}; vgl. D.R.P. 32546; *Frdl.* I, 318). — Anilinsalz $C_8H_2O_4Cl_4.2C_6H_7N$. Schmelzp.: 263°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht bei 120—130° in Tetrachlorphtalanil (S. 1060) über (GRÄBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1994).

Sowohl bei Einwirkung von Alkyljodiden auf tetrachlorphtalsaures Silber wie von den entsprechenden Alkoholen auf Tetrachlorphtalylchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1819, Z. 4 v. u.) entstehen dieselben Ester (R. MEYER, JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 780).

*S. 1819, Z. 11 v. u. statt: „B. **18**" lies: „B. **16**".*

Dicetylester $C_{40}H_{66}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2.C_{16}H_{33})_2$. *B.* Aus tetrachlorphtalsaurem Silber und Cetyljodid oder (in geringer Menge) aus Tetrachlorphtalylchlorid und Natriumcetylat (R. M., J., *B.* **30**, 786). — Schmelzp.: 49—50°.

Monobenzylester $C_{15}H_8O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2H)(CO_2.CH_2.C_6H_5)$. *B.* Entsteht neben dem Dibenzylester, wenn bei der Einwirkung von Tetrachlorphtalylchlorid auf Natriumbenzylat freier Benzylalkohol zugegen ist (R. M., J., *B.* **30**, 785). — Schmelzp.: 130—131°.

Dibenzylester $C_{22}H_{14}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Bei Einwirkung von Benzyljodid auf tetrachlorphtalsaures Silber oder von Natriumbenzylat auf Tetrachlorphtalylchlorid (R. M., J., *B.* **30**, 784). — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp: 92—93°.

Bis-p-nitrobenzylester $C_{22}H_{12}O_8N_2Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2.CH_2.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Aus Tetrachlorphtalsaurem Silber und p-Nitrobenzyljodid (ohne dass Verflüssigung der Masse eintritt) oder (in geringer Ausbeute) aus Tetrachlorphtalylchlorid, p-Nitrobenzylalkohol und Natrium in Benzollösung (R. M., J., *B.* **30**, 785). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 179—180°.

*Anhydrid $C_8O_3Cl_4 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O$ (*S. 1819*). *Darst.* Man leitet in die Mischung von Phtalsäureanhydrid (S. 1048), rauchender Schwefelsäure (mit 50—60% Anhydrid) und Jod zunächst bei 50—60° Chlor ein und steigert die Temperatur allmählich auf 200° (JUVALTA, D.R.P. 50177; *Frdl.* **II**, 93).

*Tetrachlorid $C_8OCl_8 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2}{CCl_2}>O$ (*S. 1820*). Trikline Krystalle aus Aether (DUPARC, PEARCE, *C.* **1897** I, 1198).

Tetrachlorphtalanil $C_{14}H_5O_2NCl_4 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von tetrachlorphtalsaurem Anilin (S. 1059) auf 120—130° (GRÄBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1994). — Schmelzp.: 268—269°.

*Bromphtalsäure $C_8H_5O_4Br = C_6H_3Br(CO_2H)_2$ (*S. 1820*). b) ***4-Bromphtalsäure*** (*S. 1820*). *Anhydrid $C_8H_3O_3Br$ (*S. 1820*). Schmelzp.: 113° (STÖRMER, *A.* **313**, 94).
S. 1820, Z. 16 v. u. statt: „153°" lies: „135°".

*Dibromphtalsäure $C_8H_4O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$ (*S. 1820—1821*). b) ****m-Säure(?)*** (*S. 1820, Z. 7 v. u.*). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in rauchender Schwefelsäure gelöstes Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und Eingiessen des Productes in Wasser (JUVALTA, D.R.P. 50117; *Frdl.* **II**, 94).

*Tetrabromphtalsäure $C_8H_2O_4Br_4 = C_6Br_4(CO_2H)_2$ (*S. 1821*). **Methylester** $C_9H_4O_4Br_4 = C_8HBr_4O_4.CH_3$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und Salzsäure (R.). — Schuppen aus verdünntem Holzgeist. Schmelzp.: 267°. Leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol. — $Ag.C_9H_3O_4Br_4$.

*Anhydrid $C_8O_3Br_4$ (*S. 1821*). *B.* Bei Einwirkung von Brom auf in rauchender Schwefelsäure gelöstes Phtalsäureanhydrid (JUVALTA, D.R.P. 50117; *Frdl.* **II**, 94; RUPP, *B.* **29**, 1633). — Schmelzp.: 270° (J.).

Dichlordibromphtalsäureanhydrid $C_8O_3Cl_2Br_2 = C_6Cl_2Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O$. *B.* Bei Einwirkung von Brom auf in rauchender Schwefelsäure gelöstes Dichlorphtalsäureanhydrid (S. 1059) (JUVALTA, D.R.P. 50117; *Frdl.* **II**, 94). — Prismen. Schmelzp.: 261°. Sublimirt in Nadeln.

Jodphtalsäure $C_8H_5O_4J = C_6H_3J(CO_2H)_2$. a) ***3-Jodphtalsäure.*** *B.* Aus 3-Aminophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1823) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (EDINGER, *J. pr.* [2] **53**, 383). Das Imid entsteht neben dem Anhydrid durch Eintragen bei 60° während 4 Stunden von 18,6 g $KMnO_4$ in 4%iger Lösung in die Lösung von 5 g α-Jodisochinolin in verdünnter Schwefelsäure (E.). — Krystalle mit $3H_2O$ aus Wasser. Schmelzp.: 206°. — $K_2.C_8H_3O_4J + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ba.Ā. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Unterschied von 4-jodphtalsaurem Baryum). — $Cu.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$.
Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4J = C_8H_3JO_4(C_2H_5)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 70° (E.).
Anhydrid $C_8H_3O_3J$. Schmelzp.: 153° (E.). Sublimirbar.
Imid $C_8H_4O_2NJ = C_6H_3J(CO)_2NH$. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 238° (E.).
b) ***4-Jodphtalsäure.*** *B.* Der Diäthylester entsteht aus dem Diäthylester der 4-Aminophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1823) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (E., *J. pr.* [2] **53**, 386). Bei eintägigem Erwärmen auf 60° in neutraler Lösung von 4 g 6- oder 7-jodnaphtalin-1-sulfonsaurem Baryum (aus β-Jodnaphtalin und $H_2S_2O_7$) mit 9,5 g $KMnO_4$, gelöst in 200 g Wasser (E.). Der Aethylester entsteht beim Kochen von 4-Jodchloridphtalsäure (erhalten aus β-Jodnaphtalindichlorid mit Chlorkalklösung) mit Alkohol und rauchender Salzsäure (WILLGERODT, *B.* **29**, 1575). Durch Oxydation von 4-Jod-o-Xylol mit Salpetersäure (D: 1,25) neben Dijodphtalsäure (s. u.) (E., GOLDBERG, *B.* **33**, 2880). — Krystalle mit $1^1/_2H_2O$ aus Wasser. Schmilzt bei 182°, dabei in Wasser und das Anhydrid $C_8H_3O_3J$ zerfallend. — $Ba.C_8H_3O_4J + BaO$. Schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A} + 3H_2O$. Unlöslich in Wasser und Alkohol.
Anhydrid $C_8H_3O_3J$. *B.* Durch Sublimation der Säure (E.). — Nädelchen. Schmelzpunkt: 123°.
Imid $C_8H_4O_2NJ = C_6H_3J(CO)_2NH$. Schmelzp.: 222—224° (E.).

Dijodphtalsäure $C_8H_4O_4J_2 = C_6H_2J_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Jod-o-Xylol (S. 37, Z. 12 v. u.) (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2880). — Schmelzp.: 195°.

Tetrajodphtalsäure $C_8H_2O_4J_4 = C_6J_4(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid (S. 1061) entsteht beim Erhitzen von Phtalsäure (oder Phtalsäureanhydrid) mit Jod + rauchender Schwefelsäure (JUVALTA, D.R.P. 50177; *Frdl.* **II**, 94; RUPP, *B.* **29**, 1634). — Nadeln aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 324—327°. Sehr wenig löslich in Eisessig, Alkohol und Aether. — $Ag_2.C_8O_4J_4$.

Methylester $C_9H_4O_4J_4 = C_6J_4(CO_2H).CO_2.CH_3$. *B.* Aus der Säure und Holzgeist mit Salzsäure (R.). — Schwefelgelbe Schuppen aus Eisessig. Schmelzp.: 298° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ag.C_9H_3O_4J_4$.

Anhydrid $C_8O_3J_4 = C_6J_4(CO)_2O$. Schwefelgelbe Prismen. Schmelzp.: 325° (J.); 320—325° (Rupp). Sublimirt in gelben Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol u. s. w.

Nitrophtalsäure** $C_8H_5O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1821—1822*). a) ***3-Nitrophtalsäure (*S. 1821*). K = 1,31 (Wegscheider, *M.* **23**, 320). Giebt mit Natriumsulfit 3-Aminophtalsulfonsäure (S. 1062) (Walter, D.R.P. 109487; *C.* **1900** II, 408). — Anilinsalz $C_8H_5O_6N.C_6H_7N$. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 180—181° unter Abspaltung von Wasser. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether (Gräbe, Buenzod, *B.* **32**, 1992).

1-Methylester der 3-Nitrophtalsäure $C_9H_7O_6N = (NO_2)^3C_6H_3(CO_2H)^2(CO_2.CH_3)^1$. *B.* Durch Veresterung der 3-Nitrophtalsäure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure (Wegscheider, Lipschitz, *M.* **21**, 787; vgl. W., *B.* **34**, 680). — Rechteckige Täfelchen. Schmelzp.: 157—158°. K = 1,6 (W., *M.* **23**, 320). — Das Silbersalz zersetzt sich bei 200—210°, verpufft bei 220°; es giebt bei der Zersetzung CO_2 und m-Nitrobenzoësäureester (S. 772).

2-Methylester der 3-Nitrophtalsäure $C_9H_7O_6N = (NO_2)^3C_6H_3(CO_2H)^1(CO_2.CH_3)^2$. *B.* Durch partielle Verseifung des Dimethylesters, sowie aus der Säure oder dem Anhydrid durch Erhitzen mit Methylalkohol (W., L., *M.* **21**, 787). — Krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 144—145°. K = 0,21 (W., *M.* **23**, 320). Ueber etwaige Polymorphie s. W., *M.* **23**, 321. — Das Silbersalz zersetzt sich 30—40° höher als das des 1-Methylesters (s. o.) und giebt ebenfalls CO_2 und m-Nitrobenzoësäureester.

Dimethylester $C_{10}H_9O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2.CH_3)_2$. Schmelzp.: 67—68° (W., L.).

***Monoäthylester** $C_{10}H_9O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2H).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1821*). Krystallisirt aus Wasser mit $2^1/_2H_2O$ in langen Nadeln und schmilzt dann bei 50° (Edinger, *J. pr.* [2] **53**, 382).

1-Isoamylester $C_{13}H_{15}O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2H).CO_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ (Derivat des reinen Isobutylcarbinols). *B.* Man verestert 3-Nitrophtalsäure mit überschüssigem Fuselöl in Gegenwart von conc. Schwefelsäure und krystallisirt den entstandenen Nitrophtalsäuremonoamylester — ein Gemisch des Isoamylderivats mit wenig optisch-activem Amylderivat (s. u.) — wiederholt aus CCl_4, dann aus Benzol um (Marckwald, Mac Kenzie, *B.* **34**, 486). — Schmelzp.: 95°.

1-l-Amylester $C_{13}H_{15}O_6N = NO_2C_6H_3(CO_2H).CO_2.CH_2.CH(CH_3)(C_2H_5)$ (Derivat des reinen Secundärbutylcarbinols). *B.* Man verestert 3-Nitrophtalsäure mit überschüssigem Gährungsamylalkohol, welcher an activem Amylalkohol nach der Salzsäuremethode (vgl. Spl. Bd. I, S. 75) möglichst angereichert ist, in Gegenwart von conc. Schwefelsäure und trennt den sauren Nitrophtalsäureester des activen Amylalkohols von demjenigen des Isoamylalkohols, mit welchem er Mischkrystalle bildet, durch passende systematische Krystallisation aus Benzol (M., Mc K., *B.* **34**, 489). — Schmelzp.: 113,5—114,5°. $[\alpha]_D^{17}$: +6,5° in Acetonlösung.

***3-Nitrophtalsäureanhydrid** $C_8H_3O_5N$ (*S. 1821*). *Darst.* Durch Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid (Wegscheider, Lipschitz, *M.* **21**, 793). — Schmelzp.: 162°.

3-Nitrophtalanil $C_{14}H_8O_4N_2 = NO_2.C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}N.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3-nitrophtalsaurem Anilin (s. o.) auf 200° (Gr., B., *B.* **32**, 1992). — Schmelzp.: 134°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

b) ***4-Nitrophtalsäure*** (*S. 1822*). *B.* Durch Oxydation von Bz-4-Nitro-β-Hydrinden (Spl. zu Bd. III, S. 160) mit verdünnter Salpetersäure (Heusler, Schieffer, *B.* **32**, 33). Bei der Einwirkung 40%iger Salpetersäure auf 4- oder 5-Nitrohomophtalsäure (S. 1067) (H., Sch.). Durch Oxydation des 2,4,7-Trinitronaphtols(1) (S. 506) mit verdünnter Salpetersäure (Kehrmann, Haberkant, *B.* **31**, 2421). — K = 0,77 (Wegscheider, *M.* **23**, 323). — Anilinsalz $C_8H_5O_6N.C_6H_7N$. Schmelzp.: 181—182°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol (Gräbe, Buenzod, *B.* **32**, 1993).

Monomethylester $C_9H_7O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2H).CO_2.CH_3$. *B.* Bei partieller Veresterung der Säure oder partieller Verseifung des Dimethylesters (s. u.), sowie aus dem Anhydrid (Hptw. Bd. II, S. 1822) durch $CH_3.OH$ (Wegscheider, Lipschitz, *M.* **21**, 787). — Schmelzp.: 129°. K = 0,46 (W., *M.* **23**, 323).

Dimethylester $C_{10}H_9O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2.CH_3)_2$. Schmelzp.: 65—66° (W., L., *M.* **21**, 801).

4-Nitrophtalimid $C_8H_4O_4N_2 = NO_2.C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}NH$. *B.* Neben 4-Nitrophtalsäure durch Oxydation von 4-Nitrodihydroisoindol (Spl. zu Bd. IV, S. 187) mit $K_2Cr_2O_7$ +

verdünnter Schwefelsäure (FRÄNKEL, *B.* 33, 2811). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 193—195°.

4-Nitrophtalanil $C_{14}H_8O_4N_2 = NO_2.C_6H_3(CO_2)N.C_6H_5$. *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen von 4-nitrophtalsaurem Anilin (S. 1061) auf 120—130° (GR., B., *B.* 32, 1993). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 192°.

***Aminophtalsäuren** $C_8H_7O_4N = NH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1823*). Verwendung für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 58271, 58415, 60494, 60500, 63304; *Frdl.* III, 614—622, 626—629.

Trimethylenester der Dithiolphtalsäure $C_{11}H_{10}O_2S_2 = C_6H_4<{CO.S.CH_2 \atop CO.S.CH_2}>CH_2$. *B.* Durch Erwärmen von Trimethylenmercaptan mit Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und etwas $ZnCl_2$ (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* 32, 1371). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 150—151°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

***Sulfophtalsäuren** $C_8H_6O_7S = SO_3H.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1824*). Verwendung zur Darstellung von Säure-Rhodaminen: MAJERT, D.R.P. 61690; *Frdl.* III, 170.

3-Aminophtalsulfonsäure $C_8H_7O_7NS = NH_2.C_6H_2(SO_3H)(CO_2H)_2$. *B.* Aus 3-Nitrophtalsäure (S. 1061) durch Natriumsulfit (WALTER, D.R.P. 109487; *C.* 1900 II, 408). — Löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Sodalösung mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, unlöslich in Benzol.

2) ****m-Phtalsäure, Isophtalsäure*** (*S. 1826—1831*). Elektrisches Leitvermögen: KORTRIGHT, *Am.* 18, 369. Bildet im Gegensatz zu Phtalsäure kein Anilinsalz (GRÄBE, BUENZOD, *B.* 32, 1992). — $Ca.C_8H_4O_4 + 3H_2O$. Rhombische Prismen. Löslich in 70 Tln. Wasser. Giebt zwischen 70—130° 2 Mol. Wasser ab, welche beim Liegen an der Luft wieder aufgenommen werden. Erhitzt man das Salz auf 170°, so entsteht ein wasserfreies Salz, welches nur 2 Mol. Wasser wieder aufnimmt (SALZER, *B.* 30, 1498; *C.* 1898 I, 209).

S. 1826, Z. 28 v. o. statt: „B. ***20****" lies: „B.* ***21****".*

***Dimethylester** $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_4O_4(CH_3)_2$ (*S. 1826*). Schmelzp.: 67—68° (BAEYER, 31, 1404).

***Diäthylester** $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 1826*). Schmelzp.: 11,5°. Kp: 302° (i. D.). D^4_4: 1,1389. D^{15}_{15}: 1,1289. D^{25}_{25}: 1,1225. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,93 bei 19,2° (PERKIN, *Soc.* 69, 1238).

m-Phtalsäurehalbnitril und Derivate $CN.C_6H_4.CO_2H$ *s. m-Cyanbenzoësäure und Derivate Hptw. Bd. II, S. 1228.*

Isophtalsäurehydrazid $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_4(CO.NH.NH_2)_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Mol.-Gew. Isophtalsäureester (s. o.) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat, gelöst in absolutem Alkohol (DAVIDIS, *J. pr.* [2] 54, 74). Aus Isophtalsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 1826) und N_2H_4 (D.). — Nadeln aus Alkohol von 80%. Schmelzp. 220°. Leicht löslich in warmem Wasser, verdünntem Alkohol, Eisessig, verdünnten Säuren und Alkalien, unlöslich in Aether und Benzol. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Salpetrige Säure erzeugt Isophtalazid (s. u.). Durch Erhitzen mit Aceton auf 100° entsteht ein bei 243—244° schmelzendes Acetonderivat. — $C_8H_{10}O_2N_4.2HCl$. Blättchen aus Alkohol von 60%. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_8H_{10}O_2N_4.2HCl.PtCl_4$. Lehmfarbiges, unlösliches Pulver.

Bis-Acetessigesterderivat $C_{20}H_{26}O_6N_4 = C_6H_4[CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isophtalhydrazid mit überschüssigem Acetessigester (D., *J. pr.* [2] 54, 77). — Körner aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt schon mit Wasser in Isophtalhydrazid und Acetessigester.

Isophtalsäureazid $C_8H_4O_2N_6 = C_6H_4(CO.N_3)_2$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ zur Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Isophtalhydrazid (s. o.) in Wasser (DAVIDIS, *J. pr.* [2] 54, 77). — Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Aether und Aceton. Ziemlich explosiv. Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol entsteht m-Phenylenäthylurethan. Beim Kochen mit Wasser entsteht m-Phenylenharnstoff. Wird beim Kochen mit Brom + Chloroform nicht verändert.

Hydroxylaminderivate der m-Phtalsäure *s. auch Hptw. Bd. II, S. 1229.*

Chlorisophtalsäure** $C_8H_5O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2H)_2$ (*S. 1827—1828*). b) ****5-Chlorisophtalsäure (*S. 1828*). *B.* Entsteht neben wenig Oxyisophtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1937) bei der Oxydation von 5-Chlor-m-Toluylsäure (S. 825) mit $KMnO_4$ + verdünnter Kalilauge (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* 28, 2045). — Schmelzp.: 278°.

Tetrachlorisophtalsäure $C_8H_2O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation der aus 2,4,5,6-Tetrachlor-1,3-Xylol (Hptw. Bd. II, S. 52) mit $KMnO_4$ und Salpetersäure erhaltenen Tetrachlor-m-Toluylsäure (Schmelzp.: 180—181°), analog Tetrachlorterephtalsäure (S. 1064) (RUPP, *B.* **29**, 1632). Entsteht in geringer Menge neben viel Perchlorbenzol (S. 26) aus Isophtalsäure, rauchender Schwefelsäure und Chlor (R.). — Nadeln. Schmelzp.: 267—269°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol. — $Ag_2.C_8O_4Cl_4$.

Halbnitril der 4-Bromisophtalsäure *siehe 4-Brom-3-Cyanbenzoësäure* $CN.C_6H_3Br.CO_2H$, *Hptw. Bd. II, S. 1229.*

Tetrabromisophtalsäure $C_8H_2O_4Br_4 = C_6Br_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2,4,5,6-Tetrabrom-m-Xylol (S. 33), HNO_3 und $KMnO_4$, oder aus Isophtalsäure, Brom und rauchender Schwefelsäure, analog Tetrabromterephtalsäure (S. 1065) (RUPP, *B.* **29**, 1631). — Nadeln aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 288—292°. Unlöslich in Benzol. — $Ag_2.C_8O_4Br_4$.

Dijodisophtalsäure $C_8H_4O_4J_2 = C_6H_2J_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Jod-m-Xylol (S. 37, Z. 6 v. u.) mit rauchender Salpetersäure (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2879). — Schmelzp.: 190°.

Tetrajodisophtalsäure $C_8H_2O_4J_4 = C_6J_4(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben Hexajodbenzol (S. 36) aus Isophtalsäure, gelöst in rauchender Schwefelsäure, und Jod, analog Tetrajodterephtalsäure (S. 1065) (RUPP, *B.* **29**, 1632). — Prismen aus Essigsäure. Schmelzp.: 308—312° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Aether und Eisessig. — $Ag_2.C_8O_4J_4$.

Nitroisophtalsäure** $C_8H_5O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1829*). b) ****5-Nitroisophtalsäure (*S. 1829*). — Anilinsalz $C_8H_5O_6N.C_6H_7N$. Schmilzt bei raschem Erhitzen (165°), wird dann fest und schmilzt zum zweitenmal bei 192—193°. Schwer löslich in Alkohol (GRÄBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1995).

Aminoisophtalsäure** $C_8H_7O_4N = NH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1829—1830*). a) ****4-Aminoisophtalsäure (*S. 1829—1830*).

S. 1830, Z. 5 v. o. statt: „1390" lies: „1300".

4-Acetaminoisophtalsäurediäthylester $C_{14}H_{17}O_5N = CH_3.CO.NH.C_6H_3(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Acetyliren des Aminoisophtalsäurediäthylesters (Höchster Farbw., D.R.P. 102894; *Frdl.* **V**, 667). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Liefert beim Erhitzen mit Natrium γ-Oxycarbostyrilcarbonsäureester (Spl. zu Bd. IV, S. 368).

Acetylphenylglycin-o,p-Dicarbonsäure $C_{12}H_{11}O_7N = C_6H_3(CO_2H)_2^{1,3}[N(CO.CH_3)(CH_2.CO_2H)]^4$. *B.* Durch Oxydation des aus a-m-Xylidin (S. 310) dargestellten Acetylxylylglycins (BAYER & Co., D.R.P. 113240; *C.* **1900 II**, 615). — Schmilzt über 270° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in heissem Wasser, sehr wenig in Aether. Giebt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Diacetylindoxyl-p-Carbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 238).

Tetraaminoisophtalsäure $C_8H_{10}O_4N_4 = (NH_2)_4C_6(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduction der 4,6-Diaminochinonimid(2)-oxim(5)-Dicarbonsäure(1,3) mit $SnCl_2$ + HCl (NIETZKI, PETRI, *B.* **33**, 1797). — Oxydirt sich leicht unter Rothfärbung.

Halbnitril, 3-Cyan-2,4,5,6-Tetraaminobenzoësäure $C_8H_9O_2N_5 = (CN)(NH_2)_4C_6.CO_2H$. *B.* Durch Reduction des Kaliumsalzes der 4,6-Diamino-1-Cyanchinonimid(2)-oxim(5)-Carbonsäure(3) (N., P., *B.* **33**, 1795). — Färbt sich an der Luft leicht roth.

S. 1830, Z. 17 v. u. statt: „B. 1, 7" lies: „B. **17**".

3) ****p-Phtalsäure, Terephtalsäure*** (*S. 1831—1840*). *B.* Durch Oxydation von Pseudophenylessigsäure (S. 831) mit Kaliumpermanganat, neben Benzaldehyd, Benzoësäure, Phtalsäure (S. 1047) und trans-Cyclopentantricarbonsäure(1,2,3) (Spl. Bd. I, S. 416) BRAREN, BUCHNER, *B.* **34**, 995). In kleiner Menge beim Erwärmen von Butanalsäure (Spl. Bd. I, S. 240) mit verdünnter Natronlauge (PERKIN, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 18). — Bildet im Gegensatz zu Phtalsäure kein Anilinsalz (GRÄBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1992).

***Diäthylester** $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 1832*). Schmelzp.: 43,2°. Kp: 302° (i. D.). $D^{45}{}_{45}$: 1,1098. $D^{75}{}_{75}$: 1,0982. $D^{100}{}_{100}$: 1,0929. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,01 bei 47,2° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238).

Terephtaldipersäure $C_8H_6O_6 = C_6H_4(CO.O.OH)_2$. *B.* Aus Terephtalsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 1832) und alkalischer H_2O_2-Lösung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 766). — Nadeln. 1 g löst sich in ca. 18 L. kaltem Wasser. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $Na.C_8H_5O_6$. Sechsseitige Blätter. 1 g löst sich in ca. 500 ccm Wasser von 18°. Explosiv.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO.O.O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Baryumäthylperoxyd $(C_2H_5O.O)_2Ba$ und Terephtalsäurechlorid (Hptw. Bd. II, S. 1832) (B., V., *B.* **34**, 746). — Krystallblätter aus Benzol. Schmelzp.: 37°. Leicht löslich, ausser in Wasser und Ligroïn. Wird von Wasser oder wässerigem Alkali in Terephtalsäure und Aethylhydroperoxyd zerlegt.

p-Phtalsäurehalbnitril $CN.C_6H_4.CO_2H$ *s. p-Cyanbenzoësäure, Hptw. Bd. II, S. 1229 und Spl. Bd. II, S. 769.*

Aethylester des Terephtalsäurehalbhydrazids $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4(CO_2.C_2H_5).CO.NH.NH_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von 10 g Terephtalsäurediäthylester (S. 1063) mit 3 g Hydrazinhydrat (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 79). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in heissem Wasser, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Aether. Mit Aceton entsteht ein bei 259° schmelzendes Acetonderivat. Salpetrige Säure erzeugt den Aethylester des Terephtalsäurehalbazids (s. u.). — $C_{10}H_{12}O_3N_2$. HCl. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmilzt nicht bei 270°. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. — $Na.C_{10}H_{11}O_3N_2$. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol.

Terephtalsäurehydrazid $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_4(CO.NH.NH_2)_2$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 135° von 1 Mol.-Gew. Terephtalsäureester (S. 1063) mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat und etwas Alkohol (D., *J. pr.* [2] **54**, 84). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in Wasser u. s. w., unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in NH_3, N_2 und Terephtalsäure. Sehr beständig gegen kochende Säuren und Alkalien. — $C_8H_{10}O_2N_4.2HCl$. Ziemlich schwer löslich. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmilzt nicht bei 270°.

Bis-Acetessigesterderivat $C_{20}H_{26}O_6N_4 = C_6H_4[CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Analog dem entsprechenden Isophtalsäurederivat (S. 1062) (D., *J. pr.* [2] **54**, 83). — Körner. Schmelzp.: 240°. Beim Erwärmen mit Wasser wird Acetessigester abgespalten.

Bis-Formaldehydderivat $C_{10}H_{10}O_2N_4 = C_6H_4(CO.NH.N:CH_2)_2$. *B.* Durch Schütteln von salzsaurem Terephtaldihydrazid, gelöst in Wasser, mit Formaldehyd (D., *J. pr.* [2] **54**, 84). — Graues Pulver. Sehr wenig löslich. Schmilzt nicht bei 300°.

Bis-Acetonderivat $C_{14}H_{18}O_2N_4 = C_6H_4[CO.NH.N:C(CH_3)_2]_2$. Kleine Warzen. Schmelzp.: 261—262° (D., *J. pr.* [2] **54**, 83).

Aethylester des Terephtalsäurehalbazids $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_4(CO_2.C_2H_5).CO.N_3$. *B.* Beim Eintragen unter Umschütteln von 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in die eiskalte, mit Aether überschichtete, wässerige Lösung von 1 Mol.-Gew. Aethylester-Chlorhydrat des Terephtalsäurehalbhydrazids (s. o.) (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 84). — Tafeln aus Aceton. Schmilzt bei Handwärme. Scheidet sich aus Lösungsmitteln zunächst ölig aus. Leicht löslich in Aether und Aceton.

Terephtalsäurediazid $C_8H_4O_2N_6 = C_6H_4(CO.N_3)_2$. *B.* Analog dem Isophtalsäureazid (S. 1062) (D., *J. pr.* [2] **54**, 84). — Trikline Tafeln aus Aceton. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Aether und Aceton. Spaltet beim Kochen mit Alkalien leicht N_3H ab. Explosiv. Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol entsteht p-Phenylenäthylurethan. Liefert beim Kochen mit Wasser p-Phenylenharnstoff.

Hydroxylaminderivate der p-Phtalsäure *siehe auch Hptw. Bd. II, S. 1229.*

*Additionsproducte der Terephtalsäure (*S. 1833—1836*). ***Δ¹-Tetrahydroterephtalsäure** $C_8H_{10}O_4 = CO_2H.C{<}{CH.CH_2 \atop CH_2.CH_2}{>}CH.CO_2H$ (*S. 1833*). K = 0,0050. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193.

* **Hexahydroterephtalsäure** $C_8H_{12}O_4 = CO_2H.CH{<}{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}{>}CH.CO_2H$ (*S. 1834*).
a) ****Trans-Hexahydroterephtalsäure*** (*S. 1834*). K = 0,00456. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193.

b) ****Cis-Hexahydroterephtalsäure*** (*S. 1834*). K = 0,00297. Acidität der sauren Salze: SM. *Ph. Ch.* **25**, 193.

S. 1835, Z. 22 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 166°".

*Substitutionsproducte der Terephtalsäure (*S. 1836—1840*).

S. 1836, Z. 4 v. u. statt: „$C_8H_7ClNO_2$" lies: „$C_8H_7O_2N_2Cl$".

* **2,5-Dichlorterephtalsäure** $C_8H_4O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO_2H)_2$ (*S. 1836—1837*). *B.* Beim Erhitzen von 2,5-Dichlorcymol mit Salpetersäure (D: 1,15) auf 190° (BOCCHI, *G.* **26** II, 406). — Anilinsalz $C_8H_4O_4Cl_2.2C_6H_7N$. Krystalle, die, rasch erhitzt, sich bei 170—175° zersetzen und bei 204—205° schmelzen; einige Stunden auf 120° erhitzt, verlieren sie alles Anilin (GRÄBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1995).

* **Dimethylester** $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO_2.CH_3)_2$ (*S. 1837*). Monoklin. Schmelzp.: 137—138°. $D^{19,5}$: 1,612 (FELS, *Z. Kr.* **32**, 411).

*S. 1837, Z. 7 v. o. statt: „B. **21**" lies: „B. **22**".*

2,3,5,6-Tetrachlorterephtalsäure $C_8H_2O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintragen von $KMnO_4$-Lösung in die heisse Lösung von Tetrachlor-p-Toluylsäure in Kalilauge (RUPP, *B.* **29**, 1628). Entsteht neben Hexachlorbenzol u. s. w. beim Einleiten von Chlor

in die auf 50° erwärmte, mit 0,5 g Jod versetzte Lösung von 5 g Terephtalsäure in 25 g rauchender Schwefelsäure (100 Thle. geschmolzene Pyroschwefelsäure mit 80 % Anhydrid und 55 g Vitriolöl) (R.). Man erhitzt während 4 Stunden bis auf 120° und dann während 7 Stunden bis auf 180°. — Prismen aus siedendem Wasser. Schmelzp.: 279—281°. Fast unlöslich in Benzol. — $Ag_2.C_8O_4Cl_4$.

***Bromterephtalsäure** $C_8H_5O_4Br = C_6H_3Br(CO_2H)_2$ (*S. 1837*). *Darst.* Aminoterephtalsäure (Hptw. Bd. II, S. 1839) wird in bromwasserstoffsaurer Lösung diazotirt und mit Kupferbromür behandelt (WEGSCHEIDER, BITTNER, *M.* **21**, 638). — Schmelzp.: 301—303°. K = 0,62 (W., *M.* **23**, 330).

1-Methylester $C_9H_7O_4Br = (CH_3.O_2C)^1C_6H_3Br^2(CO_2H)^4$. *B.* Durch Halbverseifung des Dimethylesters (s. u.) (W., B., *M.* **21**, 643). — Weiss. Schmelzp.: 145°. Kp_{37}: 235°. Schwerer löslich in kaltem Wasser als der 4-Methylester (s. u.), leicht in Alkohol, Aether, siedendem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroïn. K = 0,0371 (W., *M.* **23**, 330). — $Ag.C_9H_6O_4Br$.

4-Methylester $C_9H_7O_4Br = (CO_2H)^1C_6H_3Br^2(CO_2.CH_3)^4$. *B.* Aus Säure und Methylalkohol bei 150° im Rohre (W., B., *M.* **21**, 642). — Hellgelb. Schmelzp.: 164°. Kp_{19}: 233°. Leichter löslich in kaltem Wasser als der 1-Methylester (s. o.), leicht in Alkohol, Aether, siedendem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroïn. K = 0,50 (W., *M.* **23**, 330). — $Ag.C_9H_6O_4Br$.

***Dimethylester** $C_{10}H_9O_4Br = C_6H_3Br(CO_2.CH_3)_2$ (*S. 1837*). Schmelzp.: 59° (W., B.).

2,3,5,6-Tetrabromterephtalsäure $C_8H_2O_4Br_4 = C_6Br_4(CO_2H)_2$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen von 3 g Tetrabrom-p-Xylol (S. 33) mit 2 g $KMnO_4$ und 30 ccm Salpetersäure (D: 1,17) auf 180° (RUPP, *B.* **29**, 1626). Entsteht neben Hexabrombenzol (S. 30) u. s. w. beim Erhitzen (erst auf 65°, dann 5 Stunden auf 170° und schliesslich kurze Zeit auf 200°) von 5 g Terephtalsäure mit 40 g rauchender Schwefelsäure (100 Thle. geschmolzene Pyroschwefelsäure mit 80 % Anhydrid + 55 % H_2SO_4), 20 g Brom und 0,5 g Jod (R.). — Nadeln aus siedendem Wasser. Schmilzt gegen 300° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Benzol. — $Ag_2.C_8O_4Br_4$.

2,3,5,6-Tetrajodterephtalsäure $C_8H_2O_4J_4 = C_6J_4(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben Hexajodbenzol (S. 36) u. s. w. bei allmählichem Eintragen unter Umrühren von 20 g gepulvertem Jod zu der auf 100° erhitzten Lösung von 5 g Terephtalsäure in 40 g rauchender Schwefelsäure (100 Thle. geschmolzene Pyroschwefelsäure mit 80 % Anhydrid + 55 % H_2SO_4) (R., *B.* **29**, 1629). Man erhitzt 4—5 Stunden unter Umrühren auf 175°. — Prismen aus Eisessig. Schmilzt bei 315—320° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure entsteht Dijodosodijodterephtalsäure (s. u.). — Salze: LÜTJENS, *B.* **29**, 2836. — $Mg.C_8O_4J_4 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A} + 8H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. — $Cd.\bar{A} + 4H_2O$. — $Cu.\bar{A} + 3H_2O$. Blaugrüne Kryställchen. Schwer löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_6O_4J_4 = C_8O_4J_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und CH_3J (L.). — Krystalle aus Xylol. Schmelzp.: 310—312°. Sehr wenig löslich in Aether.

Diäthylester $C_{12}H_{10}O_4J_4 = C_8O_4J_4(C_2H_5)_2$. Krystalle aus Xylol. Schmelzp.: 262,5° (L.).

Dipropylester $C_{14}H_{14}O_4J_4 = C_8O_4J_4(C_3H_7)_2$. Schmelzp.: 239° (L.).

Chlorid $C_8O_2Cl_2J_4 = C_6J_4(COCl)_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erwärmen auf 135° von 12 Thln. Säure mit 14 Thln. PCl_5 + 10 Thln. $POCl_3$ (L., *B.* **29**, 2838). — Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 279°. Sehr beständig gegen Natronlauge.

Dijodosodijodterephtalsäure $C_8H_2O_6J_4 = C_6J_2(JO)_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von gepulverter Tetrajodterephtalsäure (s. o.) mit viel überschüssiger rauchender Salpetersäure (L., *B.* **29**, 2838). Zur Reinigung wird das Natriumsalz dargestellt, dieses durch CO_2 zerlegt. — Citronengelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

***Nitroterephtalsäure** $C_8H_5O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1838*). *Darst.* Aus Terephtalsäure (20 g), Salpetersäure (D: 1,47) (102 ccm) und Pyroschwefelsäure (113 ccm) (WEGSCHEIDER, *M.* **21**, 622). — Schmelzp.: 262—263°. Wird durch Benzylalkohol und durch Menthol reducirt. K = 1,87 (W., *M.* **23**, 331). — $K.C_8H_4O_6N + H_2O$. Verliert das Wasser bei 136—137°. — $Pb.C_8H_3O_6N + 3H_2O$. Verliert $2\frac{1}{2}H_2O$ bei 100°, den Rest bei 138°. — Anilinsalz $C_8H_5O_6N.C_6H_7N$. Färbt sich gegen 145° gelb, schmilzt bei 191° und spaltet sich völlig bei längerem Erhitzen auf 120° (GRÄBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1994).

1-Methylester $C_9H_7O_6N = (CH_3.O_2C)^1C_6H_3(NO_2)^2(CO_2H)^4$. *B.* Durch Halbverseifung des Dimethylesters (S. 1066) mittels KOH oder HCl (W., *M.* **23**, 406, 410). Bei der Einwirkung von CH_3J auf das saure Kaliumsalz der Säure (W.). — Mikroskopische Säulen (aus Benzol + Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser. Krystallwasserfrei. Schmelzp.: 174—175,5°. K = 0,077 (W., *M.* **23**, 331).

4-Methylester $C_9H_7O_6N = (CO_2H)^1C_6H_3(NO_2)^2(CO_2.CH_3)^4$. *B.* Durch Einwirkung von $CH_3.OH$ mit oder ohne Mineralsäuren auf Nitroterephtalsäure (W., *M.* **23**, 407). —

Nadeln oder derbe Krystalle (aus Benzol). Ist in Wasser leichter löslich als der 1-Methylester. Krystallisirt aus Wasser mit $1 H_2O$. Schmelzp.: 133,5—135° (Krystallwasserhaltig unter 80°). K = 1,90 (W., *M.* **23**, 331).

*Dimethylester $C_{10}H_9O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2.CH_3)_2$ (*S. 1838*). *B.* Aus der Säure und Methylalkohol allein oder in Gegenwart von HCl oder H_2SO_4 (W., *M.* **21**, 627). Aus dem prim. Kaliumsalz und CH_3J (W.). — Trikline (HLAWATSCH) Säulen oder Platten aus Aether. Schmelzp.: 74—75°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Petroleumäther.

Dipropylester $C_{14}H_{17}O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2.C_3H_7)_2$. Kp_{18}: 228—230° (corr.) (W., *M.* **21**, 629).

Aminoterephtalsäuredibenzylester $C_{22}H_{19}O_4N = NH_2.C_6H_3(CO_2.C_7H_7)_2$. *B.* Aus Nitroterephtalsäure (S. 1065) und Benzylalkohol (S. 636) neben Benzaldehyd (WEGSCHEIDER, *M.* **21**, 630). — Nadelbüschel aus Aether durch Petroleumäther. Schmelzp.: 99—101°. Leicht löslich in Benzol.

2. *Säuren $C_9H_8O_4$ (*S. 1840—1848*).

1) ***Phenylmalonsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H)_2$ (*S. 1840—1842*). **Phenylmalonamidsäureäthylester** $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5.CH(CO_2.C_2H_5).CO.NH_2$. *B.* Entsteht neben wenig einer Verbindung (Diamid?), welche beim Erhitzen ohne zu schmelzen sublimirt, bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Phenylmalonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1840) mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak (W. WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **29**, 2602). — Nädelchen aus siedendem Benzol. Schmelzp.: 152°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Phenylmalonsäuredianilid $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.CH(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenylmalonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1840) mit 2 Mol.-Gew. Anilin (W., G., *B.* **29**, 2603). — Blättchen aus absolutem Alkohol. Schmelzpunkt: 201—202°.

2,4,6-Trinitrophenylmalonsäurediäthylester, Pikrylmalonsäureester $C_{13}H_{13}O_{10}N_3 = C_6H_2(NO_2)_3.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 10 g Pikrylchlorid (S. 51), gelöst in Benzol, und Natriummalonsäureester (14 g Malonsäureester und 2,1 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol) (JACKSON, SOCH, *Am.* **18**, 134).

a) Labile Modification. Vierseitige Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 58°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Diese Modification konnte nicht wieder erhalten werden. Vgl.: J., PHINNEY, *Am.* **21**, 419.

b) Stabile Modification. Weisse, vier- oder sechsseitige, schiefwinkelige Platten. Schmelzp.: 64°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und kaltem Wasser. Wird an der Luft gelb. Die Lösung in Alkohol ist carmoisinroth (J., PH., *Am.* **21**, 419).

NH_4-Salz. Braune Krystalle. Zersetzt sich unter 100°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Na.C_{13}H_{12}O_{10}N_3$. Dunkelrothe Krystalle aus Alkohol + Benzol. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2$. Rother Niederschlag. Hygroskopisch. Explodirt bei 120°. — $Zn.\bar{A}_2$. Rothbraune, krystallinische Masse. — $Cu.\bar{A}_2$. Braunrothes Pulver. Unlöslich in Wasser.

Trinitrophenylmalonsäureester-Nitrür $C_{13}H_{12}O_{12}N_4 = C_6H_2(NO_2)_3.C(NO_2)(CO.O.C_2H_5)_2$. *B.* 2 g Trinitrophenylmalonsäureester werden mit 15 ccm starker Salpetersäure auf dem Dampfbade erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist (J., Ph., *Am.* **21**, 427). — Weisse Prismen, wahrscheinlich monoklin. Schmelzp.: 109° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr wenig in CS_2 und kaltem Wasser.

3,5-Dichlor-2,6-Dinitrophenylmalonsäurediäthylester $C_{13}H_{12}O_8N_2Cl_2 = C_6HCl_2(NO_2)_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 35,6 g Malonsäurediäthylester mit Natriumäthylat (5 g Natrium, 200 ccm Alkohol) und 30 g 1,3,5-Trichlordinitrobenzol (S. 51), gelöst in 60 ccm Benzol (JACKSON, LAMAR, *Am.* **18**, 675). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 101°. Schwer löslich in CS_2 und Ligroïn, leicht in Chloroform und Benzol. Beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,44) entsteht Dichlordinitrophenylessigsäure (S. 818).

3,5-Dichlor-2,6-Dinitrophenylmalonsäurediäthylester-Nitrür $C_{13}H_{11}O_{10}N_3Cl_2 = C_6HCl_2(NO_2)_2.C(NO_2)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei 5 Minuten langem Erwärmen von 2 g Dichlordinitrophenylmalonsäureester mit 7 g Salpetersäure (D: 1,38) (J., L., *Am.* **18**, 677). — Krystalle aus kaltem Alkohol. Schmelzp.: 94—95° (rasch erhitzt). Unlöslich in kaltem Ligroïn, leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

Bromdinitrophenylbrommalonsäurediäthylester $C_{13}H_{12}O_8N_2Br_2 = C_6H_2Br(NO_2)_2.CBr(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer Eisessiglösung von Bromdinitrophenylmalonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1841) mit Brom (J., S., *Am.* **18**, 140). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 72—73°. Unlöslich in Ligroïn, sehr leicht löslich in Benzol und Aceton.

2,4,6-Trinitrophenylbrommalonsäurediäthylester $C_{13}H_{12}O_{10}N_2Br_2 = C_6H_2(NO_2)_3.$

$CBr(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von Pikrylmalonsäureester (S. 1066) mit Brom (J., S., *Am.* **18**, 138). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 85—86°. Unlöslich in Ligroïn, sehr leicht löslich in Benzol. Wird von Sodalösung nicht angegriffen.

2) ***Homophtalsäure, Phenylessig-o-Carbonsäure*** $(CO_2H)^1C_6H_4(CH_2.CO_2H)^2$ (*S. 1842—1843*). *B.* Entsteht neben o-Phenylendiessigsäure (S. 1070) bei der Oxydation von Tetrahydronaphtendiol(2,3) (S. 591) mit CrO_3 + verdünnter Schwefelsäure (Bamberger, Lodter, *A.* **288**, 79). — *Darst.* Man kocht 10 g wasserfreier Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1960) mit 2 g rothem Phosphor, 12 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und 3 ccm Wasser 3—4 Stunden, fügt dann zu der noch heissen Lösung 15—18 ccm Wasser, kocht, bis sich alle Säure gelöst hat, und filtrirt heiss (Ausbeute: ca. 95%) (Gräbe, Truempy, *B.* **31**, 375). Durch Oxydation von Inden (S. 92) mit 6%iger $KMnO_4$-Lösung (Heusler, Schieffer, *B.* **32**, 29). — Prismen. Geht beim Erhitzen auf 190° in ihr Anhydrid (s. u.), bei 210—230° in Hydrodiphtallactonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1974) über (Gr., Tr.).

***Anhydrid** $C_9H_6O_3 = C_6H_4<^{CH_2.CO}_{CO.O}>$ (*S. 1842*). Liefert beim Kochen mit Benzol + $AlCl_3$ β-o-Desoxybenzoïncarbonsäure (S. 1004) (Gr., Tr., *B.* **31**, 377).

S. 1842, Z. 21 v. u. statt: „$C_9H_9NO_2$" lies: „$C_9H_9O_3N$".

S. 1842, Z. 13 v. u. statt: „$C_{10}H_{11}NO_2 = C_9H_8NO_2.CH_3$" lies: „$C_{10}H_{11}O_3N = C_9H_8NO_3.CH_3$".

Homophtalsäureexohalbnitril $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CN$ *siehe 1^1-Cyan-o-Toluylsäure Hptw. Bd. II, S. 1333.*

***Homophtalsäurenitril, o-Cyanbenzylcyanid** $C_9H_6N_2 = CN.C_6H_4.CH_2.CN$ (*S. 1843, Z. 14 v. o.*). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Piperidin 2,7-Dicyanstilben (S. 1099) (Gabriel, Eschenbach, *B.* **31**, 1582). Beim Behandeln mit m-Nitrobenzoylchlorid + Natronlauge und Kochen des Productes mit conc. Salzsäure entsteht 3-Nitrophenyl-4-Cyanisocumarin (Spl. zu Bd. II, S. 1977). Beim Behandeln mit p-Toluylsäurechlorid und dann mit Kalilauge entsteht 4′-Methyl-2,7-Dicyan-7′-Oxystilben, das beim Kochen mit Salzsäure 3-p-Tolyl-4-Cyanisocumarin (Spl. zu Bd. II, S. 1978) liefert. Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid und Valeriansäureanhydrid: Lehmkuhl, *B.* **30**, 889, 895.

$2^1,2^1$-Dichlorhomophtalsäure $C_9H_6O_4Cl_2 = (CO_2H)^1C_6H_4(CCl_2.CO_2H)^2$. *B.* Aus der o-Trichloracetophenyldichloressigsäure in methylalkoholischer Lösung mittels conc. Kalilauge (Zincke, Egly, *A.* **300**, 203). — Weisse Nadeln aus heisser, verdünnter Salpetersäure. Farblose Tafeln aus Benzol. Schmilzt bei 141° unter Aufschäumen und Bildung des Anhydrids (Schmelzp.: 130°). Leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Benzin. Geht mit wässerigem Alkali, ja schon mit Barythydrat in die Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1960) über.

4- oder 5-Nitrohomophtalsäure $C_9H_7O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Bz-4-Nitro-β-Hydrindon mit CrO_3 in Eisessig (Heusler, Schieffer, *B.* **32**, 34). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 184,5°.

Diäthylester $C_{13}H_{15}O_6N = NO_2.C_6H_3(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 57° (H., Sch., *B.* **32**, 34).

4) ***Homoterephtalsäure*** $(CO_2H)^1C_6H_4(CH_2.CO_2H)^4$ (*S. 1843—1845*). **Exohalbnitril** $CN.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ und **Amidnitril** $CN.CH_2.C_6H_4.CO.NH_2$ *s. 1^1-Cyan-p-Toluylsäure und Derivate im Hptw. Bd. II, S. 1347.*

Esohalbnitril $CN.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ *s. p-Cyanphenylessigsäure Hptw. Bd. II, S. 1317.*

***p-Cyanphenylacetamid** $CN.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$ (*S. 1844*), *s. auch die Angaben über die gleiche Verbindung im Hptw. Bd. II, S. 1317, Z. 14 v. u.*

S. 1844, Z. 28 v. o. Die Formel muss lauten: „$CN.C_6H_4.CH_2.C<^{N.O}_{N=}>C.C_6H_5$".

S. 1844, Z. 17 v. u. Die Formel muss lauten: „$C_6H_4.CH_2\left(C<^{N.O}_{N=}>C.CH_3\right)_2$".

S. 1844, Z. 5 v. u. Die Formel muss lauten: „$CO_2H.C_6H_3(NO_2).CH_2.CO_2H$".

6) ***1-Methylisophtalsäure(2,4)*** $(CH_3)^1C_6H_3(CO_2H)_2^{2,4}$ (*S. 1845*). *B.* Durch Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure (Bentley, Perkin, *Soc.* **71**, 176). — Wird durch Natriumamalgam nicht oder jedenfalls sehr schwer reducirt.

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3.C_6H_3(CO_2.CH_3)_2$. Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 80°. Schwer löslich in Alkohol (B., P., *Soc.* **71**, 176).

7) ***1-Methylterephtalsäure(2,5)*** $(CH_3)^1C_6H_3(CO_2H)_2^{2,5}$ (*S. 1845*). *B.* Durch Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure, sowie von a-m-Xylylsäure und von a-o-Xylylsäure durch Permanganat (Bentley, Perkin, *Soc.* **71**, 177). — Schmelzp.:

325—330° (B., P.); ca. 330° (NOYES, *Am.* **20**, 804). Unlöslich in den meisten organischen Flüssigkeiten. Wird durch Natriumamalgam leicht reducirt.

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3.C_6H_3(CO_2.CH_3)_2$. Schmelzp.: 73—74°. Sehr leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol (B., P., *Soc.* **71**, 177).

3-Jodmethylterephtalsäure $C_9H_7O_4J = (CH_3)^1C_6H_2J^3(CO_2H)_2^{2,5}$. *B.* Durch Oxydation von 4-Aceto-5-Jodxylol(1,3) mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (NOYES, *Am.* **20**, 804). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 298°. — $Ba.C_9H_5O_4J + 6H_2O$. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

8) ***1-Methylisophtalsäure(2,6)*** $(CH_3)^1C_6H_3(CO_2H)_2^{2,6}$ (*S. 1846*). *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen auf 160° von 1 Thl. 2-Phenylglyoxyldicarbonsäure(1,3) mit 0,35 g rothem Phosphor und 2,5—3 Thln. Jodwasserstoffsäure von 50—57% (GRÄBE, BOSSEL, *A.* **290**, 213; vgl. {G., B., *B.* **26**, 1798}. — Schmelzp.: 228—230° (corr.). — $Ba.C_9H_6O_4 + 2H_2O$. Krystalle.

9) ***1-Methylphtalsäure(3,4)*** $(CH_3)^1C_6H_3(CO_2H)_2^{3,4}$ (*S. 1846*). *Anhydrid $C_9H_6O_3$ $= CH_3.C_6H_3 < {CO \atop CO} > O$ (*S. 1846*). Bei der Condensation mit Brenzkatechin bilden sich Methylalizarin und Methylhystazarin. Bei Anwendung von Hydrochinon entsteht das 2-Methyl-5,8-Dioxyanthrachinon (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **33**, 1629).

10) ***1-Methylisophtalsäure(3,5), s-Uvitinsäure*** $(CH_3)^1C_6H_3(CO_2H)_2^{(3,5)}$ (*S. 1846 bis 1847*). *B.* Entsteht aus der bei der Condensation von Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) mit Barytwasser oder Natronlauge als Zwischenproduct auftretenden Methyldihydrotrimesinsäure, wenn diese mit Wasser auf 80—90° erwärmt oder mit Barytwasser gekocht oder wenn sie auf 200—220° und dann noch kurze Zeit auf 260° erhitzt wird, sowie bei der Oxydation der Methyldihydrotrimesinsäure mit conc. Permanganatlösung, Salpetersäure oder am besten Eisenammoniakalaunlösung und beim Eintragen in auf 125—135° erwärmte, conc. Schwefelsäure (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 141). — *Darst.* Man trägt 1 Thl. Methyldihydrotrimesinsäure in 6 Thle. auf 125—135° erhitzte conc. Schwefelsäure und erwärmt bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung (W., H., *A.* **305**, 152). — Schmelzp.: 290—291°. Wird in Sodalösung durch Natriumamalgam in der Kälte leicht reducirt. — $Ca.C_9H_6O_4 + 1^1/_2H_2O$. Verwittert leicht an der Luft. Es scheint auch ein leichter lösliches, krystallwasserreicheres Calciumsalz zu existiren, das beim Erwärmen auf 90° unter theilweisem Verlust des Krystallwassers in das schwerer lösliche, $1^1/_2$ Mol. Wasser enthaltende Salz übergeht.

3. *Säuren $C_{10}H_{10}O_4$ (*S. 1848—1854*).

1) ***Phenylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 1848*). *B.* Entsteht neben Zimmtsäure (S. 849) beim Eindampfen (unter wiederholtem Zusatz von Wasser) von β-Phenyl-β-Cyanpropionsäure (s. u.) oder ihrem Aethylester mit conc. Kalilauge (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 348). Man entfernt die gleichzeitig gebildete Zimmtsäure durch Auskochen der freien Säure mit Benzol. — Nadeln. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Wasser und das Anhydrid (s. u.).

*Anhydrid $C_{10}H_8O_3$ (*S. 1848*). *B.* Bei der Destillation der Säure im Vacuum (B., K.). Man wäscht das nach einigen Tagen erstarrte Destillat mit Ligroïn. — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 150°. Siedet fast unzersetzt bei 204—206° (22 mm). Leicht löslich in Aether.

Halbnitril, β-Phenyl-β-Cyanpropionsäure $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5.CH(CN).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben ihrem Aethylester (s. u.) beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 25 g Benzalmalonsäurediäthylester (S. 1075), gelöst in 150 ccm Alkohol von 95%, mit der Lösung von 13 g KCN in 60 ccm Wasser (B., K., *A.* **293**, 345). Zur Reinigung wird das Calciumsalz dargestellt. — Beim Verseifen von Cyanobenzylmalonsäureester durch 1 Mol.-Gew. Baryumhydrat (B., K.). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Eindampfen mit überschüssiger Kalilauge entsteht Phenylbernsteinsäure (s. o.) und Zimmtsäure. — $Ca(C_{10}H_8O_2N)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Aus heisser, conc., wässeriger Lösung scheiden sich dünne Nadeln des Salzes $Ca(C_{10}H_8O_2N)_2 + 2H_2O$ aus. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{13}O_2N = C_{10}H_8NO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 7-stdg. Erwärmen auf 60° von 50 g Benzalmalonsäureester (S. 1075), gelöst in 700 ccm Alkohol, mit 14 g KCN, gelöst in 70 ccm Wasser (B., K., *A.* **293**, 344). Man neutralisirt die filtrirte Lösung mit Salzsäure, verjagt den Alkohol im Vacuum und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. — In der Kälte nicht erstarrendes Oel. Kp_{16}: 176°. Beim Erhitzen mit überschüssiger, conc. Kalilauge entsteht Phenylbernsteinsäure.

2) ****Benzylmalonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 1848—1850*). Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

***Diäthylester** $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5.CH_2.CH(CO.O.C_2H_5)_2$ (*S. 1848*). *B.* Durch Erhitzen von Benzyloxalessigester (Spl. zu Bd. II, S. 1963) auf ca. 200° (W. Wislicenus, Münzesheimer, *B.* **31**, 555).

S. 1848, Z. 2 v. u. statt: „93" lies: „92".

Halbnitril, Benzylcyanessigsäure $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5.CH_2.CH(CN).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des rohen Esters (aus Benzylchlorid und Cyanessigester) mit kalter Natronlauge (Hessler, *Am.* **22**, 190). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 101—102°. Löslich in Benzol, Alkohol, Aether und Wasser. Spaltet sich beim Erhitzen in CO_2 und Hydrozimmtsäurenitril (S. 833). — $Ag.C_{10}H_8O_2N$. Weisser Niederschlag.

Benzylcyanessigsäureäthylester $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH_2.CH(CN).CO.O.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf trockenen Natriumcyanessigester (Hptw. Bd. I, S. 1218) (H., *Am.* **22**, 176). — Oel. Kp_{21}: 176—185°. Unlöslich in Wasser.

Benzylcyanacetamid $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5.CH_2.CH(CN).CO.NH_2$. *B.* Durch Stehenlassen von Benzylcyanessigester (s. o.) mit kaltem Ammoniak (H., *Am.* **22**, 180). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 130°. Nadeln aus Wasser. Sehr wenig löslich in Aether und Ligroïn.

Benzylmalonitril $C_{10}H_8N_2 = C_6H_5.CH_2.CH(CN)_2$. *B.* Benzylcyanacetamid (s. o.) wird bei 20 mm Druck mit Phosphorpentachlorid erwärmt und destillirt (H., *Am.* **22**, 182, 183). Durch freiwillige Zersetzung von Benzylcyanoform beim Stehen in heisser, alkoholischer Lösung (Hantzsch, Osswald, *B.* **32**, 649). — Rhomboëder aus Alkohol. Schmelzp.: 91°. Kp_{23}: 174° (He.). Tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 78—79° (H., O.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_{10}H_7N_2 = C_7H_7.C(CN):C:N.Na$. *B.* Aus Benzylmalonitril und Natrium in Benzol. Weisses Pulver. Giebt beim Erhitzen NaCN und Hydrozimmtsäurenitril (S. 833). — $Ag.C_{10}H_7N_2$. Weisser Niederschlag.

Benzylbrommalonitril $C_{10}H_7N_2Br = C_6H_5.CH_2.CBr(CN)_2$. *B.* Natrium-Benzylmalonitril (s. o.) wird zur ätherischen Lösung von 2 At.-Gew. Brom gegeben und damit 24 Stunden stehen gelassen (Hessler, *Am.* **22**, 192). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 119—120°.

o-Nitrobenzylmalonsäure $C_{10}H_9O_6N = NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben Di-o-nitrodibenzylmalonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1893) beim Eintragen unter Kühlung von 17,15 g o-Nitrobenzylchlorid (S. 57) in 10%iger, alkoholischer Lösung zur Lösung von 32 g Malonsäureester und 4,6 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol (Reissert, *B.* **29**, 634). Man verseift den Diäthylester (12 g) durch kurzes Erwärmen mit 12 g Natronlauge (33%), säuert die nach dem Erkalten abfiltrirte Lösung mit Salzsäure an, und schüttelt mit Aether aus (R., *B.* **29**, 644). Zur Reinigung wird mit alkoholischem Ammoniak das Ammoniumsalz dargestellt. — Stäbchen aus Wasser. Schmelzp.: 161° unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether und heissem Wasser, fast unlöslich in Chloroform. Bei der Reduction in saurer Lösung entsteht Hydrocarbostyril-β-Carbonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 240). Mit $(NH_4)_2S$ wie auch beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge entsteht 1-Oxyindolcarbonsäure(2) (Hptw. Bd. IV, S. 236). — $NH_4.C_{10}H_8O_6N$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Alkohol. — Neutrales Ammoniumsalz. Schmelzp.: 172°.

Diäthylester $C_{14}H_{17}O_6N = C_{10}H_7NO_6(C_2H_5)_2$. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedet auch im Vacuum nicht unzersetzt (R.). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 145° entsteht o-Nitrohydrozimmtsäure (S. 835). Bei der Reduction mit Zinkstaub + Salzsäure entsteht Hydrocarbostyril-β-Carbonsäureäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 240).

***p-Nitrobenzylmalonsäure** $C_{10}H_9O_6N = NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 1849*). *B.* Der Diäthylester entsteht neben Di-p-nitrodibenzylmalonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1893) aus 1 Mol.-Gew. p-Nitrobenzylchlorid (S. 57) in 5%iger, alkoholischer Lösung und 2 Mol.-Gew. Natriummalonsäureester, analog dem o-Derivat (s. o.) (R.).

***1^1-Anilinobenzylmalonsäure** $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CH(CO_2H)_2$ (*S. 1850*). — $Na_3.C_{16}H_{12}O_4N$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat + absolutem Alkohol (Goldstein, *B.* **29**, 816).

***Diäthylester** $C_{20}H_{23}O_4N = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 1850*). *B.* Durch Anlagerung von Benzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 29) an Malonsäureester (Schiff, *B.* **31**, 607).

S. 1850, Z. 26 v. o. statt: „wie der Diäthylester" lies: „wie der Dimethylester".

***Phenyliminobenzylmalonsäurediäthylester** $C_{20}H_{21}O_4N = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 1850*). {*B.* .... Natriummalonsäurediäthylester .... Benzaniliddchlorid .... (Just, *B.* **18**, 2624;} vgl. D.R.P. 33497; *Frdl.* **I**, 200).

4) **o-Hydrozimmtcarbonsäure* $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1851*). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 0,5 g Dihydroisocumarincarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1952) mit 5 g Jodwasserstoffsäure und 0,25 g rothem Phosphor auf 150° (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 111).

o-Cyanhydrozimmtsäureäthylester $CN.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1360.*

Phtalmethimidinessigsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH.CH_2.CO_2H\\ \\CO\end{matrix}>N.CH_3$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 1952.*

5) **p-Hydrozimmtcarbonsäure* $HO_2C.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1851*). *B.* Durch Erhitzen von p-Cyanhydrozimmtsäure (s. u.) mit conc. Salzsäure auf 120° (MOSES, *B.* **33**, 2626). — Nädelchen aus Alkohol. Zersetzt sich gegen 280°.

Esohalbnitril, p-Cyanhydrozimmtsäure $C_{10}H_9O_2N = CN.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Lösen von ½ g p-Cyanzimmtsäure (S. 1075) in 6 ccm Wasser und einigen Tropfen Natron und Schütteln mit 12 g 5%igem Natriumamalgam (MOSES, *B.* **33**, 2625). — Sechsseitige Prismen aus viel Wasser. Schmelzp.: 135—136°.

S. 1851, Z. 17 v. u. statt: „$C_{10}H_8Br_4O_4$“ lies: „$C_{10}H_8O_4Br_2$“.

6) **o-Phenylendiessigsäure* $C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 1851—1852*). *B.* Entsteht neben Homophtalsäure (S. 1067) beim Eintragen (während mehrerer Tage) von 44 g $K_2Cr_2O_7$, gelöst in Wasser und 300 g Schwefelsäure von 20%, zu der mit Wasser verdünnten Lösung von 10 g Tetrahydronaphtendiol(2,3) in Eisessig (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 76). Man extrahirt die nach eintägigem Stehen filtrirte Lösung mit Aether. Zur Trennung von Homophtalsäure werden die Baryumsalze dargestellt (nur homophtalsaures Baryum ist in kaltem Wasser löslich). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 148,5—149°. Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *A.* **288**, 79. — Ba.Ā (bei 120°). Warzen, glänzende Nadeln.

S. 1852, Z. 13 v. o. statt: „$C_{10}H_8O_2$“ lies: „$C_{10}H_8N_2$“.

*S. 1852, Z. 23 v. o. statt: „B. **20**“ lies: „B. **21**“.*

13) **Dimethylisophtalsäure, 1,2-Dimethylisophtalsäure(3,5)* oder *1,4-Dimethylisophtalsäure(2,6)* $(CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (*S. 1853*). Schmelzp.: 335,5° (JANNASCH, WEILER, *B.* **28**, 533). — Ca.Ā + 3½ H_2O.

15) **1,3-Dimethylterephtalsäure(2,5)* $(CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (*S. 1853*). *B.* Durch Oxydation von Acetylmesitylen (Hptw. Bd. III, S. 154) mit $KMnO_4$ (neben 1,3-Dimethylphtalsäure(4,5), s. u.) (NOYES, *Am.* **20**, 811). — Sehr wenig löslich Wasser, schwer in Aether.

5-Monoäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(CO_2H)^2(CO_2.C_2H_5)^5$. *B.* Aus der Säure durch HCl in Methylalkohol (N., *Am.* **20**, 811). — Krystallisirt aus Wasser in dünnen, wolligen Nadeln. Schmelzp.: 189—190°.

Dimethylterephtalamidsäure $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(CO_2H)^2(CO.NH_2)^5$. *B.* Aus dem 5-Monoäthylester (s. o.) + NH_3 (N., *Am.* **20**, 812). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 246°.

19) *1-Aethylisophtalsäure(2,4)* $C_2H_5.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 4-Aceto-5-Bromisophtalsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1963) mit Natriumamalgam (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 174). — Feinkörniges Pulver aus heissem Wasser. Schmilzt bei 266° bis 267° unter Braunfärbung. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Benzol und kaltem Wasser.

20) *1,3-Dimethylphtalsäure(4,5)* $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(CO_2H)_2^{4,5}$. *B.* Durch Oxydation von Acetylmesitylen (Hptw. Bd. III, S. 154) mit $KMnO_4$ (neben 1,3-Dimethylterephtalsäure(2,5), s. o.) (NOYES, *Am.* **20**, 810). — Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Aether.

Anhydrid $C_{10}H_8O_3 = (CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$. *B.* Aus der Säure durch Erhitzen (N., *Am.* **20**, 810). — Schmelzp.: 116°.

4. *Säuren $C_{11}H_{12}O_4$ (*S. 1854—1857*).

1) **Benzylbernsteinsäure* $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 1854*). *B.* Durch Reduction von Phenyl-Aticonsäure, -Citraconsäure oder -Mesaconsäure (S. 1077) mit Natriumamalgam (FITTIG, BROOKE, *A.* **305**, 40). Entsteht neben γ-Phenylbuttersäure (S. 842) bei 10-stdg. Kochen von 10 g Phenylparaconsäure (Hptw. Bd. II, S. 1955) mit 100 g Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 15 g rothem Phosphor (SHIELDS, *A.* **288**, 207). Zur Trennung werden die beiden Säuren mit $CaCl_2$ in schwach alkalischer Lösung gekocht, wobei sich benzylbernsteinsaures Calcium abscheidet. — Nadeln. Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in CS_2.

2) ***Methylbenzylmalonsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$ (*S. 1854*). K = 0,266. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193.

Methylbenzylmalonitril $C_{11}H_{10}N_2 = (C_6H_5.CH_2)(CH_3)C(CN)_2$. *B.* Benzylmalonitril-Silbersalz (S. 1069) wird mit ätherischer Lösung von CH_3J behandelt (HESSLER, *Am.* **22**, 193). — Nadeln aus Wasser. Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Aether und Alkohol.

Methylbenzylcyanacetiminoäthyläther $C_{13}H_{16}ON_2 = (C_7H_7)(CH_3).C(CN).C(:NH).O.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumäthylat und CH_3J auf eine alkoholische Lösung von Benzylmalonitril (S. 1069) (H., *Am.* **22**, 194). Aus Methylbenzylmalonitril (s. o.) und Natriumäthylat (H.). — Oel. Unlöslich in Wasser. Kp_{22}: 170°.

3) ***β-Phenylglutarsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$ (*S. 1855*). *B.* Bei der Einwirkung von siedender Salzsäure auf das aus Natrium-Malonbismethylanilid (S. 210) und Zimmtsäureäthylester (S. 850) entstehende, dann mit Kali digerirte Reactionsgemisch (VORLÄNDER, HERRMANN, *B.* **31**, 1828). Aus Zimmtsäure-Estern und -Amiden durch folgeweise Einwirkung von Natriummalonester und Verseifung der Additionsproducte (erst mit kalter Natronlauge zu Phenylglutarcarbonsäure oder Phenylglutamincarbonsäure und dann mit siedender Salzsäure) (V., H., *C.* **1899** I, 730). Durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf Phenyldihydroresorcin (Hptw. Bd. III, S. 279), neben Bromoform (V., *B.* **32**, 1879). — *Darst.* Man bringt äquimolekulare Mengen Benzalmalonester (S. 1075) und Natriummalonester in alkoholischer Lösung zusammen, behandelt die erhaltene Masse mit verdünnter Schwefelsäure und kocht das ausgeschiedene Oel (roher Benzaldimalonsäureester) 24 Stunden mit starker Bromwasserstoffsäure. Die Lösung wird verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser extrahirt und dieses verdampft (AVERY, BOUTON, *Am.* **20**, 510). — Prismatische Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 138° (V., H.); 140° (A., B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Wird von alkalischer Permanganatlösung nur schwierig angegriffen. — $(NH_4)_2C_{11}H_{10}O_4$. Sechseckige Blättchen. Luftbeständig (V., H.). — $Ba.C_{11}H_{10}O_4 + 2H_2O$. Fällt aus wässeriger Lösung mit Alkohol. Weiss. Leicht löslich in Wasser (A., B.). — $Cu.C_{11}H_{10}O_4 + 2H_2O$. Grün, krystallinisch. Schwer löslich in Wasser (A., B.).

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3.O_2C.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2.CH_3$. Prismen oder Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 86—87° (V., H., *B.* **31**, 1828; *C.* **1899** I, 730).

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{CH_2.CO}>O$. *B.* Aus der Säure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit Acetylchlorid (A., B., *Am.* **20**, 513). Durch siedendes Acetanhydrid aus der Säure (V., H., *C.* **1899** I, 730). — Krystalle aus Benzol. Schmelzpunkt: 105°. Kp_{15}: 217—219°. Leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in Chloroform, unlöslich in Petroleumäther. Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Eingiessen in Wasser entsteht eine bei 153° schmelzende, krystallinische Säure.

Phenylglutaranilsäure $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5.CH(CH_2.CO_2H).CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylglutaranilcarbonsäureester durch Verseifen mit kalter Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Anildicarbonsäure (V., H., *C.* **1899** I, 730). Aus dem Anhydrid (s. o.) und Anilin (V., H., *C.* **1899** I, 730; A., B., *Am.* **20**, 513). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 171° (V., H.); 168° (A., B.). Leicht löslich in Na_2CO_3. — Ag.Ā.

Phenylglutar-p-Tolilsäure $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5.CH(CH_2.CO_2H).CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Phenylglutarsäureanhydrid (s. o.) und p-Toluidin (A., B., *Am.* **20**, 513). — Schmelzp.: 154—155°. — $Ag.C_{18}H_{18}O_3N$.

Phenylglutarsäureimid $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{CH_2.CO}>NH$. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 173—174°. Löslich in kalter Natronlauge, unlöslich in Sodalösung, NH_3 und Salzsäure (V., H., *C.* **1899** I, 730).

Phenylglutaranil $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{CH_2.CO}>N.C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Phenylglutaranilsäure (s. o.) (A., B., *Am.* **20**, 513). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 223°.

Nitrophenylglutarsäure $C_{11}H_{11}O_6N = NO_2.C_6H_4.CH(CH_2.CO_2H)_2$. a) ***m-Nitroverbindung.*** *B.* m-Nitrobenzylidenbisacetessigester wird mit 5%iger Natronlauge bis zur vollständigen Lösung bei gelinder Wärme digerirt; nach 2-stdg. Stehen wird die Nitrophenylglutarsäure unter Kühlung mit Schwefelsäure gefällt (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 235). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und heissem Wasser, löslich in Aether und Eisessig.

b) ***p-Nitroverbindung.*** *B.* Durch Erwärmen von p-Nitrobenzylidenbisacetessigester mit der 10-fachen Menge 5%iger Kalilauge im Wasserbade bei 50° (KN., *A.* **303**, 239). — Fast farblose, harte Krystalle. Schmelzp.: 235°. Löslich in heissem

Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether.

S. 1855, Z. 19 v. o. statt: „$C_{10}H_{10}O_3$“ lies: „$C_{11}H_{10}O_3$“.

11) ***1,3,5-Trimethylisophtalsäure(2,4), Mesitylendicarbonsäure** $(CH_3)_3C_6H(CO_2H)_2$ (*S. 1857, Z. 10 v. o.*). *B.* Durch Oxydation von Mesitylendiglyoxylsäure mit $KMnO_4$ (Breed, Bryn Mawr College Monographs I, Nr. 1). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 283° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser. K = 0,0977 (?).

S. 1857, Z. 22 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 210°“.

13) ***α-Methylhydrozimmt-o-Carbonsäure*** $HO_2C.C_6H_4.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von o-Cyan-α-Methylhydrozimmtsäure (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 160° (Landsberger, *B.* **31**, 2887). — Prismen aus wenig siedendem Wasser. Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in Benzol und Petroleumäther, sonst leicht löslich. — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_4$. Mikroskopische Nadeln, die sich gegen 240° zersetzen.

o-Cyan-α-Methylhydrozimmtsäure $C_{11}H_{11}O_2N = CN.C_6H_4.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen des Aethylesters (s. u.) mit conc. Salzsäure auf 100° (L., *B.* **31**, 2886). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in CS_2, kaltem Wasser und Ligroïn, sonst leicht löslich. — $Ag.C_{11}H_{10}O_2N$. Nadeln, die sich gegen 190° zersetzen.

Aethylester $C_{13}H_{15}O_2N = CN.C_6H_4.CH_2.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus o-Cyanbenzylchlorid (S. 823) und Methylacetessigester (Spl. Bd. I, S. 242) bei Gegenwart von Natriumalkoholat (L., *B.* **31**, 2886). — Oel. Kp: ca. 270°. Unlöslich in conc. Salzsäure.

14) ***m-Carboxyphenylbuttersäure*** $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Cannabinolactonsäure (Spl. zu Bd. III, S. 622) mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor (Wood, Spivey, Easterfield, *Soc.* **75**, 36). — Schmelzp.: 210°.

5. *Säuren $C_{12}H_{14}O_4$ (*S. 1857–1859*).

2) ***Aethylbenzylmalonsäure*** $(C_2H_5)(C_6H_5.CH_2)C(CO_2H)_2$ (*S. 1857*). **Aethylbenzylcyanacetiminoäthyläther** $C_{14}H_{18}ON_2 = (C_2H_5)(C_7H_7)C(CN).C(:NH).O.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Aethyljodid auf Benzylmalonitril (S. 1069) oder von Natriumäthylat und Benzylchlorid auf Aethylmalonitril (Spl. Bd. I, S. 817), beides in alkoholischer Lösung (Hessler, *Am.* **22**, 196). — Oel. Kp_{22}: 170°.

S. 1858, Z. 1 v. o. statt: „Phen-1³-Methopropylsäure-1²-Methylsäure“ lies: „Phen-1³-Methobutylsäure-1²-Methylsäure.

*S. 1858, Z. 24, 32 u. 38 v. o. statt: „B. **20**“ lies: „B. **21**“.*

11) ***α-Methyl-β-Phenylglutarsäure*** $CO_2H.CH(CH_3).CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Man condensirt α-Methylzimmtsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1426) mit Natriummalonester, verseift das Product mit KOH und destillirt die so erhaltene unreine Methylphenylpropantricarbonsäure. Das erhaltene Oel wird in Ammoniak gelöst, mit Kupfersulfat gefällt, der Niederschlag mit H_2S zersetzt und die wässerige Lösung eingedampft (Avery, Fossler, *Am.* **20**, 516). — *Darst.* Aus α-Methyl-β-Phenyl-α-Cyanglutarsäure durch Verseifung mit Schwefelsäure (Carter, Lawrence, *P. Ch. S.* Nr. 227). — Prismen (aus Wasser oder aus Ligroïn). Schmelzp.: 125° (C., L.); 122° (A., F.). — $Ag_2.C_{12}H_{12}O_4$.

Anhydrid $C_{12}H_{12}O_3 = \begin{matrix} CH_3.CH.CO.O \\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_5.CH.CH_2.CO \end{matrix}$. *B.* Aus dem Essigsäure-Doppelanhydrid (s. u.) durch Destillation (C., L., *P. Ch. S.* Nr. 227). — Schmelzp.: 74°.

Gemischtes Anhydrid aus α-Methyl-β-Phenylglutarsäure und Essigsäure $C_{28}H_{30}O_9 = O[CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CH_3).CO.O.CO.CH_3]_2$. *B.* Aus der Säure durch Acetylchlorid (C., L., *P. Ch. S.* Nr. 227).

Imid $C_{12}H_{13}O_2N = \begin{matrix} CO \quad NH \quad CO \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ CH(CH_3).CH(C_6H_5).CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Methyl-β-Phenyl-α-Cyanglutarsäure durch conc. Salzsäure (C., L., *P. Ch. S.* Nr. 227). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 144°.

Mononitroderivate der α-Methyl-β-Phenylglutarsäure $C_{12}H_{13}O_6N = CO_2H.CH(CH_3).CH(C_6H_4.NO_2).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Kochen der Säure mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Nitroderivate: a) Schmelzp.: 208° (weniger löslich); b) Schmelzpunkt: 179° (leichter löslich) (Carter, Lawrence, *P. Ph. S.* Nr. 227).

12) ***Phenäthylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction der Styrylbernsteinsäure (S. 1079) mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor (Thiele, Meisenheimer, *A.* **306**, 257). — Durch Anlagerung von HCN bezw. KCN

an den Ester der δ-Phenylpropylidenmalonsäure (S. 1079) und Verseifung des entstandenen Nitrils (Th., M., *A*. **306**, 261). — Weisse, zu Pulver zerfallende Krusten (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol, unlöslich in CS_2 und niedrig siedendem Petroleumäther. — $NH_4.C_{12}H_{13}O_4$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 185° (unter stürmischer Gasentwickelung).

Anhydrid $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH<\begin{smallmatrix}CH_2.CO\\ CO\cdot O\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Phenäthylbernsteinsäure und Acetylchlorid (Th., M., *A*. **306**, 258). — Krystalle (aus Petroleumäther). Schmelzpunkt: 56°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in CS_2, unlöslich in leicht flüchtigem Petroleumäther.

Phenäthylbernstein-p-Tolilsäure $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CO.NH.C_7H_7).CH_2.CO_2H$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 146° (Th., M., *A*. **306**, 258).

13) ***γ-Methyl-γ-Phenylbrenzweinsäure*** $(C_6H_5)(CH_3)CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction der γ-Methyl-γ-Phenylitaconsäure (S. 1078) in wässeriger, schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam (Stobbe, *A*. **308**, 127). — Nädelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 144—146,5° (beim Einbringen in ein auf 144° erwärmtes Bad bei langsamer Temperatursteigerung). Sehr wenig löslich in kaltem Benzol, leichter in Aether und Alkohol. — $Ca.C_{12}H_{12}O_4$. Gelatinöser Niederschlag. — $Ba.C_{12}H_{12}O_4$. Schleimiger Niederschlag. — $Ag_2.C_{12}H_{12}O_4$. Niederschlag.

14) ***α-Aethylhydrozimmt-o-Carbonsäure*** $HO_2C.C_6H_4.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von o-Cyan-α-Aethylhydrozimmtsäure (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 160° (Landsberger, *B*. **31**, 2888). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 140° bis 141,5°. Leicht löslich.

o-Cyan-α-Aethylhydrozimmtsäure $C_{12}H_{13}O_2N = CN.C_6H_4.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen ihres aus o-Cyanbenzylchlorid (S. 823) und Aethylacetessigester (Spl. Bd. I, S. 243) entstehenden Aethylesters mit rauchender Salzsäure auf 100° (L., *B*. **31**, 2888). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 67—68°. — $Ag.C_{12}H_{12}O_2N$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 180°.

15) ***5-Tertiärbutylisophtalsäure(1,3)*** $[(CH_3)_3C]^5C_6H_3(CO_2H)_2^{1,3}$. **2-Nitro-tert.-Butylisophtalsäure** $C_{12}H_{13}O_6N = (C_4H_9)^5C_6H_2(NO_2)^2(CO_2H)_2^{1,3}$. *B.* Durch Oxydation von festem Nitrobutylxylol (S. 64) mit $KMnO_4$ (Baur-Thurgau, *B*. **33**, 2564). — Lichtempfindliche weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: über 300°.

6. *Säuren $C_{13}H_{16}O_4$ (*S. 1859*).

S. 1859, Z. 20 v. o. statt: „A. 20" lies: „B. 20".

4) ***Dimethylbenzylbernsteinsäure*** $CO_2H.CH(C_7H_7).C(CH_3)_2.CO_2H$ *ist im Hauptw. Bd. II irrthümlich S. 1859, Z. 10 v. u. sub Säuren $C_{14}H_{18}O_4$ aufgeführt.*

5) ***1-Methyl-5-Tertiärbutylphtalsäure(3,4)*** $(CH_3)^1(C_4H_9)^5C_6H_2(CO_2H)_2^{3,4}$. *B.* Die durch Oxydation von Butylxylylmethylketon (Spl. zu Bd. III, S. 157) entstehende Carboxybutyltolylglyoxylsäure wird mit $MnO_2 + H_2SO_4$ behandelt (Baur-Thurgau, *B*. **33**, 2568). — Körnige Krystalle aus 60%iger Essigsäure. Schmelzp.: 173°. Liefert beim Erhitzen 1-Methyl-3-Tertiärbutylbenzoësäure(4) (S. 847). Liefert mit Resorcin phtaleïnartige Farbstoffe.

F. *Säuren $C_nH_{2n-12}O_4$ (*S. 1861—1872*).

I. *Säuren $C_9H_6O_4$ (*S. 1861—1862*).

1) ****Phenylglyoxylameisensäure*** $C_6H_5.CO.CO.CO_2H$ (*S. 1861*). **Oximäthylester** $C_6H_5.CO.C(:N.OH).CO_2.C_2H_5$ *s. Benzoylisonitrosoessigsäureester, Hptw. Bd. II, S. 1645, Z. 10 v. u.*

Oximanilid $C_6H_5.CO.C(:N.OH).CO.NH.C_6H_5$ *s. Isonitrosobenzoylacetanilid, Hptw. Bd. II, S. 1644.*

p-Nitroderivat des Oximäthylesters *s. Hptw. Bd. II, S. 1646, Z. 23 v. o.*

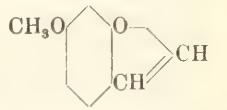
Als Isomerisationsproduct des o-Aminoderivates kann die **Indoxanthinsäure** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\ NH\end{smallmatrix}>C(OH).CO_2H$ (*Hptw. Bd. II, S. 1440*), *als* **Anhydrid des o-Hydroxylaminoderivates** *die* **Isatogensäure** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.C.CO_2H\\ N-O\end{smallmatrix}$ (s. S. 862) *aufgefasst werden.*

2) ****Parellsäure, Squamarsäure*** (*S. 1861*). Zusammensetzung: $C_{21}H_{16}O_9 = C_{17}H_{11}O_3(CO_2.CH_3)(CO_2H)_2$ (Hesse, *J. pr.* [2] **58**, 519). *Parellsäure ist identisch mit der im Hptw. Bd. II, S. 2093 und S. 2112 behandelten* ***Psoromsäure*** (H., *B.* **30**, 363; *J. pr.* [2] **58**, 557). *V.* In Roccella intricata: H., *J. pr.* [2] **57**, 272. In Cladonia pyxidata: H., *J. pr.* [2] **57**, 274. In verschiedenen Placodium-, Stereocaulon- und Catocarpus-Arten: H., *J. pr.* [2] **62**, 462; Zopf, *A.* **288**, 59; **295**, 226, 233, 235, 245, 247; **297**, 285. In Psoroma crassa var. caespitosa: Spica, *G.* **12**, 431. Uebersicht über die Verbreitung in Flechten: Z., *A.* **295**, 295. — Nadeln $+ 1H_2O$ aus verdünntem Alkohol, aus Eisessig manchmal $+ 3H_2O$. Schmelzp.: 262—265° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in der Wärme. In verdünnter Kalilauge farblos, in conc. mit gelber Farbe löslich. Die Lösungen in Alkalien, Carbonaten, Bicarbonaten und Barytwasser zersetzen sich beim Kochen; unter Luftabschluss entsteht dabei glatt Parellinsäure (s. u.). Lösung in conc. Schwefelsäure gelb. Lässt sich nicht verestern oder acetyliren. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ weinroth gefärbt. — $Ba.C_{21}H_{14}O_9$. Gelblicher gelatinöser Niederschlag. — $Pb(C_{21}H_{14}O_9)_2 + Pb(OH)_2$. Aus der alkoholischen Säurelösung durch Bleizucker. — $Ag_2.C_{21}H_{14}O_9$. Gelblich, gelatinös. — $Ag.C_{21}H_{15}O_9$. *B.* Aus der mit Ammoniak halb neutralisirten Lösung durch $AgNO_3$. Weiss, gelatinös.

Parellinsäure $C_{19}H_{16}O_8 = C_{17}H_{14}O_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus Parellsäure beim Kochen mit Alkalien unter Abspaltung von CO_2 und CH_4O (Hesse, *J. pr.* [2] **58**, 524). — Farblose Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 230°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol. Die alkoholische, sauer reagirende Lösung giebt mit $FeCl_3$ eine blaue, mit Chlorkalk eine gelbe Färbung. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Wird durch kochendes Barytwasser nicht zersetzt. — Ammoniumsalz. Gelbliche Nadeln. — Kaliumsalz. Blassgelbe Blättchen. — $Ba.C_{19}H_{14}O_8 + 6H_2O$. Gelb, krystallinisch. — Silbersalz. Gelb gelatinös.

3) ****Oxycumarilsäure*** $HO.C_6H_3<\overset{O}{CH}:\overset{\neg}{C}.CO_2H$ (CH:O:OH = 1:2:4) (*S. 1861—1862*).

***4-Methoxycumaron** $C_9H_8O_2$ =



(*S. 1862, Z. 1 v. o.*). *B.* Aus m-Methoxyphenoxyacetal (S. 567) beim Kochen mit Eisessig + $ZnCl_2$ (Störmer, *A.* **312**, 335). — Flüssig. Kp: 232—233°. D^{16}: 1,1567. n_D^{18}: 1,5664. — Pikrinsäureverbindung $C_9H_8O_2.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 64—65°.

4) ***3,4-Dioxyphenylpropiolsäure*** $(HO)_2C_6H_3.C:C.CO_2H$. **Methylenäthersäure** $C_{10}H_6O_4 = CH_2:O_2:C_6H_3.C:C.CO_2H$. *B.* Bei mehrfacher Behandlung von Methylendioxyzimmtsäureäthylesterdibromid (S. 1035) mit alkoholischer Kalilauge (Baude, Reychler, *Bl.* [3] **17**, 617). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: gegen 166° (unter Zersetzung).

2. *Säuren $C_{10}H_8O_4$ (*S. 1862—1866*).

1) ****Benzoylbrenztraubensäure, Acetophenonoxalsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2H$ (*S. 1862*). *B.* Bei 3-stdg. Einleiten von salpetriger Säure in Dibenzoylbernsteinsäuredoppelanhydrid (Hptw. Bd. II, S. 2033, Z. 8 v. o. u. Spl. dazu), welches in absolutem Aether suspendirt ist (Knorr, Schmidt, *A.* **293**, 116). — Löslich in Vitriolöl beim Erwärmen mit purpurrother Farbe. Beim Erhitzen mit Resorcin entsteht eine intensivrothe Schmelze.

Methylester $C_{11}H_{10}O_4 = C_{10}H_7O_4.CH_3$. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 311.

***Aethylester** $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_7O_4.C_2H_5$ (*S. 1862*). Constitution nach Drude, *B.* **30**, 955, wahrscheinlich: $C_6H_5.C(OH):C:C(OH).CO_2.C_2H_5$. {*B.* ..... Acetophenon ..... Oxaläther ....} (Beyer, Claisen, *B.* **20**, 2184; D.R.P. 43897; *Frdl.* **I**, 218; **II**, 102). — Absorbirt elektrische Schwingungen stark: Drude, *B.* **30**, 955. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: Dr., *Ph. Ch.* **23**, 311. Verbindet sich mit Chloral zum Chloralid der Acetophenonoxalsäure (s. u.) (Schiff, *B.* **31**, 1306). Vereinigt sich mit Benzylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 29) zum Benzoyldiphenyloxypyrrolon (Spl. zu Bd. IV, S. 375) (Sch., Gigli, *B.* **31**, 1308).

Benzoylbrenztraubensäurechloralid $C_{12}H_7O_4Cl_3 = C_6H_5.CO.CH:\overset{\ulcorner\ O\ \urcorner}{C.CO.O.CH}.CCl_3$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Benzoylbrenztraubensäureester (s. o.) mit 3 Mol.-Gew. Chloral (Spl. Bd. I, S. 473) auf 150° (Sch., *B.* **31**, 1306). — Krystalle aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 197—198°.

2) ****Phenylmaleïnsäure*** $C_6H_5.C(CO_2H):CH.CO_2H$ (*S. 1862*). **Phenylaminomaleïnsäureimid** $C_6H_5.C<\overset{C(NH_2).CO}{\underset{CO}{}}\ \underset{NH}{\cdot}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1642, Z. 11 v. u.*

4) ***Benzalmalonsäure*** $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$ (*S. 1863–1864*). *B.* Durch Condensation von Benzaldehyd und Malonsäure mittels alkoholischen Ammoniaks bei 55–65° (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2605).

S. 1863, Z. 21 v. o. streiche den Passus: „Brom wirkt, in Gegenwart von CS_2 oder $CHCl_3$, nicht auf die freie Säure ein“.

***Diäthylester** $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_6O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 1863*). *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Malonester bei Gegenwart von Piperidin oder NH_3 (KN., *B.* **31**, 2591; D.R.P. 97734; *C.* **1898** II, 695). Bei der Einwirkung von Benzalchlorid (S. 26) auf Natriummalonester (AVERY, BOUTON, *Am.* **20**, 510). — Schmelzp.: 27–27,5°. Kp_{11}: 185–186°. Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 959; *Ph. Ch.* **23**, 311; LÖWE, *W.* **66**, 398. Vereinigt sich mit Natriummalonsäureester zu Benzaldimalonsäureester (nicht rein isolirt) (A., B.). Verbindet sich direct mit α,α-Methylphenylhydrazin, Piperidin u. s. w.; Coniin erzeugt Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäureäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 367). Beim Behandeln mit HCN entsteht Cyanbenzylmalonsäurediäthylester. Beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. KCN + Alkohol entsteht Phenylcyanpropionsäure (S. 1068) und mit 1 Mol.-Gew. KCN + Alkohol ihr Aethylester.

Benzalmalonsäurehalbnitril $C_6H_5.CH:C(CN).CO_2H$ *und Derivate s. α-Cyanzimmtsäure, Hptw Bd. II, S. 1416–1417 und Spl. Bd. II, S. 854.*

***Nitrobenzalmalonsäure** $C_{10}H_7O_6N = NO_2.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$ (*S. 1864*). b) *m-Nitrosäure (*S. 1864*). *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 15), Malonsäure und 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak bei 60–70° (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2611). Aus m-Nitrobenzaldehyd und neutralem, malonsaurem Ammoniak in warmem Alkohol (KN.).

c) *p-Nitrosäure (*S. 1864*). *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 15) und neutralem, malonsaurem Ammoniak durch 2-stdg. Erwärmen mit etwas Alkohol auf 60–70° (KN., *B.* **31**, 2613).

***Diäthylester** $C_{14}H_{15}O_6N = NO_2.C_6H_4.CH:C(CO.O.C_2H_5)_2$ (*S. 1864*). *B.* Durch 5–6-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen Malonester und p-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 15) mit geringen Mengen Piperidin auf 50° (KN., *B.* **31**, 2593). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Ligroïn und Benzol, schwer in Aether.

Halbnitrile der Nitrobenzalmalonsäuren $NO_2.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2H$ *s. Nitro-α-Cyanzimmtsäuren, Hptw. Bd. II, S. 1417 und Spl. Bd. II, S. 855.*

β-Amino-α-Cyanzimmtsäureäthylester $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.C(NH_2):C(CN)(CO.O.C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die alkoholische Lösung der β-Phenyl-β-Alkyloxy-α-Cyanacrylsäureäthylester (Spl. zu Bd. II, S. 1961) (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1593). — Weisser, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 125°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol.

6) ***p-Zimmtcarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1865*). **Halbnitril, p-Cyanzimmtsäure** $C_{10}H_7O_2N = CN.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Darst.* Durch 8-stdg. Kochen von 3 g p-Cyanbenzaldehyd 4 g Kaliumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid (MOSES, *B.* **33**, 2625). — Prismen aus Eisessig oder sehr viel Wasser, die bei 248–249° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen.

8) ***Indanol(1)-on(3)-Carbonsäure(1)*** $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(OH).CO_2H\\ \\ CO.CH_2\end{matrix}\right>$ (*S. 1865, Z. 26 v. o.*).

***2,2-Dichlorderivat, β-Dichlor-γ-Keto-α-Oxyhydrindencarbonsäure** $C_{10}H_6O_4Cl_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(OH).CO_2H\\ \\ CO.CCl_2\end{matrix}\right>$ (*S. 1865, Z. 26 v. o.*). *B.* Sowohl aus der o-Dichloracetophenyldichloressigsäure als auch aus dem Hydrat des 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-Diketotetrahydronaphtalins durch Behandeln mit Sodalösung in der Wärme, wobei im letzteren Falle die erstere Säure als Zwischenproduct auftritt (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 182, 197).

3. *Säuren $C_{11}H_{10}O_4$ (*S. 1866–1869*).

1) ***Phenylitaconsäure*** $C_6H_5.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 1866–1867*). *B.* Aus Phenylparaconsäure (Hptw. Bd. II, S. 1955) durch Kochen mit Natronlauge (FICHTER, DREYFUS, *B.* **33**, 1454). Durch Erhitzen von Phenylcitraconsäure (S. 1077) mit Wasser (FITTIG, BROOKE, *A.* **305**, 30). Durch Kochen von Phenyl-Aticonsäure, -Citraconsäure oder -Mesaconsäure (S. 1077) mit Natronlauge (F., BR.). Aus Phenylaticonsäure durch Einwirkung von Brom im Sonnenlicht auf die Lösung in Aether + Chloroform (F., BR.). — Asymmetrisch (F., BR., *A.* **305**, 19). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Wasserdampfentwickelung bei 192°. Durch Erhitzen der Säure im Vacuum entstehen die Anhydride

der Phenyl-Itaconsäure (s. u.) und -Citraconsäure (S. 1077). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Phenylmesaconsäure und Phenylaticonsäure. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Benzaldehyd und Malonsäure (F., KÖHL, *A.* **305**, 50).

Anhydrid $C_{11}H_8O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.CH:C\text{—}CO \\ \cdot \quad\quad \\ CH_2.CO \end{matrix}\!>\!O$. *B.* Man erhitzt Phenylitaconsäure im Vacuum auf 180°; daneben entsteht Phenylcitraconsäureanhydrid (S. 1077) (F., BR., *A.* **305**, 21). — Monosymmetrische Krystallblättchen aus Chloroform. Schmelzp.: 164° bis 166° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Ligroïn und CS_2, löslich in Benzol.

2) ***Benzoylacetessigsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H).CO.CH_3$ (*S. 1867—1868*). ***Aethylester** $C_{13}H_{14}O_4 = C_{11}H_9O_4.C_2H_5$ (*S. 1867*). Constitution nach DRUDE (*B.* **30**, 954) wahrscheinlich: $C_6H_5.CO.C[:C(OH).CH_3].CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in die mit 3 Mol.-Gew. Na_2CO_3 versetzte, siedende Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetessigester in Aether. (CLAISEN, *A.* **291**, 69). Aus äquimolekularen Mengen {Natriumacetessigester und Benzoylchlorid (BONNÉ, *A.* **187**, 1)} entstehen nach CLAISEN Dibenzoylacetessigester (Hptw. Bd. II, S. 1981) und Acetessigester; zur Bildung von Benzoylacetessigester verwendet man dagegen auf 2 Mol. Natriumacetessigester nur 1 Mol. Benzoylchlorid. — *Darst.* Man trägt bei 5° unter Umrühren während 10—15 Minuten 45 ccm Benzoylchlorid in ein Gemisch aus 100 g Acetessigester und 300 ccm Natriumäthylatlösung (35,4 g Natrium, gelöst in 600 ccm Alkohol) ein, versetzt nach einer halben Stunde mit 150 ccm Natriumäthylatlösung und dann allmählich mit 22,5 ccm Benzoylchlorid, lässt wieder einige Zeit stehen, versetzt mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid u. s. w., indem man immer die Hälfte des letzten Zusatzes verwendet, bis endlich insgesammt 600 ccm der Natriumäthylatlösung und 90 ccm Benzoylchlorid verbraucht sind (CL., *A.* **291**, 68). Man löst das nach einer halben Stunde abfiltrirte Product in 3 Thln. Wasser, versetzt unter Kühlung mit Essigsäure und schüttelt mit Aether aus. — Siedet fast unzersetzt bei 175° bis 176° (12 mm). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 954; *Ph. Ch.* **23**, 311; LÖWE, *W.* **66**, 398. Zerfällt mit NH_3 in Benzoylessigester und Essigsäure. Zerfällt beim Erwärmen mit Essigsäure in Benzoylessigester, wenig Acetessigester und Benzoësäure. Giebt mit Resorcin β-Phenylumbelliferon (S. 1095) (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 355).

S. 1867, Z. 14 u. 13 v. u. sind zu streichen.

S. 1867, Z. 12 v. u. statt: „Aethylester $C_{15}H_{17}NO_6 = C_{13}H_{12}NO_6.C_2H_5$*" lies: „b. p-Nitroderivat".*

3) ***Phenylglutaconsäure*** $C_6H_5.C(:CH.CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 1868*). **Diäthylester** $C_{15}H_{18}O_4 = C_{11}H_8O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung von Phenylglutaconsäure (Hptw. Bd. II, S. 1868) (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 248). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{11}: 186—187°. D^{18}_{18}: 1,1017.

5) ****α-o-Oxybenzalacetessigsäure*** $HO.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CO.CH_3$ (*S. 1868*). **Anhydrid, α-Acetocumarin** $C_{11}H_8O_3 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH:C.CO.CH_3 \\ \cdot \\ O \quad CO \end{matrix}$. *B.* Aequivalente Mengen Salicylaldehyd und Acetessigester werden mit der 4fachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt (RAP, *G.* **27** II, 498) oder bei niederer Temperatur mit Piperidin versetzt (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 732). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 123—124° (R.); 120° (KN.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Ligroïn, Alkohol und Eisessig, leicht löslich in siedendem Benzol. Löslich in Alkali und aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure wieder fällbar. Wird durch Kalilauge auf dem Wasserbade unter Abspaltung von Salicylaldehyd zersetzt. Liefert mit Jod und Alkali Jodoform.

S. 1869, Z. 22 v. o. Die Structurformel muss lauten: $CO\!<\!\begin{matrix} NH.C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5 \\ \cdot \\ NH \text{———} CH.C_6H_4.OH \end{matrix}$.

Oxim des Acetocumarins $C_{11}H_9O_3N = C_{11}H_8O_2(:N.OH)$. *B.* Aus conc. Lösungen von Acetocumarin (s. o.) in Alkohol und Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser (KN., *B.* **31**, 734). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 206°. Wird durch siedende, verdünnte Säuren in die Componenten gespalten.

Oximanhydrid der Oxybenzalacetessigsäure, Salicylaldehydmethylisoxazolon $C_{11}H_9O_3N = \begin{matrix} HO.C_6H_4.CH:C\text{——}C.CH_3 \\ \cdot \quad \cdot\cdot \\ CO.O.N \end{matrix}$. *B.* Aus Acetessigesteroxim und Salicylaldehyd (SCHIFF, BETTI, *B.* **30**, 1340). — Orangegelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 174—175°.

β-Brom-α-Acetocumarin $C_{11}H_7O_3Br = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CBr:C.CO.CH_3 \\ \cdot \\ O \quad CO \end{matrix}$. *B.* Aus Acetocumarin (s. o.) und Brom in CS_2-Lösung (RAP, *G.* **27** II, 500). — Krystalle aus

Alkohol. Schmelzp.: 161—162°. Zersetzt sich bei 166°. Liefert beim Schmelzen mit KOH Salicylsäure.

11) ***Phenylaticonsäure*** $C_6H_5.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (stereoisomer mit Phenylitaconsäure). *B.* Durch Kochen der Phenyl-Itaconsäure (S. 1075), -Citraconsäure (s. u.) oder -Mesaconsäure (s. u.) mit Natronlauge; man extrahirt das entstandene Gemisch mit kaltem Wasser (FITTIG, BROOKE, *A.* **305**, 35). — Monokline Krystalle aus Aether. Schmelzpunkt: 149—151°. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht Phenylitaconsäure, durch Reduction Benzylbernsteinsäure (S. 1070). — $Ca.C_{11}H_8O_4 + 2H_2O$. Dünne Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba.C_{11}H_8O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_{11}H_8O_4$. Niederschlag.

Anhydrid $C_{11}H_8O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.CH:C-CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Die Säure wird im Vacuum auf 160—175° erhitzt (F., BR., *A.* **305**, 38). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 138—140°.

Phenylbromparaconsäure $C_{11}H_9O_4Br$. *B.* Aus Phenylaticonsäure und Brom im zerstreuten Tageslicht (FITTIG, BRESLAUER, *A.* **305**, 39 Anm.). — Schmelzp.: 147°. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam in saurer oder alkalischer Lösung entstehen Phenylparaconsäure und Isophenylparaconsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1955) (F., *B.* **33**, 1294).

12) ***Phenylcitraconsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C.CO_2H \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Phenylcitraconsäureanhydrid (s. u.) wird mit Wasser erwärmt (FITTIG, BROOKE, *A.* **305**, 27). — Trikline Krystalle aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 105—108°. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Phenylitaconsäure (S. 1075). — $Na.C_{11}H_9O_4$. Schuppige Ausscheidung. — $Ca.C_{11}H_8O_4$. Blättchen. — $Ba.C_{11}H_8O_4 + H_2O$. Blättchen. — $Ag_2.C_{11}H_8O_4$.

Anhydrid $C_{11}H_8O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C-CO \\ CH.CO \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von Phenylitaconsäure (S. 1075) neben deren Anhydrid (F., BR., *A.* **305**, 23). — Monokline Säulen aus Aether. Schmelzp.: 60—61°. Lagert sich beim Erhitzen in Phenylitaconsäureanhydrid (S. 1076) um.

Carbonyldiaminoderivat $\begin{matrix} C_6H_5CH\text{———}C.CO_2H \\ NH.CO.NH.C.CO_2H \end{matrix}$ *s. Ester der Benzuramidofumarsäure, Hptw. Bd. II, S. 1954—1955.*

13) ***Phenylmesaconsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C.CO_2H \\ CO_2H.C.H \end{matrix}$. *B.* Aus Phenylcitraconsäure (s. o.), in Chloroform gelöst, und wenig Brom im Sonnenlichte (FITTIG, BROOKE, *A.* **305**, 31). Aus Phenylitaconsäure (S. 1075) und Phenylcitraconsäure durch Kochen mit Natronlauge (F., BR.). — Abgeplattete Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether und siedendem Benzol, löslich in 35 Thln. siedendem Wasser, unlöslich in Chloroform. — $Ca.C_{11}H_8O_4 + 2^1/_2H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{11}H_8O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_{11}H_8O_4$. Flockiger Niederschlag.

14) ***o-Methylbenzalmalonsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$. **Halbnitril** $CH_3.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2H$ *s. α-Cyan-o-Methylzimmtsäure, Hptw. Bd. II, S. 1427.*

15) ***m-Methylbenzalmalonsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$. **Halbnitril** $CH_3.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2H$ *s. α-Cyan-m-Methylzimmtsäure, Hptw. Bd. II, S. 1427.*

16) ***p-Methylbenzalmalonsäure*** $CH_3.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$. **Halbnitril** $CH_3.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2H$ *s. α-Cyan-p-Methylzimmtsäure, Hptw. Bd. II, S. 1428.*

17) ***Phenäthylidenmalonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH:C(CO_2H)_2$. **β-Benzyl-β-Amino-α-Cyanacrylsäuremethylester** $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.C(NH_2):C(CN)(CO.O.CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die alkoholische Lösung des β-Benzyl-β-Methoxy- (oder Aethoxy) α-Cyanacrylsäuremethylesters (Spl. zu Bd. II, S. 1965) (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1594). — Weisser, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 101—102°.

4. *Säuren $C_{12}H_{12}O_4$ (*S. 1869—1871*).

2) *****α-Benzalglutarsäure*** $C_6H_5.CH:C(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1870*). *B.* Bei der Destillation von δ-Phenyl-δ-Valerolacton-γ-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1958) in geringer Menge, neben δ-Phenyl-γ,δ-Pentensäure und indifferenten Producten (FICHTER, BAUER, *B.* **31**, 2004). — Nadelbüschel aus Wasser. Schmelzp.: 177°.

3) ****Benzylglutaconsäure*** $CO_2H.CH(C_7H_7).CH:CH.CO_2H$ (*S. 1870*). *B.* Aus Benzylisoaconitsäureester durch Verseifung mit Salzsäure oder Barythydrat (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 428). Entsteht neben Malonsäure bei 10-stdg. Kochen von 4,2 g Benzyl-

dicarboxylglutaconsäureester mit einer Lösung von 12,6 g krystallisirtem Baryt in 29 ccm Wasser (G., BOLAM, *J. pr.* [2] **54**, 368). — $Ba.C_{12}H_{10}O_4$ (bei 100°).

4a) *γ-**Methyl-γ-Phenylitaconsäure** $(C_6H_5)(CH_3)C:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 1870, Z. 24 v. o.*). *B.* Entsteht als Estersäure neben γ-Methyl-γ-Phenylisoitaconsäure (s. u.) und γ-Methylen-γ-Phenylbrenzweinsäure (s. u.) {durch Condensation von Acetophenon mit Bernsteinsäureester mittels Natriumäthylat} (STOBBE, *A.* **308**, 114). Trennung der isomeren Säuren: ST., *A.* **308**, 116. — Monoklin (REINISCH). Schmelzp.: 171° (starke Zersetzung; vorher erweichend). Bei 17° lösen 100 Thle. Wasser: 0,2066 Thle., 100 Thle. Benzol: etwa 0,17 Thle., 100 Thle. Aether: 11,147 Thle. Säure. K = 0,0201 (FOOTE); 0,0236 (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193). Acidität der sauren Salze: SM. Bei mehrstündigem Kochen mit 10%iger Natronlauge entsteht eine geringe Menge eines niedriger schmelzenden Säuregemisches. Durch Reduction entsteht γ-Methyl-γ-Phenylbrenzweinsäure (S. 1073), durch Einwirkung von Brom cis-γ-Methyl-γ-Phenyl-β-Bromparaconsäure (Hptw. Bd. II, S. 1959, Z. 22 v. o.). Liefert durch Oxydation mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0° in schwach sodaalkalischer Lösung Acetophenon (Hptw. Bd. III, S. 118), sowie Ameisensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235), Oxalsäure und Malonsäure (ST., *A.* **308**, 123). — $Ca.C_{12}H_{10}O_4$. Monokline Nädelchen. Sehr wenig löslich in Wasser. — *$Ba.C_{12}H_{10}O_4$. Rhombische Krystalle.

Anhydrid $C_{12}H_{10}O_3 = (CH_3)(C_6H_5)C:C\lt{}^{CH_2.CO}_{CO-O}\gt$. *B.* Aus Methylphenylitaconsäure und Acetylchlorid in der Kälte (ST., *A.* **308**, 121). — Nadeln oder Tafeln (aus warmem CS_2). Rhombisch (REINISCH). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Aether, Aceton, Benzol. Wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zersetzt.

4b) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1870, Z. 36 v. o. als Methylphenylaticonsäure bezeichnete Säure ist γ-**Methylen-γ-Phenylbrenzweinsäure*** $C_6H_5(CH_2:)C.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ STOBBE, *C.* **1899** II, 26). *B.* Entsteht neben γ-Methyl-γ-Phenyl-Itaconsäure (s. o.) und -Isoitaconsäure (s. u.) bei der Condensation von Acetophenon (Hptw. Bd. III, S. 118) und Bernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 283) mittels Natriumäthylats (ST., *A.* **308**, 144). — Nädelchen (aus heissem Wasser); rhombisch (REINISCH). Monokline haarfeine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 152—154°. Bei 17° lösen 100 Thle. Wasser: 0,1362 Thle., 100 Thle. Benzol: 0,025—0,030 Thle., 100 Thle Aether: 7,4675 Thle. Säure. K = 0,0195 (SMITH). Wird durch $KMnO_4$ in schwach sodaalkalischer Lösung hauptsächlich zu β-Benzoylpropionsäure (S. 965) oxydirt (ST., *A.* **308**, 147). Lässt sich in wässerig-alkoholischer Lösung, die neutral oder schwefelsauer gehalten wird, durch Natriumamalgam nicht in Methylphenylbrenzweinsäure überführen (ST., *A.* **308**, 149). Durch Einwirkung von Brom entsteht β-Phenyl-β-Brombutyrolactonessigsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1959). Wird durch Acetylchlorid in der Kälte nicht anhydrisirt. Bei mehrstündigem Kochen mit 10%iger Natronlauge entsteht ein niedriger schmelzendes Säuregemisch. — $Ca.C_{12}H_{10}O_4$. Schüppchen (aus Wasser). Viel schwerer löslich in heissem als in kaltem Wasser. — $Ba.C_{12}H_{10}O_4$. Krystallblättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

4c) ***γ-Methyl-γ-Phenylisoitaconsäure*** $(C_6H_5)(CH_3)C:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Bildet sich neben γ-Methyl-γ-Phenylitaconsäure (s. o.) und γ-Methylen-γ-Phenylbrenzweinsäure (s. o.) bei der Condensation von Acetophenon mit Bernsteinsäureester mittels Natriumäthylats (STOBBE, *A.* **308**, 133). — Nädelchen (aus viel heissem Wasser); triklin (REINISCH). Schmelzp.: 183—185° (Zersetzung). Bei 17° lösen 100 Thle. Wasser: 0,2123 Thle., 100 Thle. absoluter Alkohol: 1,277 Thle. Säure. Sehr wenig löslich in kaltem Chloroform, fast unlöslich in kaltem Benzol. — K = 0,0227 (FOOTE). Liefert dieselben Oxydationsproducte wie γ-Methyl-γ-Phenylitaconsäure. Durch Einwirkung von Brom entsteht trans-γ-Methyl-γ-Phenyl-β-Bromparaconsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1959). — $Ca.C_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O$. Rhombische Nädelchen, in Wasser bedeutend leichter löslich als das Salz der isomeren Methylphenylitaconsäure. — $Ba.C_{12}H_{10}O_4$. Nadeln.

Monoäthylester $C_{14}H_{16}O_4 = (C_6H_5)(CH_3)C:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Methylphenyl-Itaconsäure und -Isoitaconsäure bei der Condensation von Acetophenon (1 Mol.) (Hptw. Bd. III, S. 118) und Bernsteinsäureester (1 Mol.) (Spl. Bd. I, S. 283) mittels alkoholfreien Natriumäthylates in ätherischer Lösung bei niederer Temperatur (ST., HEUN, *A.* **308**, 140). — Platten (aus Aether); rhombisch (REINISCH). Schmelzp.: 110° bis 112°. Schmilzt aber unter Wasser schon bei gelindem Erwärmen zu einem farblosen Oel. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Giebt mit Brom trans-γ-Methyl-γ-Phenyl-β-Bromparaconsäureäthylester (Spl. zu Bd. II, S. 1959). — $Ca(C_{14}H_{15}O_4)_2 + H_2O$. Haarfeine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_{14}H_{15}O_4$. Vierseitige, schiefwinklige Prismen (aus Wasser). Lichtempfindlich.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4$ = $(C_6H_5)(CH_3)C:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Monoäthylester (s. o.) in alkoholischer Lösung und HCl (St., H., *A.* **308**, 136). — Oel. Kp: 305—307°. Lagert Natriummalonsäureester nicht an.

Anhydrid $C_{12}H_{10}O_3$ = $(CH_3)(C_6H_5)C:C<\begin{matrix}CH_2.CO\\CO-O\end{matrix}>$. *B.* Durch Auflösen der Säure in der 3-fachen Menge kalten Acetylchlorids (St., *A.* **308**, 137). — Monokline Krystalle aus Acetylchlorid, rhombische Täfelchen aus Chloroform und wahrscheinlich auch aus CS_2 (Reinisch). Schmelzp.: 138°. In Acetylchlorid, Aether und CS_2 schwieriger löslich als das Methylphenylitaconsäureanhydrid (S. 1078). Ist gegen kaltes Wasser ziemlich beständig, siedendes führt es schnell in die Methylphenylisoitaconsäure über.

9) ***α-Acetyl-α-Benzoylpropionsäure*** $(C_6H_5.CO)(CH_3.CO)C(CH_3).CO_2H$. **Aethylester des Anils** $C_{20}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).C(CH_3)(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Methylacetessigester (Spl. Bd. I, S. 242) und Benzanilidimidchlorid (S. 729) (Just, D.R.P. 33497; *Frdl.* **I**, 201). — Blättchen. Schmelzp.: 158°.

10) ***Styrylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Addition von KCN an Cinnamylidenmalonester (S. 1083) und Verseifen der dabei entstehenden Nitrilsäure (Thiele, Meisenheimer, *A.* **306**, 254). — Weisser, sandiger Niederschlag (aus siedendem Wasser) oder dicke, prismatische Krystalle (aus Alkohol und Wasser). Schmelzpunkt: 173°. Sehr leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Aether und siedendem Wasser, sehr wenig in Benzol, Chloroform und kaltem Wasser. Permanganat wird in alkalischer Lösung sofort entfärbt. Natriumamalgam wandelt selbst bei grossem Ueberschusse nicht in eine gesättigte Säure um. Wird durch Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor zu Phenäthylbernsteinsäure (S. 1072) reducirt, durch Eisessig-Bromwasserstoff in Benzylparaconsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1959) verwandelt.

Anhydrid $C_{12}H_{10}O_3$ = $C_6H_5.CH:CH.CH<\begin{matrix}CH_2.CO\\CO-O\end{matrix}>$. *B.* Durch Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid (Th., M., *A.* **306**, 255). — Pulver (aus Benzol und Petroleumäther). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

11) ***δ-Phenylpropenylmalonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht, wenn Cinnamylidenmalonsäure (S. 1083) in auf 0° abgekühlter Lösung mit Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 reducirt wird (Thiele, Meisenheimer, *A.* **306**, 259). — Weisse Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: etwa 106—108° (Zersetzung). Spaltet schon beim Kochen mit Wasser Kohlensäure ab. — $Na_2.C_{12}H_{10}O_4$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{12}H_{10}O_4 + H_2O$. Gallertartiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird.

12) ***δ-Phenylpropylidenmalonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Durch längeres Erhitzen der Phenylpropenylmalonsäure (s. o.) mit Natronlauge (Thiele, Meisenheimer, *A.* **306**, 260). — Krusten (aus Benzol). Schmelzp.: 115—116° (Zersetzung). — $Ba.C_{12}H_{10}O_4 + H_2O$.

13) ***Allylphenylmalonsäure*** $CH_2:CH.CH_2.C(C_6H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natrium-Phenylmalonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1840) und Allyljodid (Spl. Bd. I, S. 56) oder Allylchlorid (Hptw. Bd. I, S. 159) (W. Wislicenus, Goldstein, *B.* **29**, 2600). Man verseift den Ester durch 2 Mol.-Gew. alkoholische Natronlauge, wobei allylphenylmalonsaures Natrium sich ausscheidet, während mitentstandenes allyphenyllessigsaures Natrium (vgl. S. 859) gelöst bleibt. — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 145° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Benzol und Ligroïn. — $Ca.C_{12}H_{10}O_4 + \frac{1}{2}H_2O(?)$. Blättchen. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag. Käsig.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4$ = $C_{12}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Dickflüssig. Kp_{16}: 176—178° (W. W., G.). Beim Verseifen mit alkoholischem Natron entstehen Allylphenylmalonsäure und Allylphenylessigsäure (S. 859).

14) ***Tetrahydronaphtalindicarbonsäure(1,5)*** $C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Bei 3-tägigem Kochen einer alkalischen Lösung von Naphtalindicarbonsäure(1,5) (S. 1087) mit 500 g allmählich zugesetztem Natriumamalgam (4%) (Moro, *G.* **26** I, 111). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 237,5—238,5° (corr.). — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Täfelchen.

15) ***α-p-Oxybenzallävulinsäure*** $HO.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CH_2.CO.CH_3$. **Methyläthersäure** $C_{13}H_{14}O_4$ = $CH_3O.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g α-Methoxybenzalangelicalacton (s. u.) in 135 ccm heissem Alkohol mit einer Lösung von 20 g krystallisirter Soda in 135 ccm heissem Wasser und kocht ½ Stunde. Die beim Verdünnen mit Wasser fast klar bleibende Lösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (Thiele, Tischbein, Lossow, *A.* **319**, 186). — Weisse Krystalle (aus

Methylalkohol). Schmelzp.: 119—119,5° (Gelbfärbung, vor dem Schmelzen sinternd). Geht beim Behandeln mit Acetanhydrid und einer Spur H_2SO_4 wieder in α-Methoxybenzalangelicalacton über. Durch Behandlung mit Jod in alkalischer Lösung entsteht Anisenyläpfelsäure.

α-Methoxybenzalangelicalacton $C_{13}H_{12}O_3 = \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.CH:C.CH:C.CH_3 \\ CO — O \end{matrix}$. *B.* Aus α-Angelicalacton (Hptw. Bd. I, S. 599) und Anisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81) durch Condensation mittels einiger Tropfen Diäthyl- oder Triäthyl-Amin (Th., Ti., L., *A.* **319**, 185). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 98,5—99°.

5. *Säuren $C_{13}H_{14}O_4$ (*S. 1871*).

2) ***Cuminalmalonsäure*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$ (*S. 1871*). *B.* Aus Cuminol (Hptw. Bd. III, S. 54), Malonsäure und 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak (Knoevenagel, *B.* **31**, 2616).

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_4 = C_3H_7.C_6H_4.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Cuminol (Hptw. Bd. III, S. 54) und Malonester bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (K., *B.* **31**, 2592). — Gelbliches Oel. $Kp_{11,5}$: 205—208°.

3) ***δ-Phenacyllävulinsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Furalacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 728) mit Alkohol und conc. Salzsäure (Kehrer, Igler, *B.* **32**, 1178). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 115—116°. Der Dampf riecht lindenblüthenartig. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle rothbraun und giebt eine gelbliche, auf Wasserzusatz grünliche Lösung.

4) ***α-Acetyl-α-Benzoylbuttersäure*** $(C_6H_5CO)(CH_3.CO)C(C_2H_5).CO_2H$. Aethylester des Anils $C_{21}H_{23}O_3N = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).C(C_2H_5)(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Aethylacetessigester (Hptw. Bd. I, S. 603) und Benzanilidimidchlorid (S. 729) (Just, D.R.P. 33497; *Frdl.* I, 201). — Blättchen. Schmelzp.: 162°.

G. *Säuren $C_nH_{2n-14}O_4$ (*S. 1872—1878*).

1. *Säuren $C_{10}H_6O_4$ (*S. 1872—1875*).

1) ***Phtalylessigsäure*** $C_6H_4\begin{matrix} \diagup C:CH.CO_2H \\ \rangle O \\ \diagdown CO \end{matrix}$ (*S. 1872—1874*). *Benzoylessig-o-Carbon-Esomethylamidsäure $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3.NH.CO.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 1872, Z. 5 v. u.*). Bei der Reduction mit Natriumamalgam + Natronlauge entsteht Phtalmethimidinessigsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1952).

*Phtalmethimidylessigsäure $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4\begin{matrix} \diagup C:CH.CO_2H \\ \rangle N.CH_3 \\ \diagdown CO \end{matrix}$ (*S. 1873*). Bei der Reduction mit Natriumamalgam + Natronlauge entsteht Phtalmethimidinessigsäure.

*Methylenphtalmethimidin $C_{10}H_9ON = C_6H_4\begin{matrix} \diagup C:CH_2 \\ \rangle N.CH_3 \\ \diagdown CO \end{matrix}$ (*S. 1873*). *B.* Bei der Destillation von Methylenphtalimidylessigsäure (S. 959) im Vacuum (Gabriel, Giebe, *B.* **29**, 2520). Beim Destilliren eines innigen Gemenges aus Acetophenon-o-Carbonsäure (S. 959) und Methylamin (Spl. Bd. I, S. 596) (Ga., Gi.). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 52° bis 55°. {Mit Bromwasser entsteht bei 125—126° schmelzendes} Oxybrommethylphtalmethimidin $\{C_{10}H_{10}O_2NBr_2\}$.

2) ***α,γ-Diketohydrinden-β-Carbonsäure, Indandion(1,3)-Carbonsäure(2)*** $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>CH.CO_2H$ (*S. 1874—1875*). *Aethylester $C_{12}H_{10}O_4 = C_9H_5O_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1874—1875*). *B.* Bei der Einwirkung von Jodjodkalium auf die in heissem Wasser gelöste Natriumverbindung entsteht β,β-Dijod-α,γ-Diketohydrinden (Spl. zu Bd. III, S. 275), das bei weiterer Einwirkung von Jod in Trisdiketohydrinden (Spl. zu Bd. III, S. 326) und eine Verbindung $C_{18}H_{10}O_3$(?) (s. u.) übergeht (Liebermann, Flatow, *B.* **33**, 2434).

Verbindung $C_{18}H_{10}O_3$(?). *B.* Neben Trisdiketohydrinden, durch Eintragen von 6 g Jod in eine Lösung von 10 g Natrium-Diketohydrindencarbonsäureäthylester (s. o.) in 1 L. Wasser und Erwärmen, bis der anfangs gelbe Niederschlag tief dunkelgrau gefärbt erscheint (L., F., *B.* **33**, 2439). — Grüne Nadeln aus Chloroform und Alkohol. Durch eine Spur Natriumäthylat wird die alkoholische Lösung blauviolett gefärbt.

3) ***Indandion(1,3)-Carbonsäure(4)*** s. Formel I. Aethylester des Dioxims, Diketohydrindencarbonsäureäthylesterdioxim $C_{12}H_{12}O_4N_2$ = $C_2H_5.CO_2.C_6H_3<^{C(:N.OH)}_{C(:N.OH)}>CH_2$. *B.* Durch kurzes Aufkochen einer angesäuerten Lösung des Natrium-Diketohydrindendicarbonsäure-diäthylesters und Versetzen der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Hydroxylamin (Ephraim, *B.* **31**, 2087). — Nädelchen aus Alkohol + etwas Wasser. Schmelzp.: 186°.

4) ***Indandion(1,3)-Carbonsäure(5)*** s. Formel II. **2,2-Dichlor-7-Bromderivat** $C_{10}H_3O_4Cl_2Br$ s. Formel III. *B.* Entsteht neben 6-Bromtrimellithsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 2,2-Dichlor-4-Bromindanol(1)-on(3)-Dicarbonsäure(1,6), gelöst in stark verdünnter, heisser Salzsäure oder in Salpetersäure (D: 1,4), mit überschüssiger CrO_3-Lösung (Zincke, Francke, *A.* **293**, 145). — Krusten aus Alkohol von 80%. Schmelzp.: gegen 280° (unter Rothfärbung und Aufbrausen). Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, Salzsäure und Salpetersäure. Mit Soda entsteht 4-Dichloraceto-5-Bromisophtalsäure, mit Chlorkalk 4-Trichloraceto-5-Bromisophtalsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1963).

I. $C_6H_3(CO_2H)<^{CO}_{CO}>CH_2$.

II. $CO_2H.C_6H_3<^{CO}_{CO}>CH_2$.

III. $CO_2H.C_6H_2Br<^{CO}_{CO}>CCl_2$.

2. *Säuren $C_{11}H_8O_4$ (*S. 1875—1876*).

Ueber die Bildung von Dioxynaphtalincarbonsäuren durch Einwirkung von CO_2 auf die Natriumsalze von Dioxynaphtalinen vgl.: v. Heyden Nachf., D.R.P. 55414; *Frdl.* **III**, 504.

1) ****Phtalylpropionsäure*** (*S. 1875*) *besitzt wahrscheinlich die Constitution* $C_6H_4<^{C:C(CH_3).CO_2H}_{CO}>$.

2) ****3,4-Dioxynaphtoësäure(2), β-Hydronaphtochinoncarbonsäure*** (*S. 1875*) $C_6H_4<^{CH(OH).CO}_{CH——C.CO_2H}$ (Möhlau, *B.* **28**, 3100). *B.* Bei 6—8-stdg. Kochen von 13 g salzsaurer 1-Amino-2-Oxy-Naphtoësäure(3) mit einem Gemisch von 600 g Wasser und 36 g Vitriolöl (M., Kriebel, *B.* **28**, 3092) oder mit verdünnter Salzsäure (v. H. Nachf., D.R.P. 77998; *Frdl.* **IV**, 612). Aus Dinatrium-β-Hydronaphtochinon und CO_2 bei 130—150° (Russig, *J. pr.* [2] **62**, 57). — Hellgelbe Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 220,5° (M., K.); 215° (R.) unter CO_2-Abspaltung. Schwer löslich in Toluol und Chloroform, leicht in Aceton, Aether und Alkohol. Färbt sich an der Luft und mit conc. Schwefelsäure grün. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ erst grün, dann roth gefärbt. Reducirt Silberlösung in der Kälte. Bei der Oxydation entsteht Naphtochinon(3,4)-Carbonsäure(2) (S. 1086).

***Methylester** $C_{12}H_{10}O_4$ = $C_{11}H_7O_4.CH_3$ (*S. 1875*). Schmelzp.: 95—96° (M., K.)

Aethylester $C_{13}H_{12}O_4$ = $C_{11}H_7O_4.C_2H_5$. Gelbe Prismen aus Aether. Schmelzp.: 84° bis 84,5° (M., K.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., ausser in Ligroïn.

Diacetylderivat $C_{15}H_{12}O_6$ = $(C_2H_3O_2)_2C_{10}H_5.CO_2H$. Farblose Nadeln aus Essigsäure. Schmilzt bei 206,5—207° (M., K.) unter CO_2-Entwickelung, die schon bei 185° beginnt (R.). Schwer löslich in Aether und Toluol, leicht in Alkohol und Chloroform. $FeCl_3$ färbt gelb.

3) ****3,5-Dioxynaphtoësäure(2)*** $(HO)_2C_{10}H_5.CO_2H$ (*S. 1875*). ***7-Sulfo-3,5-Dioxynaphtoësäure(2), Nigrotinsäure** $C_{11}H_8O_7S$ = $C_{10}H_4(OH)_2^{3,5}(SO_3H)^7(CO_2H)^2$ (*S. 1875*). *B.* {.... (Schmid, ...;} D.R.P. 67000; *Frdl.* **III**, 505). — Verwendung für Azofarbstoffe: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 71202, 75258, 80912, 84546; *Frdl.* **III**, 650, 698; **IV**, 968, 969.

4) ****3,7-Dioxynaphtoësäure(2)*** $(HO)_2C_{10}H_5.CO_2H$ (*S. 1875*). *B.* {.... (Schmid, ...;} D.R.P. 69357; *Frdl.* **III**, 506).

6) ***1,3-Dioxynaphtoësäure(2)*** $C_{10}H_5(OH)_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Esters (s. u.) mit Barytwasser unter Durchleiten von Wasserstoff (Metzner, *A.* **298**, 386). — Gelbliche, leicht zersetzliche Nadeln. Schmelzp.: ca. 145° unter Abspaltung von CO_2. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ blau. Geht schon bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Naphtoresorcin über. — $Ag.C_{11}H_7O_4$. Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{12}O_4$ = $(HO)_2C_{10}H_5.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man lässt eine Lösung von 5 ccm Phenacetylmalonsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 1965) in 15 ccm conc. Schwefelsäure einige Tage stehen und giesst dann in Wasser (M., *A.* **298**, 383). — Gelbliche Nadeln.

Schmelzp.: 83—84°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Petroleumäther, löslich in Ammoniak und Soda. Giebt mit $FeCl_3$ eine blaue, bei weiterem Zusatz braun werdende Färbung. Tauscht beim Erwärmen mit Anilin eine OH-Gruppe gegen den Anilinrest aus.

Bromid des Aethylesters $C_{13}H_{10}O_4Br_2$ oder $C_{13}H_{12}O_4Br_2$. *B.* Aus dem Ester und Brom in Eisessiglösung (M., *A.* **298**, 386). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 159—160°.

1,3-Bisacetoxynaphtoësäure(2)-Aethylester $C_{17}H_{16}O_6 = (CH_3.CO.O)_2C_{10}H_5.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 64° (M., *A.* **298**, 384).

7) ***1,4-Dioxynaphtosäure(2)***, ***α-Hydronaphtochinoncarbonsäure*** $(HO)_2C_{10}H_5.CO_2H$. *B.* Aus Dinatrium-α-Hydronaphtochinon durch CO_2 bei 170° (Russig, *J. pr.* [2] **62**, 34). — Monokline, an der Luft grau werdende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei ca. 186° unter CO_2-Entwickelung. Krystallisirt aus Eisessig mit $1\,C_2H_4O_2$ in monoklinen Säulen oder Tafeln, die bei 105° zerfallen. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in Ligroïn. Conc. Schwefelsäure löst roth und wirkt condensirend. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ erst grün, dann blutroth; aus dieser Lösung fällt Wasser gelbe Flocken, die durch Ammoniak unter Bildung einer gelbrothen Säure, Schmelzp.: 170°, zerlegt werden (α-Naphtochinoncarbonsäure?). Durch Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht Diacetylhydronaphtochinon, durch Einwirkung von Zinntetrachlorid β-Chlor-α-Naphtochinon.

Verbindung $C_{22}H_{10}O_6 = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO.C.CO.C:C(OH)\\ CO.\ddot{C}.CO.\dot{C}:C(OH)\end{matrix}{>}C_6H_4$?. *B.* Nebenproduct der Darstellung der α-Hydronaphtochinoncarbonsäure, besonders bei Verwendung von Mononatrium- oder Monokalium-Hydronaphtochinon. Entsteht ferner aus der Säure selbst durch freiwillige Oxydation an der Luft (R., *J. pr.* [2] **62**, 45). — Gelbe Nadeln aus Anilin. Schmelzp.: über 350°. Sublimirbar.

Diacetylderivat der Verbindung $C_{22}H_{10}O_6$: $C_{26}H_{14}O_8 = C_{22}H_8O_6(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{22}H_{10}O_6$ durch siedendes Acetanhydrid und Natriumacetat (R., *J. pr.* [2] **62**, 46). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: über 300°. Sublimirt bei 260°.

1-Oxy-4-Methoxynaphtoësäure(2) $C_{12}H_{10}O_4 = C_{10}H_5(O.CH_3)^4(OH)^1(CO_2H)^2$. *B.* Aus der Hydronaphtochinoncarbonsäure durch Holzgeist und Salzsäure, neben dem in Soda unlöslichen 1-Oxy-4-Methoxynaphtoësäuremethylester (s. u.) (R., *J. pr.* [2] **62**, 38). — Krystalle aus Alkohol oder Eisessig. Schmilzt bei 178° unter CO_2-Abspaltung und Bildung von Monomethylhydronaphtochinon. $FeCl_3$ färbt grün.

Methylester $C_{13}H_{12}O_4 = C_{10}H_5(O.CH_3)^4(OH)^1(CO_2.CH_3)^2$. *B.* Bei der Esterificirung der Hydronaphtochinoncarbonsäure durch $CH_3.OH + HCl$ (R., *J. pr.* [2] **62**, 39). — Sechsseitige Nadeln aus verdünntem Holzgeist. Schmelzp.: 134°. Conc. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die in Roth übergeht.

1-Oxy-4-Aethoxynaphtoësäure(2) $C_{13}H_{12}O_4 = C_{10}H_5(O.C_2H_5)^4(OH)^1(CO_2H)^2$. *B.* Analog der Methylverbindung (s. o.) (R., *J. pr.* [2] **62**, 40). — Prismen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 170°. Zersetzt sich von 140° unter CO_2-Abspaltung.

Aethylester $C_{15}H_{16}O_4 = C_{10}H_5(O.C_2H_5)^4(OH)^1(CO_2.C_2H_5)^2$. Sechsseitige Säulen aus verdünntem Holzgeist. Schmelzp.: 98°. Bei höherer Temperatur leicht flüchtig (R., *J. pr.* [2] **62**, 41).

1-Oxy-4-Acetoxynaphtoësäure(2) $C_{13}H_{10}O_5 = C_{10}H_5(O.CO.CH_3)^4(OH)^1(CO_2H)^2$. *B.* Durch siedendes Acetylchlorid oder siedenden Eisessig aus der 1,4-Dioxynaphtoësäure(2) (R., *J. pr.* [2] **62**, 36). — Farblose, monokline Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 193° (unter Zersetzung). $FeCl_3$ in Alkohol färbt grünblau.

4-Methoxy-1-Acetoxynaphtoësäure(2) $C_{14}H_{12}O_5 = C_{10}H_5(O.CH_3)^4(O.CO.CH_3)^1(CO_2H)^2$. *B.* Aus 1-Oxy-4-Methoxynaphtoësäure(2) (s. o.) durch siedendes Acetylchlorid (R., *J. pr.* [2] **62**, 39). — Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 172° unter CO_2-Entwickelung.

8) ***1,7-Dioxynaphtoësäure(2)*** $(OH)_2C_{10}H_5.CO_2H$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 4-Sulfo-1,7-Dioxynaphtoësäure (s. u.) mit (50%) H_2SO_4 auf 140° (Friedländer, Zinberg, *B.* **29**, 39; Bayer & Co., D.R.P. 89539; *Frdl.* **IV**, 613). — Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 217° unter Zerfall in CO_2 und 1,7-Dioxynaphtalin. Kaum löslich in Wasser, Benzol, leicht in Alkohol u. s. w. Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Zerfällt mit Wasser bei 160°, wie auch beim Kochen mit Anilin, in CO_2 und 1,7-Dioxynaphtalin. Mit conc. Ammoniak entsteht bei 170—180° 7-Aminonaphtol, bei 200—210° aber 1,7-Naphtylendiamin. — $Ba(C_{11}H_7O_4)_2 + 4\,H_2O$. Nadeln.

4-Sulfo-1,7-Dioxynapthoësäure(2) $C_{11}H_8O_7S = (OH)_2C_{10}H_4(CO_2H).SO_3H$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. 4,7-Disulfo-1-Naphtolcarbonsäure(2) mit 4 Thln. NaOH bei 220—240° (Friedländer, Zinberg, *B.* **29**, 38; Bindschedler, D.R.P. 84653; *Frdl.* **IV**, 615). — Wird

durch $FeCl_3$ in schwachsaurer Lösung grünlichblau gefärbt. Mit verdünnter Schwefelsäure bei 140° entsteht 1,7-Dioxynaphtoësäure(2). Durch Erhitzen mit Natronlauge auf 140—160° entsteht 1,7-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4) (B., D.R.P. 83965; *Frdl.* **IV**, 569). Verwendung für Azofarbstoffe: BINDSCHEDLER, D.R.P. 96930; *C.* **1898** II, 320. — Na. $C_{11}H_7O_7S$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{11}H_8O_7S$. Schwer löslich. Blättchen.

9) ***7,8-Dioxynaphtoësäure(2)*** $(HO)_2C_{10}H_5.CO_2H$. **4,6-Dibromderivat** $C_{11}H_6O_4Br_2 = (HO)_2C_{10}H_3Br_2.CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von heisser $SnCl_2$-Lösung in die Lösung von 1 Thl. 4,6-Dibromnaphtochinon(7,8) Carbonsäure(2) (S. 1087) in 10 Thln. Eisessig (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 135). — Körner aus Alkohol + Salzsäure. Schwer löslich in heissem Eisessig und Aether, fast unlöslich in Benzol. Wird durch HNO_3 zu 4,6-Dibromnaphtochinon(7,8)-Carbonsäure(2) oxydirt. Chlor erzeugt 5,6-Dichlor-4,6-Dibrom-7,8-Diketotetrahydronaphtalincarbonsäure(2) (s. u.). Mit Natronlauge entstehen 4,6-Dibromoxynaphtochinoncarbonsäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1970) und wenig Bromphenyl-β Oxy-α-Brompropiondicarbonsäurelacton.

Diacetylderivat $C_{15}H_{10}O_6Br_2 = C_{11}H_4O_2Br_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus 4,6-Dibrom-7,8-Dioxynaphtoësäure(2) + Acetylchlorid bei 100° (Z., F.). — Schuppen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 239°.

10) ***7,8-Diketotetrahydronaphtalincarbonsäure(2):*** $CO_2H \langle C_6H_3 \rangle CO.CO / CH_2.CH_2$.
5,6-Dichlor-4,6-Dibromderivat $C_{11}H_4O_4Cl_2Br_2 + H_2O = (CO_2H)C_6H_3Br<\begin{matrix}CO—CO\\CHCl.CClBr\end{matrix} + H_2O$. *B.* Beim Sättigen unter Kühlung von 1 Thl. 4,6-Dibromnaphtochinon(7,8)-Carbonsäure(2) (S. 1087) oder 4,6-Dibrom-7,8-Dioxynaphtoësäure(2) (s. o.), suspendirt in Eisessig oder Chloroform, mit Chlor (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 155). Man versetzt das nach 12 Stunden vom Eisessig nahezu befreite Product mit conc. Salzsäure. — Nädelchen aus Eisessig + conc. Salzsäure. Schmilzt gegen 150° unter langsamer Zersetzung. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Wird weder von kochender, conc. Salpetersäure noch von CrO_3 angegriffen. Mit viel verdünnter Natronlauge entsteht 6-Chlor-4-Bromoxynaphtochinoncarbonsäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1970). Mit Soda entsteht 2,3-Dichlor-2,4-Dibrom-1-Oxyhydrindendicarbonsäure(1,6) (Spl. zu Bd. II, S. 1965). Bei vorsichtigem Erhitzen mit 1 Vol.-Gew. Eisessig + 1 Vol.-Gew. Vitriolöl entsteht 6-Chlor-4-Bromoxynaphtochinoncarbonsäure(2).

3. *Säuren $C_{12}H_{10}O_4$ (*S. 1876—1877*).

1) ****Cinnamylidenmalonsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$ (*S. 1876*). *B.* Aus Zimmtaldehyd, Malonsäure und alkoholischem Ammoniak (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2617). — Zur *Darst.* s. THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 252. — Einwirkung von HCN: TH., M., *A.* **306**, 247. Reduction: TH., M., *A.* **306**, 259.

Dimethylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_{12}H_8O_4(CH_3)_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 67°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroleumäther (TH., M., *A.* **306**, 253).

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_4 = C_{12}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 36° (TH., M.).

Halbnitril $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CN).CO_2H$ *s. α-Cyancinnamenylacrylsäure, Hptw. Bd. II, S. 1442.*

S. 1876, Z. 14 v. o. statt: „Nitrophenylbutincarbonsäure" lies: „Nitrophenylbutindicarbonsäure".

5) ***δ-Benzalacetonoxalsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:C(OH).CO_2H$. **Aethylester** $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH:CH.CO.CH:C(OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Zufügen eines äquimolekularen Gemisches von Benzalaceton und Oxalester zu einer gut gekühlten, absolut alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (SCHIFF, GIGLI, *B.* **31**, 1308). — Schwefelgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Vereinigt sich mit Phenylhydrazin zum N-Phenyl-Styrylpyrazolcarbonsäureester. Liefert mit Benzylidenanilin Diphenylcinnamoyloxypyrrolon.

4. *Säuren $C_{13}H_{12}O_4$ (*S. 1877*).

2) ****Phenyldihydroresorcylsäure*** $C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CO_2H).CO\\CH_2 \quad CO\end{matrix}>CH_2$ (*S. 1877*). *B.* Siehe unten den Methylester (VORLÄNDER, *A.* **294**, 274). — Schmilzt gegen 100°, dabei in CO_2 und Phenylhydroresorcin zerfallend.

Methylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CO_2.CH_3).CO \\ CH_2 . C(OH) : \dot{C}H\end{matrix}$. *B.* Aus Benzalaceton, Malonsäuremethylester und Natriummethylat (V.). — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Barytlösung entsteht Acetonylobenzylmalonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1967). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht β-Phenyl-γ-Acetylbuttersäure.

Dimethylderivat $C_{15}H_{16}O_4 = CH_3O.C_{12}H_{10}O.CO_2.CH_3$. *B.* Bei 7-stdg. Kochen von 30 g Phenylhydroresorcylsäuremethylester (s. o.) mit 100 ccm Holzgeist und 10 ccm H_2SO_4 (V.). — Tafeln aus wässerigem Holzgeist. Schmelzp.: 110—111°.

***Aethylester** $C_{15}H_{16}O_4 = C_{12}H_{11}O_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1877*). Schmelzp.: 143° (V.). K = 0,0061 (v. Schilling, V., *A.* **308**, 197).

Diäthylderivat $C_{17}H_{20}O_4 = C_2H_5O.C_{12}H_{10}O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Analog dem Dimethylderivat (s. o.) (V.). Kp_{30}: 250—260° unter Zersetzung.

Anilinderivat $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CO_2H)\text{——}CO \\ CH_2.C(NH.C_6H_5):\dot{C}H\end{matrix}$. *B.* Siehe unten das Anilinderivat des Aethylesters (V., *A.* **294**, 263, 279). Man lässt letzteres 10 Tage mit 10 Thln. alkoholischer Kalilauge von 2% stehen und fällt bei 0° durch verdünnte Schwefelsäure. — Pulver. Schmilzt gegen 190° unter CO_2-Entwickelung. Leicht löslich in kaltem Alkohol. Beim Erwärmen der Lösung erfolgt Spaltung in CO_2 und Phenylhydroresorcin-Anilid.

Anilinderivat des Aethylesters $C_{21}H_{21}O_3N = C_{19}H_{16}NO_3.C_2H_5$. *B.* Bei 9-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Phenyldihydroresorcylsäureäthylester (s. o.) mit 3 Thln. Anilin (V.). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 144—145°. Weder basisch noch sauer. Rauchende Salzsäure spaltet in der Wärme Anilin ab. $FeCl_3$ giebt braune Färbung.

p-Toluidinderivat des Aethylesters $C_{22}H_{23}O_3N =$
$C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CO_2.C_2H_5)\text{——}CO \\ CH_2.C(NH.C_6H_4.CH_3):\dot{C}H\end{matrix}$. *B.* Aus Phenylhydroresorcylsäureäthylester (s. o.) und p-Toluidin (V., *A.* **294**, 278). — Nadeln aus siedendem Alkohol. Schmelzp.: 214°.

Aethyltoluidinderivat des Aethylesters $C_{24}H_{27}O_3N =$
$C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CO_2.C_2H_5)\text{——}CO \\ CH_2.C[N(C_2H_5).C_7H_7]:\dot{C}H\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des Aethylester-p-Toluidinderivats (s. o.) mit Natriumalkoholat und Jodäthyl (V.). — Schmelzp.: 70°.

p-Phenetidinderivat des Aethylesters $C_{23}H_{25}O_4N =$
$C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CO_2.C_2H_5)\text{——}CO \\ CH_2.C(NH.C_6H_4.O.C_2H_5):\dot{C}H\end{matrix}$. *B.* Aus Phenylhydroresorcylsäureäthylester (s. o.) in alkoholischer Lösung und p-Aminophenoläthyläther (V., *A.* **294**, 279). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 168°.

Semicarbazon des Aethylesters $C_{16}H_{19}O_4N_3 =$
$C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CO_2.C_2H_5)\text{——}CO \\ CH_2.C(:N_2H.CO.NH_2).\dot{C}H_2\end{matrix}$. *B.* Aus Phenylhydroresorcylsäureäthylester (s. o.) und Semicarbazid in essigsaurer Lösung (V., *A.* **294**, 281). — Blätter. Schmilzt bei 208° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Essigester.

***Phenyldihydroresorcylsäurenitril** $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CN)\text{——}CO \\ CH_2.C(OH):\dot{C}H\end{matrix}$ (*S. 1877*). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 1,5-stdg. Kochen von 74 g Benzalaceton mit 11,1 g Natrium und 60 g Cyanessigsäureäthylester (V., *A.* **294**, 283). — Schmelzp.: 180° unter Zersetzung. Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform. K = 0,019 (v. Schilling, Vorländer, *A.* **308**, 198). Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure in CO_2, NH_3 und Phenylhydroresorcin. Beim Erhitzen mit HCl, gelöst in Holzgeist, entsteht Phenylhydroresorcinmethyläther.

Methyläther des Nitrils $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CN)\text{——}CO \\ CH_2.C(O.CH_3):\dot{C}H\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Mischung von 60 g gepulvertem Phenyldihydroresorcylsäurenitril (s. o.) und 350 ccm Holzgeist mit 35 ccm conc. Salzsäure und 1-stdg. Erhitzen auf 100° (V., *A.* **294**, 285). — Blättchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 173°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ammoniak. Wird durch Kochen mit Soda verseift.

Anilinderivat des Nitrils $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CN)\text{——}CO \\ CH_2.C(NH.C_6H_5):\dot{C}H\end{matrix}$. *B.* Aus

dem Nitril (S. 1084) und Anilin (V.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 230°. Kaum löslich in Wasser, Aether und Benzol.

Dioxim des Nitrils $C_{13}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CN)\text{---}C:N.OH\\CH_2.C(:N.OH).CH_2\end{matrix}$. Tafeln aus Alkohol. Schmilzt bei 182° unter Zersetzung (V.). Kaum löslich in Wasser, Aether und Benzol, unlöslich in Natronlauge.

o-Chlorphenylhydroresorcylsäureäthylester $C_{15}H_{15}O_4Cl$ = $C_6H_4Cl.CH<\begin{matrix}CH(CO_2.C_2H_5).CO\\CH_2\quad C(OH)\end{matrix}>CH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch 2—3-stdg. Kochen von o-Chlorbenzalaceton mit Natriummalonsäureester (VORLÄNDER, *A.* **294**, 292). — Schmelzp.: 142°.

Nitrophenylhydroresorcylsäureäthylester $C_{15}H_{15}O_6N = NO_2.C_6H_4.C_6H_6O_2.CO_2.C_2H_5$. a) ***m-Nitroderivat.*** *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 5 Minuten langem Erhitzen auf 100° von 8,5 g Malonsäureäthylester mit der Lösung von 1,1 g Natrium in absolutem Alkohol und 10 g m-Nitrobenzalaceton (V., *A.* **294**, 293). — Krystalle. Schmelzp.: 163°.

b) ***p-Nitroderivat.*** *B.* Analog dem m-Nitroderivat (V.). — Prismen. Krystallisirt aus wässerigem Alkohol mit 1 Mol. $C_2H_5.OH$. Schmilzt, langsam erhitzt, gegen 140°. Löslich in Soda.

4a. Säuren $C_{14}H_{14}O_4$.

1) ***γγ-Diaceto-β-Phenylcrotonsäure*** $(CH_3.CO)_2CH.C(C_6H_5):CH.CO_2H$. **Aethylester** $C_{16}H_{18}O_4 = C_{14}H_{13}O_4.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) und Phenylpropiolsäureäthylester (S. 862) mit 0,5 g Natriummethylat auf dem Wasserbade (neben γ-Phenyl-α'-methyl-β'-aceto-α-pyron, s. u.) (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 415). — Gelbes, stark lichtbrechendes Oel. Kp_{10}: 193—195°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ tief roth.

Anhydrid, γ-Phenyl-α'-methyl-β'-aceto-α-pyron $C_{14}H_{12}O_3$ = $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup CH\text{———}CO\\ \diagdown C(CO.CH_3):C.CH_3\end{matrix}>O$. *B.* Durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetylaceton und Phenylpropiolsäureäthylester mit 0,5 g Natriumäthylat (neben Diacetophenylcrotonsäure, s. o.) (R., *Soc.* **75**, 415). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

2) ***Methylphenyldihydroresorcylsäure*** $C_6H_5.CH<\begin{matrix}C(CH_3)(CO_2H).CO\\CH_2\quad CO\quad CH_2\end{matrix}$. **Nitril** $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH<\begin{matrix}C(CH_3)(CN).CO\\CH_2.C(OH):CH\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 15 g seines Methyläthers (s. u.) mit 75 g Soda und 60 g Wasser (VORLÄNDER, *A.* **294**, 287). — Schmelzpunkt: 174°. Giebt mit Methylalkohol und H_2SO_4 den Methyläther (s. u.). K = 0,020 (v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 198).

Methyläther des Nitrils $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3O.C_{13}H_{12}O.CN$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 20 g Phenyldihydroresorcylsäurenitril-Methyläther (S. 1084) mit 3 g Natrium, gelöst in $CH_3.OH$ und 40 g CH_3J (V.). — Krystalle aus Holzgeist. Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Ligroïn und kaltem Wasser, unlöslich in Natronlauge.

Hydroxylaminderivat des Nitrils $C_{14}H_{17}O_3N_3$. *B.* Aus dem Nitril (s. o.) und 3 Mol.-Gew. NH_3O (V.). — Schmilzt bei 155° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in Wasser und kochendem Alkohol.

4b. Säuren $C_{15}H_{16}O_4$.

1) ***α-Isopropyliden-α'-Methobenzyliden-Bernsteinsäure*** $\begin{matrix}(C_6H_5)(CH_3)C:C.CO_2H\\(CH_3)_2C:C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Aus γ-Methyl-γ-phenylisoitaconsäureäthylester (S. 1078) und Aceton in Gegenwart von Natriumalkoholat (STOBBE, *B.* **30**, 97). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 223° unter Zersetzung.

2) ***Dimethyl-Phenylhydroresorcylsäure*** $C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CO_2H).CO\\CH(CH_3).CO\end{matrix}>CH.CH_3$. *B.* Siehe unten den Methylester (VORLÄNDER, HOBOHM, *A.* **294**, 297; *B.* **30**, 2265). — Krystalle. Schmilzt bei 124° unter Abspaltung von CO_2. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, $CHCl_3$ und Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung dunkelbraun, auf Zusatz von Wasser blauviolett.

Methylester $C_{16}H_{18}O_4 = C_{15}H_{15}O_4.CH_3$. *B.* Aus Natriummalonsäureester und Benzaldiäthylketon (Spl. zu Bd. III, S. 167) in methylalkoholischer Lösung (V.). — Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 185°.

3) ***Benzylidenbiscrotonsäure*** $C_6H_5.CH[C(CO_2H):CH.CH_3]_2$. Benzylidenbisaminocrotonsäurenitril $C_{15}H_{16}N_4 = C_6H_5.CH[C(CN):C(NH_2)CH_3]_2$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 2020.*

4c. Diäthyl-Phenylhydroresorcylsäure $C_{17}H_{20}O_4 = C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H).CO}{CH(C_2H_5).CO}>CH.C_2H_5$. Methylester $C_{18}H_{22}O_4 = C_{17}H_{19}O_4.CH_3$. *B.* Aus Benzaldipropylketon (Spl. zu Bd. III, S. 167) und Natriummalonsäuremethylester beim 7-stdg. Erhitzen mit Alkohol im Wasserbade (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2265). — Prismen aus wasserhaltigem Methylalkohol. Schmelzp.: 139°. Einbasische Säure. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung bräunlich.

5. *Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$ (*S. 1877—1878*). Ueber die Zusammensetzung vgl. HERZIG, SCHIFF, *M.* **18**, 718. *Darst.* Man trägt 1 kg Harz allmählich in eine Lösung von 500 g $NaHCO_3$ ein, welche durch Einleiten von Dampf erhitzt wird, schmilzt den Rückstand zweimal mit Wasser um, extrahirt den gepulverten Rückstand dreimal durch Schütteln mit 1½ L. Aether, löst den Aetherrückstand in 1 kg heissem Benzol, filtrirt, fällt mit 5 L. Petroleumäther, filtrirt wieder, dunstet die Lösung ein, löst den Rückstand in Alkohol und versetzt mit alkoholischer Kalilauge. Innerhalb 24 Stunden scheidet sich das Kaliumsalz (60 g) ab (HERZIG, SCHIFF, *M.* **18**, 714). — Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 86° (DÖBNER, LÜCKER, *C.* **1897** I, 167); 83—85° (H., SCH., *B.* **30**, 379). Enthält zwei Methoxylgruppen (H., SCH.). Unlöslich in Soda (D., L.). Wird durch HCl oder besser durch HJ in Norguajakharzsäure (s. u.) übergeführt (H., SCH.). Bei der trockenen Destillation entstehen Guajakol (S. 546), Pyroguajacin (s. u.) und 2-Methylbuten(2)-al (Spl. Bd. I, S. 482) (D., L.).

Norguajakharzsäure $C_{18}H_{22}O_4$. *B.* Aus Guajakharzsäure durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (H., SCH., *M.* **18**, 720). — Weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 185°.

Diäthylguajakharzsäure $C_{24}H_{34}O_4 = C_{18}H_{18}(O.CH_3)_2(O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Aethylirung von Guajakharzsäure (H., SCH., *M.* **19**, 104). — Weisse, flache Nadeln oder Blättchen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 100—102°. Im Vacuum unzersetzt flüchtig. Giebt mit Jodwasserstoff Norguajakharzsäure (s. o.).

Diacetylguajakharzsäure $C_{24}H_{30}O_6 = C_{18}H_{18}(O.CH_3)_2(O.CO.CH_3)_2$. (Die Molekulargrösse ist kryoskopisch in Phenol bestimmt.) *B.* Beim Acetyliren von Guajakharzsäure (H., SCH., *B.* **30**, 379; *M.* **18**, 716). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 108—110°. Geruchlos.

Tetraacetylnorguajakharzsäure $C_{26}H_{30}O_8 = C_{18}H_{18}(O.C_2H_3O)_4$. *B.* Aus der Norguajakharzsäure (s. o.), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., SCH., *M.* **18**, 721). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 100—102°.

Dibenzoylguajakharzsäure $C_{34}H_{34}O_6 = C_{20}H_{24}O_4(CO.C_6H_5)_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 132—135° (H., SCH., *M.* **18**, 718).

*Pyroguajacin $C_{19}H_{22}O_3$ (*S. 1878*). *B.* Bei der trockenen Destillation von Guajakonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1974 u. Spl. dazu) (DÖBNER, LÜCKER, *C.* **1897** I, 167). — Schmelzpunkt: 181°. Enthält Methoxyl (HERZIG, SCHIFF, *B.* **30**, 379).

H. *Säuren $C_nH_{2n-16}O_4$ (*S. 1878—1882*).

I. *Säuren $C_{11}H_6O_4$ (*S. 1878*).

1) ***Naphtochinon(3,4)-Carbonsäure(2):*** *B.* Beim Eintragen unter Umrühren, während 1 Stunde von 10 g 3,4-Dioxynaphtoësäure(2) (S. 1081) in 10 ccm Salpetersäure (D: 1,2) (MÖHLAU, KRIEBEL, *B.* **28**, 3095). — Orangerothe, monokline Prismen aus Eisessig. Zersetzt sich bei 154°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht in Aceton und heissem Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Wird durch salzsaures Phenylhydrazin + Eisessig in 3,4-Dioxynaphtoësäure(2) zurückverwandelt.

O

O

CO_2H

*Methylester $C_{12}H_8O_4 = C_{11}H_5O_4.CH_3$ (*S. 1878, Z. 20 v. u.*). *B.* Beim Eintragen von 3,7 g 3,4-Dioxynaphtoësäure(2)-Methylester (S. 1081) in 3,7 ccm Salpetersäure (D: 1,2) (M., K.). — Orangerothe Nadeln aus siedendem Holzgeist. Schmelzp.: 139—140° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2) ***Naphtochinon(5,6 oder 5,8)-Carbonsäure(1).*** Dichlorderivat s. Hptw. Bd. II, S. 1878, Z. 17 v. u.

3) ***Naphtochinon(7,8)-Carbonsäure(2):***

4,6-Dibromderivat $C_{11}H_4O_4Br_2 = C_{10}H_3Br_2O_2(CO_2H)$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von 500 ccm, auf 0° abgekühlter Salpetersäure (D: 1,2) in 2 g 5-Bromprotocatechusäure (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 132). Man versetzt das Product nach kurzer Zeit mit 20 ccm Eiswasser. — Krystallisirt aus Eisessig mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in dunkelrothen Nadeln. Schmelzp.: 253—254°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Aether und Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Verliert bei 135° den Krystall-Eisessig. Mit Natronlauge entsteht 4,6-Dibrom-7-Oxynaphtochinon(5,8)-Carbonsäure(2) (Spl. zu Bd. II, S. 1970) und das Lacton der 4-α-Brom-β-oxypropion-5-Bromisophtalsäure. Bei der Reduction mit $SnCl_2$ + Eisessig entsteht 4,6-Dibrom-7,8-Dioxynaphtoësäure(2) (S. 1083). Mit o-Phenylendiamin und Eisessig entsteht Dibromnaphtophenazincarbonsäure. Chlor erzeugt Dichlordibrom-7,8-Diketotetrahydronaphtalincarbonsäure(2) (S. 1083).

O
CO_2H O

2. * Säuren $C_{12}H_8O_4$ (*S. 1878—1881*).

2) * ***Naphtalindicarbonsäure(1,8), Naphtalsäure*** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ (*S. 1879—1880*). *Darst.* {.... Man .... löst das gefällte Anhydrid in 400 ccm} *Sodalösung von 10%* (ANSELM; vgl. {GRÄBE, GFELLER, ...} *A.* **276**, 6).

S. 1879, Z. 23—25 v. o. streiche den Passus: „Nach Jaubert .... auf 130°".

* **Anhydrid** $C_{12}H_6O_3$ (*S. 1879*). *B.* Beim Schütteln einer Lösung von naphtalsaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 483). Man reinigt das Anhydrid durch Erwärmen mit Eisessig und $Na_2Cr_2O_7$ (GRÄBE, GFELLER).

S. 1879, Z. 6 v. u. hinter „Jaubert" schalte ein: „G. ***25*** *I, 248".*

4(?)-Nitronaphtalsäureanhydrid $C_{12}H_5O_5N = NO_2.C_{10}H_5(CO)_2O$. *B.* Durch Nitriren des Naphtalsäureanhydrides (s. o.) in H_2SO_4 mit Salpetersäure (D: 1,52) (ANSELM, ZUCKMAYER, *B.* **32**, 3284). — Blättchen von schwach brauner Farbe. Schmelzp.: 249°. Löslich in conc. Schwefelsäure. In Ammoniak löslich, liefert damit beim Kochen das Imid.

Dinitronaphtalsäureanhydrid $C_{12}H_4O_7N_2 = (NO_2)_2C_{10}H_4(CO)_2O$. *B.* Aus dem Naphtalsäureanhydrid (s. o.) durch 2 Mol.-Gew. HNO_3 in H_2SO_4 unter schliesslichem Erwärmen auf 60° (A., Z., *B.* **32**, 3285). — Gelblich braune Nadeln aus Toluol. Schmelzpunkt: 214°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

4(?)-Aminonaphtalsäureanhydrid $C_{12}H_7O_3N = NH_2.C_{10}H_5(CO)_2O$. *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (s. o.) durch Fe und HCl (A., Z., *B.* **32**, 3286). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: oberhalb 300°. Löslich in Salzsäure und conc. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, in den meisten Mitteln sehr wenig löslich.

Acetylderivat $C_{14}H_9O_4N = CH_3.CO.NH.C_{10}H_5.C_2O_3$. Gelblichweisse Nädelchen aus Eisessig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (A., Z., *B.* **32**, 3286).

Naphtalmonosulfonsäure(4?) $C_{12}H_8O_7S = C_{10}H_5(CO_2H)_2.SO_3H$. *B.* Aus dem Naphtalsäureanhydrid (s. o.) durch rauchende Schwefelsäure von 25% SO_3 bei 90—95°; Abscheidung der Säure durch Abgiessen auf Eis (A., Z., *B.* **32**, 3283). — Prismen aus Wasser. Schmilzt bei 198°, unter Uebergang in das Anhydrid. Zerfliesst an feuchter Luft. Ist in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer löslich und geht beim Erhitzen damit in das Anhydrid über. — Die Salze sind farblos und ausser dem Pb-Salz in Wasser löslich. Das Natrium- und Kalium-Salz enthalten $1^1/_2\,H_2O$, das Calcium- und Baryum-Salz $1\,H_2O$.

Nitronaphtalsulfonsäure $C_{12}H_7O_9NS = (CO_2H)_2C_{10}H_4(NO_2)(SO_3H)$. *B.* Aus der Sulfonsäure (s. o.) durch Salpetersäure (D: 1,52) in H_2SO_4 (A., Z., *B.* **32**, 3287). — $Ca_3(C_{12}H_4O_9NS)_2$. Gelbe Krystalle aus Wasser.

9) ***Naphtalindicarbonsäure(1,5)*** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Siehe das Nitril (S. 1088) (MORO, *G.* **26** I, 92). Man kocht 50 g des Nitrils 3 Tage mit 200 g Kalilauge, 1 L. Alkohol und 150 g Wasser. — Schmilzt nicht bei 280°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Bei der Destillation des Ammoniumsalzes entstehen das Nitril $C_{12}H_6N_2$ und eine Säure $C_{22}H_{15}O_4N$ (?). — $(NH_4)_2C_{12}H_6O_4$. Prismen. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 3^1/_2H_2O$. Prismen. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{12}H_6O_4(CH_3)_2$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 114° bis 115° (M.).

Diäthylester $C_{16}H_{16}O_4 = C_{12}H_6O_4(C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 123—124° (M.).

Diphenylester $C_{24}H_{16}O_4 = C_{12}H_6O_4(C_6H_5)_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 198° bis 199° (M.).

Chlorid $C_{12}H_6O_2Cl_2$. Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 155—156° (M.). Leicht löslich in Chloroform.

Amid $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_6(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und NH_3 (M.). — Amorph. Unlöslich.

Nitril $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$. *B.* Aus 1,5-Naphtylendiamin durch Austausch von NH_2 gegen CN (M., *G.*, **26** I, 91). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 266—267° (corr.). Sublimirbar.

Dinitronaphtalindicarbonsäure(1,5) $C_{12}H_6O_8N_2 = C_{10}H_4(NO_2)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen der Naphtalindicarbonsäure in kochende, rauchende Salpetersäure (MORO, *G.* **26** I, 107). — Krystallinisch. — Ca.Ā + $4^1/_2H_2O$. Dunkelgelbe Prismen.

Dimethylester $C_{14}H_{10}O_8N_2 = C_{12}H_4N_2O_8(CH_3)_2$. Braune Prismen aus Holzgeist. Schmelzp.: 210—215° unter Zersetzung (M.).

Diäthylester $C_{16}H_{14}O_8N_2 = C_{12}H_4N_2O_8(C_2H_5)_2$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 160° unter Zersetzung (M.).

Eine isomere Dinitronaphtalindicarbonsäure entsteht beim Kochen des Naphtalindicarbonsäureamids (s. o.) mit rauchender Salpetersäure (M., *G.* **26** I, 110). Ihr Diäthylester schmilzt bei 253—254° unter Zersetzung (M.).

Trinitronaphtalindicarbonsäure(1,5) $C_{12}H_5O_{10}N_3 = C_{10}H_3(NO_2)_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Naphtalindicarbonsäure mit 15 g rauchender Salpetersäure und 23 g kryst. Pyroschwefelsäure (M., *G.* **26** I, 105). — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Krystallisirt schwer. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Ba.Ā + $2^1/_2H_2O$. Nadeln.

Diäthylester $C_{16}H_{13}O_{10}N_3 = C_{12}H_3N_3O_{10}(C_2H_5)_2$. Warzen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 152—153° (M.).

x-Sulfonaphtalindicarbonsäure(1,5) $C_{12}H_8O_7S = SO_3H.C_{10}H_5(CO_2H)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen im Rohre auf 190° von 5 g Naphtalindicarbonsäure mit 12,5 g kryst. Pyroschwefelsäure (M., *G.* **26** I, 114). — Zerfliessliche Krystallmasse. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 275°. — $Ba.C_{12}H_6O_7S + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser.

10) ***2-Oxynaphtylglyoxylsäure(1)*** $(OH)^2C_{10}H_6(CO.CO_2H)^1$. **Methyläthersäure** $C_{13}H_{10}O_4 + xH_2O = CH_3O.C_{10}H_6.CO.CO_2H + xH_2O$. *B.* Der Aethylester entsteht aus β-Naphtolmethyläther, gelöst in CS_2, Chloräthanalsäureester und $AlCl_3$ (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 309). — Gelbe Körner. Schmelzp.: 151°. Beim Kochen mit Anilin entsteht ein Derivat des 2-Oxynaphtaldehyds(1).

Aethylester der Methyläthersäure $C_{15}H_{14}O_4 = C_{13}H_9O_4.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 75° (R.). Kp_{10}: 235—237°. — Pikrat $C_{15}H_{14}O_4.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzpunkt: 146° unter Zersetzung.

11) ***4-Oxynaphtylglyoxylsäure(1)*** $(OH)^4C_{10}H_6(CO.CO_2H)^1$. **Methyläthersäure** $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3O.C_{10}H_6.CO.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus α-Naphtolmethyläther, gelöst in CS_2, mit Chloräthanalsäureester $CClO.CO_2.C_2H_5$ und $AlCl_3$ (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 305). — Gelbe Körner. Schmelzp.: 164—165° (unter Zersetzung). Beim Kochen mit Anilin entsteht $CH_3O.C_{10}H_6.CH:N.C_6H_5$.

Methylester der Methyläthersäure $C_{14}H_{12}O_4 = C_{13}H_9O_4.CH_3$. Schmelzp.: 87° (R.).

Aethylester der Methyläthersäure $C_{15}H_{14}O_4 = C_{13}H_9O_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 70°. Kp_{10}: 239—242° (R.). — Pikrat $C_{15}H_{14}O_4.C_6H_3O_7N_3$. Helle Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 82° (R.).

Aethyläthersäure $C_{14}H_{12}O_4 = C_2H_5.O.C_{10}H_6.CO.CO_2H$. *B.* Durch Verseifen ihres Aethylesters (s. u.) mit Natronlauge (R., *Bl.* [3] **17**, 811). — Schmelzp.: 160°.

Aethylester der Aethyläthersäure $C_{16}H_{16}O_4 = C_2H_5.O.C_{10}H_6.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Chloräthanalsäureester auf α-Naphtoläthyläther in Gegenwart von $AlCl_3$ (R., *Bl.* [3] **17**, 811). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 83°. Kp_{10}: 240—245°.

12) ***1-Methylal-2-Oxynaphtoësäure(3), 2-Oxynaphtaldehyd(1)-Carbonsäure(3)*** $C_{10}H_5(OH)^2(CHO)^1(CO_2H)^3$. *B.* Aus der 2-Oxynaphtoësäure(3) durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge (GEIGY & Co., D.R.P. 98466; *C.* **1898** II, 836). — Die freie Säure bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 170°. — Das Baryumsalz fällt als kanariengelber Niederschlag aus.

13) ***Naphtochinon(1,4)-Essigsäure(2)*** $C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH\\ \ddot{}\\ CO.C.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. **3-Bromnaphtochinonessigsäureäthylamid** $C_{14}H_{12}O_3NBr = C_6H_4<\begin{matrix}CO.CBr\\ \ddot{}\\ CO.C.CH_2.CO.NH.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Brom-α-Naphtochinonmalonester und Aethylamin in Alkohol (neben Aethyl-α-Naphtindolinonchinoncarbonsäureäthylester) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 920; **33**, 569). — Rothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 131°. Unlöslich in Alkalien.

3-Bromnaphtochinonessigsäurebenzylamid $C_{19}H_{14}O_3NBr = C_{10}H_4O_2Br.CH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Neben Benzyl-oxy-α-Naphtindolchinoncarbonsäureäthylester, aus Brom-α-Naphtochinonmalonester und Benzylamin (L., *B.* **33**, 570 Anm.). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 100—101°.

Anhydrid der 3-Aethylaminonaphtochinonessigsäure, N-Aethyl-Oxynaphtindolchinon $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.N(C_2H_5)\\CO.C.CH=\end{matrix}>C.OH$. *B.* Durch Kochen des Aethyl-α-Naphtindolinonchinoncarbonsäureäthylesters mit Natronlauge, bis die blaue Lösung beim Ansäuern einen blauen Niederschlag giebt (L., *B.* **33**, 569). — Dem Indigo ähnliche, blaue Masse. Sehr wenig löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure blau-violett, dann röthlich-violett. In Alkalien mit blauer Farbe leicht löslich.

N-Benzyl-Oxynaphtindolchinon $C_{19}H_{13}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.N(CH_2.C_6H_5)\\CO.C.CH=\end{matrix}>C.OH$. *B.* Durch Erwärmen seines Carbonsäureäthylesters mit Natronlauge (L., *B.* **33**, 570). — Blauer, indigoähnlicher Niederschlag.

3. *Säuren $C_{13}H_{10}O_4$ (*S. 1881*).

2) ***Indonylacetessigsäure*** $C_6H_4:C_3HO.CH(CO.CH_3).CO_2H$. **Bromindonylacetessigester** $C_{15}H_{13}O_4Br = C_6H_4:C_3BrO.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus α,β-Dibromindon und Acetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (Liebermann, *B.* **31**, 2083). — Gelbe Krystallaggregate aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 80—82°. Die alkalischen Lösungen sind schön purpurroth.

4. *Säuren $C_{14}H_{12}O_4$ (*S. 1881*).

1) ****4′,7-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(2)*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.OH$ (*S. 1881*). ***Anhydrid, p-Oxyphenylphtalid** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH.C_6H_4.OH\\CO\end{matrix}>O$ (*S. 1881*). *B.* Aus p-Phenolphtaloylsäure (Hptw. Bd. II, S. 1887) durch Reduction mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung (H. Meyer, *M.* **20**, 362). — Schmelzp.: 157—160°. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge 4′-Oxydiphenylmethan-Carbonsäure(2) (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* **31**, 2792).

***Methyläthersäureanhydrid, p-Methoxyphenylphtalid** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH.C_6H_4.O\,CH_3\\CO\end{matrix}>O$ (*S. 1881*). *B.* Aus p-Oxyphenylphtalid (s. o.), CH_3J und KOH in Methylalkohol (B., Y. de Sch., *B.* **31**, 2791).

Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CH.C_6H_4.OH\\CO.N.C_6H_4.OH\end{matrix}>$ *s. Reductionsproduct $C_{20}H_{15}O_3N$ des Phenolphtaleïnoxims, Hptw. Bd. II, S. 1986, Z. 5 v. o. und Spl. dazu.*

Nitrosooxyphenylphtalid $C_{14}H_9O_4N = C_6H_4<\begin{matrix}CH.C_6H_3(NO).OH\\CO\end{matrix}>O$. *B.* Aus dem Nitrosodimethylanilinphtalid bei der Destillation (ca. 1 Stunde) mit conc. Natronlauge unter Verflüchtigung von Dimethylamin (Limpricht, *A.* **300**, 236). — Monokline, gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 153°. Löslich in Barytwasser zu dem Baryumsalz $Ba(C_{14}H_{10}O_5N)_2$ (rothe Krystalle).

3,5-Dinitro-4-Oxyphenylphtalid $C_{14}H_8O_7N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH.C_6H_2(NO_2)_2.OH\\CO\end{matrix}>O$. *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,50) auf in wenig Eisessig gelöstes p-Oxyphenylphtalid (s. o.) (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* **31**, 2801). — Gelbe, mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 187°. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol.

Aminooxyphenylphtalid $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CH.C_6H_3(NH_2).OH\\CO\end{matrix}>O$. *B.* Durch Reduction von Nitro-p-Oxyphenylphtalid (Hptw. Bd. II, S. 1881) mit Zinn und Salzsäure (B., Y. de Sch., *B.* **31**, 2801). — Gelbliche Prismen oder körnige Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 229—230°. Ziemlich leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol.

2) ***4,4′-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(7), Bis-p-oxyphenyl-Essigsäure*** $(HO.C_6H_4)_2CH.CO_2H$. **Dimethyläthersäure** $C_{16}H_{16}O_4 = (CH_3O.C_6H_4)_2CH.CO_2H$. *B.*

Durch Erhitzen von a-Bis-p-methoxyphenyl-Dichloräthylen mit Natriumalkoholatlösung (Fritsch, Feldmann, *A.* **306**, 83). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 110°. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Ziemlich löslich in Wasser. — Methylester. Tafeln. Schmelzp.: 66—67°.

Diäthyläthersäure $C_{18}H_{20}O_4 = (C_2H_5.O.C_6H_4)_2CH.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von a-Bis-p-äthoxyphenyl-Dichloräthylen mit Natriumalkoholatlösung (neben Diäthoxytolan) (Fr., F., *A.* **306**, 84). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 114°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — Der Methylester schmilzt bei 68°, der Aethylester bei 47°.

3) ***2,4-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(7)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).C_6H_3(OH)_2$. **Anhydrid, Phenylresorcylessigsäurelacton** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5.CH\cdot\langle C_6H_3\rangle\cdot OH$ (CH—CO—O—ring). *B.* Durch Erwärmen von Mandelsäure mit Resorcin und 73%iger Schwefelsäure, neben einem isomeren Lacton (s. u. sub Nr. 5) (Simonis, *B.* **31**, 2826). — Trikline Krystalle vom Habitus rhombischer Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol. Lösung in conc. Schwefelsäure roth.

Phenylbromresorcylessigsäurelacton $C_{14}H_9O_3Br = C_6H_5.CH.C_6H_2Br.OH$ (CH, C_6H_2 verbunden durch CO.O). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in Benzol gelöstes Phenylresorcylessigsäurelacton (s. o.) (Simonis, *B.* **31**, 2828). — Schmelzp.: 145°.

Phenylbromresorcylbromessigsäurelacton $C_{14}H_8O_3Br_2 = C_6H_5.C(Br).C_6H_2Br.OH$ (verbunden durch CO—O). *B.* Durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf in schwach erwärmtem Benzol gelöstes Phenylresorcylessigsäurelacton (s. o.) (S., *B.* **31**, 2828). — Wird von Wasser, Alkoholen u. s. w. leicht zersetzt.

4) ***2,5-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(7)*** $\langle C_6H_5\rangle\cdot CH(CO_2H)\cdot\langle C_6H_3(OH)_2\rangle$ (OH oben und unten).

Anhydrid, Phenylhydrochinylessigsäurelacton $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5.CH.C_6H_3.OH$ (verbunden durch CO.O). *B.* Aus 5 g Mandelsäure (S. 922—923), 7 g Hydrochinon (S. 571) und 20 g 73%iger Schwefelsäure (Bistrzycki, Flatau, *B.* **30**, 130). — Krystallaggregate aus Benzol. Schmelzpunkt: 153—154°. Leicht löslich ausser in Benzol.

5) ***2,6-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(7)*** $\langle C_6H_5\rangle\cdot CH(CO_2H)\cdot\langle C_6H_3(OH)_2\rangle$ (OH oben und unten).

Anhydrid, Iso-Phenylresorcylessigsäurelacton $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5.CH.C_6H_3.OH$ (verbunden durch CO.O). *B.* Durch Erwärmen von Mandelsäure (S. 922—923) mit Resorcin (S. 564) und 73%iger Schwefelsäure, neben Phenylresorcylessigsäurelacton (s. o.) (Simonis, *B.* **31**, 2826). — Rhombische Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol. Lösung in conc. Schwefelsäure roth.

Iso-Phenylbromresorcylessigsäurelacton $C_{14}H_9O_3Br = C_6H_5.CH.C_6H_2Br.OH$ (verbunden durch CO.O). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in Benzol gelöstes Iso-Phenylresorcylessigsäurelacton (s. o.) (Simonis, *B.* **31**, 2828). — Schmelzp.: 142°.

6) ***2,7-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(7)*** $\langle C_6H_5\rangle C(OH)(CO_2H)\cdot\langle C_6H_4\rangle\cdot OH$.

7-Aethyläthersäure, o-Oxydiphenyläthoxyessigsäure $C_{16}H_{16}O_4 = OH.C_6H_4.C(O.C_2H_5)(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht bei längerem Kochen von o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton (S. 995) mit Alkohol (Bistrzycki, Flatau, *B.* **30**, 128). — Mikroskopische Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 131° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Anhydrid, o-Oxydiphenyläthoxyessigsäurelacton $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.C(O.C_2H_5).C_6H_4.$ (verbunden durch CO——O)

Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 85—86° (B., FL.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und heissen, verdünntem Alkohol, ziemlich schwer in Ligroïn.

5. *Säuren $C_{15}H_{14}O_4$ (*S. 1881—1882*).

2) * ***2-Methyl-4,7-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(2')***: [Strukturformel: $C_6H_4(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(CH_3)OH$] (*S. 1882*).
*Anhydrid, m-Kresylphtalid $C_{15}H_{12}O_3$ (*S. 1882*). Constitution: $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH.C_6H_3(CH_3)^2(OH)^4}\rangle O$ (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2792). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge 4'-Oxy-2'-Methyl-Diphenylmethancarbonsäure(2) (S. 997).

S. 1882, Z. 18 v. o. statt: „Phtalaldehyd" lies: „Phtalaldehydsäure".

7) ***4(?)-Methyl-2(?),7-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(7)*** $C_6H_5.C(OH)(CO_2H).C_6H_3(OH)(CH_3)$. **Anhydrid der 7-Aethyläthersäure** $C_{17}H_{16}O_3$ = $C_6H_5.C(O.C_2H_5).C_6H_3.CH_3$ / CO———O. *B.* Durch Kochen von Phenyl-m-Kresylbromessigsäurelacton (S. 997) mit 93%igem Alkohol (CRAMER, *B.* **31**, 2821). — Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 91—93°.

8) ***3-Methyl-6,7-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(7)*** $C_6H_5.C(OH)(CO_2H).C_6H_3(OH).CH_3$. **7-Aethyläthersäure, Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäure** $C_{17}H_{18}O_4$ = $C_6H_5.C(O.C_2H_5)(CO_2H).C_6H_3(OH).CH_3$. *B.* Durch Kochen des Anhydrids (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (CRAMER, *B.* **31**, 2820). — Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzpunkt: 131—134°.

Anhydrid der 7-Aethyläthersäure $C_{17}H_{16}O_3$ = $C_6H_5.C(O.C_2H_5).C_6H_3.CH_3$ / CO — O. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von Phenyl-p-Kresylbromessigsäurelacton (S. 996) mit 60%igem Alkohol (CR., *B.* **31**, 2819). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 122°.

Amid der 7-Aethyläthersäure, Phenyl-p-Kresyl-Aethoxyessigsäureamid $C_{17}H_{19}O_3N = HO.C_6H_3(CH_3).C(C_6H_5)(O.C_2H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Ammoniak auf das Anhydrid der 7-Aethyläthersäure (s. o.) (CR., *B.* **31**, 2820). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 103—105°.

9) ***2-Methyl-4,6-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(7) oder 4-Methyl-2,6-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(7)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).C_6H_2(OH)_2.CH_3$. **Anhydrid, Phenylorcylessigsäurelacton** $C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_5.CH\langle{}^{C_6H_2(CH_3)(OH).O}_{CO}$. *B.* Durch Erwärmen von Mandelsäure (S. 922—923) mit Orcin (S. 581) und 73%iger Schwefelsäure, neben einem isomeren Lacton (s. unten sub Nr. 10) (SIMONIS, *B.* **31**, 2829). — Nadeln aus Alkohol. Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Lösung in conc. Schwefelsäure ziegelroth.

Phenylbromorcylessigsäurelacton $C_{15}H_{11}O_3Br$ = $C_6H_5.CH.C_6HBr(CH_3).OH$ / $CO.O$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf in kaltem Benzol gelöstes Phenylorcylessigsäurelacton (s. o.) (SIMONIS, *B.* **31**, 2829). — Schwach bräunliche Krystalle. Schmelzpunkt: 185°.

Dibromphenylorcylessigsäurelacton $C_{15}H_{10}O_3Br_2$. *B.* Durch längeres Erwärmen von in Benzol gelöstem Phenylorcylessigsäurelacton (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. Brom (S., *B.* **31**, 2830). — Braungelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 205°. Die Brom-Atome sind nicht beweglich.

10) ***4-Methyl-2,6-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(7) oder 2-Methyl-4,6-Dioxydiphenylmethancarbonsäure(7)*** $C_6H_5.CH(CO_2H).C_6H_2(OH)_2.CH_3$ (*vgl. sub Nr. 9*). **Anhydrid, Iso-Phenylorcylessigsäurelacton** $C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_5.CH\langle{}^{C_6H_2(CH_3)(OH).O}_{CO}$. *B.* Durch Erwärmen von Mandelsäure mit Orcin und 73%iger Schwefelsäure, neben Phenylorcylessigsäurelacton (s. o.) (SIMONIS, *B.* **31**, 2829). — Schmelzp.: 172°. Lösung in conc. Schwefelsäure rubinroth.

11) ***Styrylhydroresorcylsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CH\langle{}^{CH(CO_2H)-}_{CH_2.CO.CH_2}\rangle CO$. **Aethylester** $C_{17}H_{18}O_4 = C_{15}H_{13}O_4(C_2H_5)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Methyl-Cinnamenylakryl-

säureketon (Hptw. Bd. III, S. 172) und Natriummalonsäureester (VORLÄNDER, *A.* **294**, 298). — Blättchen aus wässerigem Alkohol. Schmelzp.: 138°.

6. *Säuren $C_{16}H_{16}O_4$ (*S. 1882*).

3) *β,γ-**Diphenyl-α,γ-Dioxybuttersäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).CH(OH).CO_2H$. *B.* Entsteht in zwei Modificationen durch Einwirkung von Alkalien auf die zugehörigen stereoisomeren α-Oxy-β,γ-Diphenylbutyrolactone (s. u.) (ERLENMEYER jun., LUX, *B.* **31**, 2226). — Das Natriumsalz aus dem Lacton vom Schmelzp.: 127° ist viel schwerer löslich, als das der Säure aus dem Lacton vom Schmelzp.: 170°. Die Silbersalze, $Ag.C_{16}H_{15}O_4$, bilden weisse, käsige bezw. flockige Niederschläge.

Anhydrid, α-Oxy-β,γ-Diphenylbutyrolacton $C_{16}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.CH & — & CH.C_6H_5 \\ & CH(OH).CO.O & \end{matrix}$.
B. Entsteht, neben Phenyl-α-Milchsäure (S. 932), bei der Reduction von α-Oxo-β,γ-Diphenylbutyrolacton (S. 1096) mit Natriumamalgam in zwei stereoisomeren Formen (E. jun., L., *B.* **31**, 2224). — I. Modification: Verzweigte Nadeln aus $CHCl_3$ + Ligroïn. Schmelzp.: 127°. II. Modification: Monokline (BRUHNS, *C.* **1898** II, 752) Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 170°. Beide Isomere sind schwer löslich in Wasser, Aether und Ligroïn, leichter in warmem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. Geben mit $FeCl_3$ keine Grünfärbung. Bei der Einwirkung von NaOH oder $Ba(OH)_2$ tritt Aufspaltung zu den zugehörigen Diphenyldioxybuttersäuren (s. o.) ein. Beim Kochen mit Eisessig wird stabiles Diphenylcrotolacton (S. 1007), beim Kochen mit Salzsäure Desylessigsäure (S. 1007) gebildet.

7. Cinnamylidenbiscrotonsäure $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5.CH:CH.CH[C(CO_2H):CH.CH_3]_2$.

Cinnamylidendiaminocrotonsäurenitril $C_{17}H_{18}N_4 = C_6H_5.CH:CH.CH[C(CN):C(NH_2).CH_3]_2$ *s. Spl. zu Bd. II, S. 2021.*

I. *Säuren $C_nH_{2n-18}O_4$ (*S. 1883—1895*).

2. *Säuren $C_{14}H_{10}O_4$ (*S. 1883—1887*).

1) ****Biphenyldicarbonsäure(2,4')*** CO_2H-Biphenyl (Ringbezifferung 1'–6' und 1–6; CO_2H in 4' und 2). (*Im Hptw. Bd. II, S. 1883, Z. 4 v. o. als 1,8-Diphensäure bezeichnet, jedoch mit falscher Formel*). Zur Bezifferung des Biphenylkerns vgl. Hptw. Bd. IV, S. 958.

4,2'-Diaminobiphenyldicarbonsäure(2,4'), Diphenylindicarbonsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = (HO_2C)^{4'}(NH_2)^{2'}C_6H_3.C_6H_3(NH_2)^4(CO_2H)^2$?. *B.* Durch Kochen von m-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 15) mit Natronlauge und Zinkstaub und darauffolgende Umlagerung mittels Salzsäure, neben 4,4'-Diaminodiphensäure (S. 1093) (Höchster Farbw., D.R.P. 69541; *Frdl.* **III**, 26). — Nädelchen aus Natriumacetatlösung. Sehr wenig löslich. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

2) *Die im Hptw. Bd. II als 1,9-Isodiphensäure aufgeführte Säure ist besser als **Biphenyldicarbonsäure(2,3')** zu bezeichnen (vgl. das Schema sub Nr. 1).*

3) ****Diphensäure, Biphenyldicarbonsäure(2,2')*** (Biphenyl mit CO_2H CO_2H in 2,2') (*S. 1883 bis 1886*). Bei der Destillation des Calciumsalzes entsteht Diphenylenketon und Pseudodiphenylenketon (KERP, *B.* **29**, 228).

S. 1883, Z. 10 v. u. statt: „Hummel" lies: „Schmitz".

*S. 1884, Z. 22—23 v. o. streiche den Passus: „Man rührt .... B. **13**, 1302)".*

*Imid $C_{14}H_9O_2N = C_{12}H_8\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$ (*S. 1884*). *B.* Durch Erhitzen von Diphensäure mit Acetonitril (MATHEWS, *Am. Soc.* **20**, 659). — Schmelzp.: 217,5°.

*Bromdiphensäure $C_{14}H_9O_4Br = C_{12}H_7Br(CO_2H)_2$ (*S. 1884—1885*). Das *Barymsalz ist viel leichter löslich, als das der Dibromdiphensäure (Hptw. Bd. II, S. 1885) (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 818).

**3-Nitrodiphensäure, S. 1885, Z. 26 v. u., ist besser als 4-Nitrodiphensäure zu bezeichnen.*

S. 1885, Z. 25 v. u. statt: „3-Nitrophenanthrenchinon" lies: „2-Nitrophenanthrenchinon".

S. 1885, Z. 22 v. u. statt: „3-Nitroderivat" lies: „4,4'-Nitroderivat".

**3-Aminodiphensäure (S. 1886, Z. 3 v. o.) ist besser als 4-Aminodiphensäure zu bezeichnen.*

S. 1886, Z. 4 v. o. statt: „3,8-Nitrodiphensäure" lies: „4-Nitrodiphensäure".

*Diaminodiphensäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = HO_2C.C_6H_3(NH_2).C_6H_3(NH_2).CO_2H$ (*S. 1886*). a) ***4,4'-Diaminoderivat** (im Hptw. Bd. II, S. 1886, Z. 6 v. o. als 3,8-Diaminoderivat bezeichnet). B.* Aus m-Hydrazobenzoësäure durch Umlagerung, neben einer Diphenylindicarbonsäure (S. 1092) (Höchster Farbw., D.R.P. 69541; *Frdl.* **III**, 26). — Verwendung für Azofarbstoffe: vgl. Paul, D.R.P. 41819; *Frdl.* **I**, 505—508; Beyer, Kegel, D.R.P. 44089; *Frdl.* **II**, 247.

4) *Die im Hptw. Bd. II an dieser Stelle als Biphenyl-2,4-Dimethylsäure aufgeführte Säure ist besser als **Biphenyldicarbonsäure(3,5)** zu bezeichnen.*

5) ***Biphenyldicarbonsäure(3,3')*** [Strukturformel: zwei Benzolringe, je mit CO_2H] (*im Hptw. Bd. II, S. 1886 als 2,9-Diphensäure bezeichnet*). **Dimethylester** $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3.O_2C.C_6H_4.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung methylalkoholischer Salzsäure auf die Säure (Bülow, v. Reden, *B.* **31**, 2577). — Regelmässige Krystalle aus Aether oder Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 100—102°.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_2H_5.O_2C.C_6H_4.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn (B., v. R., *B.* **31**, 2577).

4,4'-Dichlorderivat *ist die im Hptw. Bd. II, S. 1887, Z. 8 v. o. irrthümlich sub Nr. 6 registrirte Verbindung.*

***4,4'-Diaminoderivat, Benzidin-o-Dicarbonsäure** $C_{14}H_{12}O_4N_2 = (NH_2)(CO_2H)C_6H_3.C_6H_3(NH_2)(CO_2H)$ (*S. 1886, Z. 17 v. u.*). *Darst.* Man erhitzt ungefähr gleiche Gewichtsmengen o-Nitrobenzoësäure, Natronlauge von 40° Bé. und Wasser auf 100°, setzt nach und nach eine der angewendeten Nitrobenzoësäure ungefähr gleiche Menge Zinkstaub zu und erhitzt weiter, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung giebt; dann giesst man in überschüssige Salzsäure und kocht auf; nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der Diaminodiphensäure ab (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 43524; *Frdl.* **II**, 449; vgl. auch Bülow, v. Reden, *B.* **31**, 2574). — Geht beim Kochen in Glycerinlösung glatt in Benzidin über (B., v. R., *B.* **31**, 2582). Ueber Disazofarbstoffe aus diazotirter Diaminodiphensäure vgl.: B. A.- u. S., D.R.P. 43524, 54662; *Frdl.* **II**, 400, 449.

Diacetylderivat $C_{18}H_{16}O_6N_2 = [CH_3.CO.NH.C_6H_3(CO_2H)-]_2$. *B.* Durch Schütteln von Benzidin-o-Dicarbonsäure in gut gekühlter, conc. und stark ätzalkalischer Lösung mit Essigsäureanhydrid (B., v. R., *B.* **31**, 2582). — Schmelzp. (unscharf): 300°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{20}O_6N_2 = [C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(CO_2H)-]_2$. Schmelzp.: 302° bis 304°. Sehr wenig löslich (B., v. R., *B.* **31**, 2582). — NH_4-Salz $C_{28}H_{26}O_6N_4 + 2H_2O$. Geht bei 160° in die Säure über.

4,4'-Dihydrazino-Biphenyldicarbonsäure(3,3') $C_{14}H_{14}O_4N_4 = [H_2N.NH.C_6H_3(CO_2H)-]_2$. *B.* Durch Einwirkung von $NaHSO_3$ auf Biphenyl-4,4'-bisdiazoniumchlorid-Dicarbonsäure(3,3') und Zersetzen des Productes mit conc. Salzsäure (B., v. R., *B.* **31**, 2580). — Grau- bis röthlich-weisse, mikroskopische Kryställchen aus Natriumacetatlösung. Verkohlt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich. Oxydirt sich leicht in alkalischen Lösungen.

Bisacetonderivat $C_{20}H_{22}O_4N_4 = [(CH_3)_2C:N.NH.C_6H_3(CO_2H)-]_2$. Dunkelgrüne Kryställchen aus Alkohol + Aceton. Schmelzp.: 265—267°. Unlöslich in Benzol. Die gelbe, schwefelsaure Lösung wird durch $K_2Cr_2O_7$ dunkelblauroth gefärbt (B., v. R., *B.* **31**, 2581).

6) ***Biphenyldicarbonsäure(4,4')*** $CO_2H.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1886—1887*). *Darst.* p_2-Bitolyl (S. 114) wird mit Bichromat und Schwefelsäure zu p-Phenyltolylcarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1466) oxydirt und letztere in alkalischer Lösung mittels Permanganat weiter oxydirt (Weiler, *B.* **32**, 1061 Anm.).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_8O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus Biphenyldicarbonsäure(4,4') mittels PCl_5 und Methylalkohol (W., *B.* **32**, 1061 Anm.). — Irisirende Blätter (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 212—213°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Benzol. Löslich in 400 Thln. siedendem Methylalkohol.

***4-Dichlorbiphenyl-3-Dicarbonsäure** (*S. 1887, Z. 8 v. o.*) *ist das 4,4'-Dichlorderivat der Biphenyldicarbonsäure(3,3') (vgl. oben sub Nr. 5).*

7) * ***2-p-Oxybenzoylbenzoësäure(1), 4'-Oxybenzophenoncarbonsäure(2)*** HO.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H (*S. 1887*). **3'-Nitroso-4'-Oxybenzophenoncarbonsäure(2)** $C_{14}H_9O_5N$ = (HO)(NO)C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H. *B.* Aus der 3'-Nitroso-4'-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure(2) (S. 1001—1002) durch Kochen mit Natronlauge (LIMPRICHT, *A.* **300**, 234). — Hellgelbe Prismen aus Essigäther. Schmelzp.: 178°.

9) ***2-o-Oxybenzoylbenzoësäure(1), 2'-Oxybenzophenoncarbonsäure(2)*** OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H. **4'-Diäthylaminoderivat, Diäthylamino-Oxy-o-Benzoylbenzoësäure** $C_{18}H_{19}O_4N$ = $(C_2H_5)_2N$.C_6H_3(OH).CO.C_6H_4.CO_2H. *B.* Durch Condensation von Phtalsäureanhydrid (S. 1048) mit m-Diäthylaminophenol (S. 394) in äquimolekularem Verhältniss (HALLER, GUYOT, *C. r.* **126**, 1251; D.R.P. 85931, 87068; *Frdl.* **IV**, 260, 262). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 203° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol. Bei Reduction mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht 4'-Diäthylamino-2'-Oxydiphenylmethancarbonsäure(2) (S. 996). Giebt beim Erhitzen mit dialkylirten m-Aminophenolen Rhodamine (Spl. zu Bd. III, S. 737). Auch mit 4-Aminokresol(2) (S. 426), obgleich hier die p-Stellung zur Amidgruppe besetzt ist, erfolgt unter Abspaltung von NH_3 Condensation zu einem basischen Farbstoff der Phtaleïnreihe, der tannirte Baumwolle in gelbrothen Tönen färbt (Fabr. BINDSCHEDLER, D.R.P. 96108; *Frdl.* **V**, 229).

4'-Diäthylamino-2'-Oxy-3,6-Dichlorbenzophenoncarbonsäure(2) $C_{18}H_{17}O_4NCl_2$ = $(C_2H_5)_2N$.C_6H_3(OH).CO.$C_6H_2Cl_2$.CO_2H. *B.* Aus Dichlorphtalsäureanhydrid (S. 1059) und m-Diäthylaminophenol (S. 394) unter Benutzung von Toluol als Lösungsmittel (Höchster Farbw., D.R.P. 118077; *C.* **1901** I, 602). — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und in Sodalösung. Mit Naphtolsulfonsäuren, z. B. Chromotropsäure (S. 597), entstehen Farbstoffe, die direct als Säurefarbstoffe verwendbar sind.

4'-Diäthylamino-2'-Oxy-3,4,5,6-Tetrachlorbenzophenoncarbonsäure(2) $C_{18}H_{15}O_4NCl_4$ = $(C_2H_5)_2N$.C_6H_3(OH).CO.C_6Cl_4.CO_2H. *B.* Aus Tetrachlorphtalsäureanhydrid (S. 1060) und m-Diäthylaminophenol (S. 394) (H. F., D.R.P. 118077; *C.* **1901** I, 602). — Sehr wenig löslich in Chloroform. Mit überschüssiger Sodalösung entsteht ein als Oel ausfallendes Natriumsalz. Naphtolsulfonsäuren, z. B. Chromotropsäure (S. 597), geben Farbstoffe, die direct als Säurefarbstoffe verwendbar sind.

10) ***5-Benzoylsalicylsäure, 4-Oxybenzophenoncarbonsäure(3)*** C_6H_5.CO.C_6H_3(OH).CO_2H. *B.* Der Aethylester entsteht beim Eintröpfeln eines mit CS_2 verdünnten Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Salicylsäureester zu $AlCl_3$, welches mit CS_2 übergossen ist (LIMPRICHT, *A.* **290**, 164). — Trikline Tafeln oder feine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 207—210°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Bei der Destillation mit Kalk, wie auch beim Erhitzen im Rohre mit alkoholischer Salzsäure entsteht p-Oxybenzophenon. — Ba.$C_{14}H_8O_4$. Grüne Nadeln. Kaum löslich in Wasser. — Ba$(C_{14}H_9O_4)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_{15}H_{12}O_4$ = $C_{14}H_9O_4$.CH_3. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 92° (L.).

Aethylester $C_{16}H_{14}O_4$ = $C_{14}H_9O_4$.C_2H_5. Monokline Tafeln aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 97° (L.). Sehr leicht löslich in Benzol. — K.$C_{16}H_{13}O_4$. Grüngelbe Schuppen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Phenylester, Benzoylsalol $C_{20}H_{14}O_4$ = $C_{14}H_9O_4$.C_6H_5. *B.* Beim Erwärmen von Salol mit Benzoylchlorid, $AlCl_3$ und CS_2 (L., *A.* **290**, 168). — Monokline Tafeln aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol.

Aethyläthersäure $C_{16}H_{14}O_4$ = C_6H_5.CO.C_6H_3(O.C_2H_5).CO_2H. *B.* Der Aethylester (s. u.) entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes des Benzoylsalicylsäureäthylesters (s. o.) mit C_2H_5J auf 140° (L., *A.* **290**, 167). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester der Aethyläthersäure $C_{18}H_{18}O_4$ = $C_{16}H_{13}O_4$.C_2H_5. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 56° (L.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und warmem Ligroïn.

Aethylester des Benzoylderivates $C_{23}H_{18}O_5$ = C_6H_5.CO.C_6H_3(O.C_7H_5O).CO_2.C_2H_5. *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzoylsalicylsäureäthylesters (s. o.) und Benzoylchlorid (L., *A.* **290**, 169). — Blättchen. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Nitrobenzoylsalicylsäure, 3'-Nitro-4-Oxybenzophenoncarbonsäure(3) $C_{14}H_9O_6N$ = NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(OH).CO_2H. *B.* Der Aethylester entsteht aus Salicylsäureäthylester, m-Nitrobenzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (LIMPRICHT, *A.* **290**, 170). — Prismen. Schmelzp.: 244°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{16}H_{13}O_6N$ = $C_{14}H_8NO_6$.C_2H_5. Blättchen. Schmelzp.: 116° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

11) ***Biphenyldicarbonsäure(3,4')*** CO_2H.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H. *B.* Durch Permanganat aus einer Monocarbonsäure (Schmelzp.: 193—194°), die durch Bichromat aus m,p-Bi-

tolyl entsteht (WEILER, *B.* **32**, 1063). — Nädelchen aus Amylalkohol. Schmelzp.: 333,5° bis 334,5°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich löslich in Nitrobenzol und siedendem Amylalkohol. Liefert bei starker Oxydation Iso- und Tere-Phtalsäure (S. 1062, 1063).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_8O_4(CH_3)_2$. Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 98,5° bis 99,5°. Löslich in $CH_3.OH$ und Ligroïn (W., *B.* **32**, 1063).

3. *Säuren $C_{15}H_{12}O_4$ (*S. 1887—1889*).

7) ***2,4-Dioxy-β-Phenylzimmtsäure, β-Phenylumbellsäure*** $(HO)_2C_6H_3.C(C_6H_5)$: $CH.CO_2H$ (*S. 1888—1889*). ***Anhydrid, β-Phenylumbelliferon** $C_{15}H_{10}O_3$ = HO. $C_6H_3<\begin{matrix}C(C_6H_5):CH\\ O\text{———}CO\end{matrix}$ (*S. 1888*). *B.* Durch 10-stdg. Stehenlassen einer bei 0° hergestellten Lösung äquimolekularer Mengen Benzoylacetessigester (S. 1076) und Resorcin in der fünffachen Menge conc. Schwefelsäure (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 356).

Benzoylverbindung des β-Phenylumbelliferons $C_{22}H_{14}O_4 = (C_6H_5.CO.O)(C_6H_5)$ $C_9H_4O_2$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Benzol (v. P., H.).

8) ***3,4-Dioxy-α-Phenylzimmtsäure*** $(HO)_2C_6H_3.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. **Nitril der Methylenäthersäure, α-Phenylmethylendioxyzimmtsäurenitril** $C_{16}H_{11}O_2N$ = $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3.CH:C(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Piperonal und Benzylcyanid durch Alkali (WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 190). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 122°.

p-Chlorphenylmethylendioxyzimmtsäurenitril $C_{16}H_{10}O_2NCl = CH_2:O_2:C_6H_3.CH$: $C(C_6H_4Cl).CN$. *B.* Aus Piperonal und p-Chlorbenzylcyanid durch Alkali (WALTER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 190). — Prismen aus viel Alkohol. Schmelzp.: 165°.

p-Nitrophenylmethylendioxyzimmtsäurenitril $C_{16}H_{10}O_4N_2 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH$: $C(C_6H_4.NO_2).CN$. *B.* Aus Piperonal und p-Nitrobenzylcyanid durch Alkali (WA., WE., *J. pr.* [2] **61**, 191). — Gelbe Nadeln aus viel siedendem Alkohol. Schmelzp.: 187°.

α-Phenyl-3,4-Dimethoxy-2-Nitrozimmtsäure $C_{17}H_{15}O_6N = (CH_3.O)_2(NO_2)C_6H_2$. $CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch 22—24-stdg. Erwärmen von 16 g phenylessigsaurem Natrium mit 21 g v-o-Nitrovanillinmethyläther in 105 ccm Essigsäureanhydrid, neben 2-Nitro-3,4-Dimethoxystilben (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1816). — Stäbchen oder Nadeln aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 225° (corr.). Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Färbt sich am Licht allmählich rothbraun.

α-Phenyl-3-Methoxy-4-Acetoxy-2-Nitrozimmtsäure $C_{18}H_{15}O_7N = (CH_3.O)(CH_3.CO.O)(NO_2)C_6H_2.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Condensation von v-o-Nitroacetvanillin mit phenylessigsaurem Natrium in Acetanhydrid (P., S., *B.* **33**, 1822). — Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 178° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Eisessig.

α-Phenyl-3,4-Dimethoxy-6-Nitrozimmtsäure $C_{17}H_{15}O_6N = (CH_3.O)_2(NO_2)C_6H_2$. $CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von symm. Nitrovanillinmethyläther mit phenylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid (P., BUCKOW, *B.* **33**, 1829). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 219° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Benzol und Aether, fast unlöslich in Wasser.

α-Phenyl-3,4-Dimethoxy-2-Aminozimmtsäure $C_{17}H_{17}O_4N = (CH_3.O)_2(NH_2)C_6H_2$. $CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Reduction der α-Phenyl-3,4-Dimethoxy-2-Nitrozimmtsäure (s. o.) mittels Ferrosulfat und Ammoniak (P., S., *B.* **33**, 1818). — Gelbliche Prismen aus 40 Thln. Alkohol. Schmelzp.: 179° (corr.). Schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Vitriolöl entsteht 3-Phenyl-7,8-Dimethoxycarbostyril.

α-Phenyl-3,4-Dimethoxy-6-Aminozimmtsäure $C_{17}H_{17}O_4N = (CH_3.O)_2(NH_2)C_6H_2$. $CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Analog der 2-Aminosäure (s. o.) (P., B., *B.* **33**, 1830). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 209° (corr.).

9) ***Diphenylmethandicarbonsäure(2,4')*** $\langle\ \ \rangle CH_2 \langle\ \ \rangle CO_2H$ (mit CO_2H am ersten Ring). *B.* Man erhitzt Benzophenondicarbonsäure(2,4') (Spl. zu Bd. II, S. 1976) 10 Stunden mit Zinkstaub und Ammoniak (LIMPRICHT, *A.* **309**, 115). — Krystalldrusen mit 1 Mol. H_2O aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 220°. Bei 20 mm Druck grösstentheils unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem, schwer in kaltem Eisessig und Benzol, unlöslich in Chloroform. Giebt mit Kaliumpermanganat Benzophenondicarbonsäure. Die Salze geben bei der Destillation Diphenylmethan. — $(NH_4)_2C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$. Säulenförmige

Krystalle. Schmelzp.: 200—214°. — $Ba.C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich. — $Ag_2.C_{15}H_{10}O_4$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_{17}H_{16}O_4 = CH_2(C_6H_4.CO_2.CH_3)_2$. Nadeln aus Aether. Schmelzpunkt: 48° (L., *A.* **309**, 117).

Anhydrid $C_{15}H_{10}O_3 = CH_2\lt\begin{matrix}C_6H_4.CO\\C_6H_4.CO\end{matrix}\gt O$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Diphenylmethandicarbonsäure-Acetanhydrid (s. u.) auf 280° (L., *A.* **309**, 118). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 195°.

Gemischtes Anhydrid aus Diphenylmethandicarbonsäure und Essigsäure $C_{19}H_{16}O_6 = CH_2(C_6H_4.CO.O.CO\,CH_3)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von Diphenylmethandicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid auf 100° (L., *A.* **309**, 118). — Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 135°. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Benzol.

Diphenylmethandicarbonsäurechlorid $C_{15}H_{10}O_2Cl_2 = CH_2(C_6H_4.COCl)_2$. *B.* Aus der Säure und Phosphorpentachlorid durch Erwärmen bei 20 mm Druck (L., *A.* **309**, 118). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 180°. Liefert beim Erhitzen auf 210° im Vacuum eine Verbindung $C_{15}H_8O_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_8O_2$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorids der Diphenylmethandicarbonsäure(2,4′) im Vacuum auf 210° (L., *A.* **309**, 119). — Dunkelgrünes, amorphes Pulver aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 290—292°.

Diphenylmethandicarbonsäureamid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_2(C_6H_4.CO.NH_2)_2$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 236°. Unzersetzt destillirbar (L., *A.* **309**, 119).

Anil $C_{21}H_{15}O_2N = CH_2\lt\begin{matrix}C_6H_4.CO\\C_6H_4.CO\end{matrix}\gt N.C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 218° (L., *A.* **309**, 120).

Dianilid $C_{27}H_{22}O_2N_2 = CH_2(C_6H_4.CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Anilin in ätherischer Lösung (L., *A.* **309**, 120). — Nadeln aus Aceton. Schmelzpunkt: 227°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Liefert beim Erhitzen das Anil.

Dinitrodiphenylmethandicarbonsäure(2,4′) $C_{15}H_{10}O_8N_2 = CH_2[C_6H_3(NO_2).CO_2H]_2$. *B.* Diphenylmethandicarbonsäure wird unter Kühlung in concentrirtester Salpetersäure gelöst und nach 1 Stunde in Wasser gegossen (Limpricht, *A.* **309**, 123). — Krystallaggregate aus Alkohol. Schmelzp.: 215°. Verwandelt sich beim Stehen mit H_2SO_4 in Dinitroanthranolcarbonsäure.

Diaminodiphenylmethandicarbonsäure(2,4′) $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_2[C_6H_3(NH_2).CO_2H]_2$. *B.* Durch Reduction der Nitroverbindung (s. o.) mit Zinnchlorür in Alkohol (L., *A.* **309**, 124). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 265°. Unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{14}O_4N_2 + 2HCl$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 292°. — $C_{15}H_{14}O_4N_2 + H_2SO_4$. Nadeln.

4. *Säuren $C_{16}H_{14}O_4$ (*S. 1889—1892*).

1) ****Bibenzyldi-o-carbonsäure, Diphenyläthandicarbonsäure(2,2′)*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1889*). **Anhydrid des 7,7′-Diaminoderivats** s. *Dihydrodiphtalyldiimid, S. 949.*

6) ****β-Bibenzyldicarbonsäure, Diphenylbernsteinsäure, Diphenyläthandicarbonsäure(7,7′)*** $C_6H_5.CH(CO_2H.CH(CO_2H).C_6H_5$ (*S. 1891*). *B.* Der Diäthylester entsteht neben Bibenzyldicarbonsäure-diäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1890) bei 6—8-stdg. Erhitzen auf 175° von Phenylbromessigsäureäthylester (S. 817) mit Silberpulver (Hell, Weinzweig, *B.* **28**, 2448). Durch mehrstündiges Erhitzen des α-Esters mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,67) auf 125° (H., W.).

***Diäthylester** $C_{22}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 1891*). Nadeln aus Alkohol. Liefert beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge α-Bibenzyldicarbonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1890), beim Verseifen mit HBr dagegen β-Bibenzyldicarbonsäure (s. o.) (H., W.).

7) ****3,4-Diphenylbutanol(4)-on(2)-säure(1)*** $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).CO.CO_2H$ (*S. 1892, Z. 6 v. o.*). ***Anhydrid, α-Oxo-β,γ-Diphenylbutyrolacton** $C_{16}H_{12}O_3 = \begin{matrix}C_6H_5.CH-CH.C_6H_5\\OC.CO.O\end{matrix}$ (*S. 1892, Z. 6 v. o.*). *Darst.* Durch 14-tägiges Stehenlassen von in rauchender Salzsäure suspendirtem Phenylcyanbrenztraubensäureester (S. 957) mit Benzaldehyd (Erlenmeyer jun., Lux, *B.* **31**, 2222). — Liefert bei der Destillation unter Abspaltung von CO und CO_2 Stilben (S. 117). Bei der Reduction (E. jun., *B.* **29**, 2586; E. jun., L., *B.* **31**, 2224) mit Natriumamalgam entstehen zwei stereoisomere α-Oxy-β,γ-Diphenylbutyrolactone (S. 1092) und Phenyl-α-Milchsäure (S. 932), bei der Anwendung von

Zinkstaub + Eisessig werden stabiles Diphenylcrotonlacton (S. 1007), Desylessigsäure (S. 1007) und eine Säure $C_{16}H_{14}O_3$ (β,γ-Diphenylβ-Oxytrimethylen-α-Carbonsäure?, vgl. S. 1011) erhalten.

12) ***o-Phenacylomethylolbenzoësäure*** $(CO_2H)^1C_6H_4[CH(OH).CH_2.CO.C_6H_5]^2$. **Anhydrid, Phtalidmethylphenylketon** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH.CH_2.CO.C_6H_5\\ >O\\ CO\end{smallmatrix}$. *B.* 10 g o-Phtalaldehydsäure (S. 949), 14 g Acetophenon (Hptw. Bd. III, S. 118) werden in 900 g Wasser gelöst und mit 40 ccm 10%iger Natronlauge 1 Tag stehen gelassen (HAMBURGER, *M.* **19**, 439). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 141—142°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Verbraucht bei der Titration unter langsamer Neutralisation 1 Aeq.-Gew. Alkali. Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit K_2CO_3 entsteht ein Kaliumsalz (fast farblose Nadeln) $(CO_2K.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5?)$, das mit Salzsäure unter langsamer Neutralisation das Phtalidmethylphenylketon zurückliefert (FULDA, *M.* **20**, 704).

Hydroxylaminderivat $C_{16}H_{13}O_3N = CO_2H.C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH.CH_2.C.C_6H_5\\ O\text{———}N\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Stehenlassen des Anhydrids (s. o.) in alkoholischer Lösung mit $NH_3O.HCl$ und Natronlauge und Ansäuern (H., *M.* **19**, 440). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol, löslich in kalten Alkalien und Sodalösung. Wird durch Kochen mit conc. Salzsäure nicht verändert. Lässt sich ohne Neutralisationsverzögerung titriren (F., *M.* **20**, 715).

5. *Säuren $C_{17}H_{16}O_4$ (*S. 1892—1894*).

2) ****Dibenzylmalonsäure*** $(C_6H_5.CH_2)_2C(CO_2H)_2$ (*S. 1892—1894*). **Halbnitril** $(C_6H_5.CH_2)_2C(CN).CO_2H$ *s. Dibenzylcyanessigsäure Hptw. Bd. II, S. 1470.*

Aethylester des Halbnitrils, Dibenzylcyanessigsäureäthylester $C_{19}H_{19}O_2N = (C_6H_5.CH_2)_2(CN)C.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium und Benzylchlorid auf Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) in alkoholischer Lösung (HESSLER, *Am.* **22**, 177). — Dicker Syrup, der langsam zu farblosen Krystallen vom Schmelzp.: 33° erstarrt. Kp_{25}: 237°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amidnitril, Dibenzylcyanessigsäureamid $C_{17}H_{16}ON_2 = (C_7H_7)_2C(CN)CO.NH_2$. *B.* Zu einer warmen Lösung von 10 g Cyanacetamid (Spl. Bd. I, S. 701) in 150 g absolutem Alkohol giesst man die Lösung von 5,5 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol, kühlt ab, giesst 30 g Benzylchlorid hinzu und kocht 1 Stunde (ERRERA, *G.* **26** I, 199). Entsteht neben anderen Körpern beim Behandeln von Dibenzylmalonsäurenitril (s. u.) mit absolutem Alkohol + Natrium (E., BERTÈ, *G.* **26** II, 225). — Rhombische (LA VALLE, *G.* **26** I, 200) Tafeln aus kaltem Alkohol. Schmelzp.: 165°. BrONa erzeugt C,C-Dibenzylhydantoïn (S. 871). Beim Erhitzen mit P_2O_5 entsteht Dibenzylmalonsäurenitril.

Dibenzylmalonsäurenitril $C_{17}H_{14}N_2 = (C_6H_5.CH_2)_2C(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzylcyanacetamid (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. P_2O_5 auf 175° (E., B., *G.* **26** II, 221). Malonsäurenitril (Spl. Bd. I, S. 816) wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Benzylchlorid behandelt (HESSLER, *Am.* **22**, 188). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 130° (E., B.); 131° (H.). Siedet nicht unzersetzt gegen 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Beim Behandeln mit absolutem Alkohol + Natrium entsteht Dibenzylcyanessigsäureamid, Dibenzylessigsäureamid (S. 871) und $\beta\beta$-Dibenzyläthylamin (S. 350).

***Dinitrodibenzylmalonsäure** $C_{17}H_{14}O_8N_2 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2C(CO_2H)_2$ (*S. 1893*). a) *o-Derivat, 2,2'-Derivat (*S. 1893*). **Bis-o-nitrobenzylcyanessigsäureäthylester** $C_{19}H_{17}O_6N_3 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Natrium-Cyanessigester und 1 Mol.-Gew. o-Nitrobenzylchlorid in Alkohol (REISSERT, *B.* **29**, 638). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol, schwer in Ligroïn.

c) 2,4'-Derivat. **Diäthylester** $C_{21}H_{22}O_8N_2 = C_{17}H_{12}N_2O_8(C_2H_5)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Mol.-Gew. p-Nitrobenzylmalonsäureester und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat, gelöst in Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. o-Nitrobenzylchlorid (R., *B.* **29**, 636). — Nädelchen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 103,5°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° entsteht o,p'-Dinitrodibenzylessigsäure.

***Dianilbenzenylmalonsäurediäthylester** $C_{29}H_{22}O_4N_2 = [C_6H_5.C(:N.C_6H_5)]_2C(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 1893*). {*B.* .... (JUST, *B.* **18**, 2625}; vgl. D.R.P. 33497; *Frdl.* **I**, 201).

4) * ***3,5-Diphenylpentanol(4)-on(2)-säure(1)*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH(C_6H_5).CO.CO_2H$ (*S. 1894*, *Z. 10 v. o.*). ***Anhydrid, α-Oxo-β-Phenyl-γ-Benzylbutyrolacton** $C_{17}H_{14}O_3 = $ $C_6H_5.HC$ — $CH.CH_2.C_6H_5$ / $OC.CO.O$ (*S. 1894*, *Z. 11 v. o.*). *B.* Beim Erhitzen von Phenylbrenztraubensäure mit Schwefelsäure (Erlenmeyer jun., Lux, *B.* **31**, 2220). — Destillirt bei gewöhnlichem Druck grösstentheils unzersetzt. Bei der Behandlung des Natriumsalzes mit Benzylchlorid oder Benzoylchlorid, wird Natrium gegen Benzyl bezw. Benzoyl ausgetauscht.

6) ***γγ-Diphenylbrenzweinsäure*** $(C_6H_5)_2CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction der Diphenylitaconsäure (S. 1099) mit überschüssigem, 4%igem Natriumamalgam in durch Einleiten von CO_2 neutral zu haltender Lösung, schwieriger in schwefelsaurer Lösung (Stobbe, Kohlmann, *A.* **308**, 100). — Lange Fasern aus Wasser mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt krystallwasserhaltig zwischen 145° und 180°, krystallwasserfrei bei 180—184°. In beiden Formen leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol, Chloroform und absolutem Aether. Aus letzterem krystallisirt die wasserhaltige Säure wieder mit Krystallwasser. — $Ca.C_{17}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Schwer lösliches Krystallpulver. — $Ba.C_{17}H_{14}O_4 + H_2O$. Flockiger Niederschlag. — $Ag_2.C_{17}H_{14}O_4$. Flockiger, ziemlich lichtbeständiger, schwer löslicher Niederschlag.

7) ***α,β-Diphenylglutarsäure*** $CO_2H.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$ ***oder α-Phenyl-α'-Benzylbernsteinsäure*** $CO_2H.CH(C_6H_5).CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. **Imid** $C_{17}H_{15}O_2N$. *B.* Aus dem Aethylester des Halbnitrils (s. u.) durch alkoholisches Kali (Erlenmeyer, *B.* **33**, 2008; vgl. Walther, Schickler, *J. pr.* [2] **55**, 347). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzpunkt: 162—163°. Schwache Säure.

Aethylester des Halbnitrils $C_{19}H_{19}O_2N = C_6H_5.CH[CH(CN).C_6H_5].CH_2.CO_2.C_2H_5$ oder $C_6H_5.CH_2.CH[CH(CN).C_6H_5].CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benzylcyanid und Zimmtsäureester durch Natriumäthylat bei 0° (E., *B.* **33**, 2006). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

6. *Säuren $C_{18}H_{18}O_4$ (*S. 1894*).

S. 1894, Z. 12 v. u. statt: „2101" lies: „2103".

6) ***Dibenzylbernsteinsäure.*** $CO_2H.CH(CH_2.C_6H_5).CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Reduction der Dibenzalbernsteinsäure (S. 1103) (Stobbe, *C.* **1900** II, 561).

K. *Säuren $C_nH_{2n-20}O_4$ (*S. 1895—1904*).

2. *Säuren $C_{15}H_{10}O_4$ (*S 1895—1896*).

2) * ***Benzil-o-Carbonsäure*** $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1895*). *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen auf 140° von 2 g β-Dichlor-α-Desoxybenzoïn-o-Carbonsäureamid mit 3 ccm Eisessig und 3 ccm Salzsäure (D: 1,19) (Gabriel, Stelzner, *B.* **29**, 2744). — Die *beiden Modificationen der Benzil-o-Carbonsäure haben dasselbe Mol.-Gew. (254). Die gelbe Modification kann durch langsame Krystallisation aus Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur in die weisse Modification übergeführt werden. Die weisse Modification geht beim Erhitzen in die gelbe über (Gräbe, *B.* **23**, 1344). Umwandlungspunkt der weissen in die gelbe Modification: ca. 65° (Soch, *C.* **1898** II, 481). — Der aus beiden Modificationen entstehende Aethylester schmiltzt bei 71°; das Oxim $C_{15}H_{10}O_3(:N.OH)$ schmilzt bei 166° (Gr.).

5) ***2,3-Dioxyphenanthrencarbonsäure(9)*** (s. Formel I). **Dimethyläthersäure** $C_{17}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2C_{14}H_7.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von molekularem Kupferpulver auf diazotirte α-Phenyl-3,4-Dimethoxy-6-Aminozimmtsäure (S. 1095) (Pschorr, Buckow, *B.* **33**, 1830). — Nadeln aus Alkohol, die sich gegen 260° bräunen und bei 270° (corr.) schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Aether, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn.

I. CO_2H / HO / HO

II. CO_2H / OH OH

6) ***3,4-Dioxyphenanthrencarbonsäure(9)*** (s. Formel II). **4-Monomethyläthersäure, 3-Oxy-4-Methoxyphenanthrencarbonsäure(9)** $C_{16}H_{12}O_4 = (HO)(CH_3O)C_{14}H_7.CO_2H$. *B.* Die durch Reduction der α-Phenyl-3-Methoxy-4-Acetoxy-2-Nitrozimmtsäure (S. 1095) mit Ferrosulfat

+ Ammoniak erhaltene Flüssigkeit wird unter starker Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis der ausfallende Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist; dann wird filtrirt, diazotirt und mit molekularem Kupferpulver geschüttelt, bis die Flüssigkeit blaugrün gefärbt erscheint (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* 33, 1822). — Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 214—216° (corr.). Löslich in ca. 10 Thln. heissem Alkohol oder Eisessig.

Dimethyläthersäure $C_{17}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2C_{14}H_7.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung molekularen Kupferpulvers auf eine diazotirte Lösung der α-Phenyl-3,4-Dimethoxy-2-Aminozimmtsäure (S. 1095) in 40 Thln. 13%iger Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit blaugrün gefärbt erscheint (P., S., *B.* 33, 1819). — Nadeln aus 40 Thln. Alkohol. Schmelzp.: 227—228° (corr.). Leicht löslich in Aceton und heissem Eisessig, weniger in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

3. *Säuren $C_{16}H_{12}O_4$ (*S. 1896—1899*).

3) **Dibenzoylessigsäure* $(C_6H_5.CO)_2CH.CO_2H$ (*S. 1896*).

S. 1896, Z. 27 v. o. statt: „426" lies: „246".

***Nitril, Dibenzoylacetonitril** $C_{16}H_{11}O_2N = (C_6H_5.CO)_2CH.CN$ oder $C_6H_5.CO.C(CN):C(OH).C_6H_5$ (*S. 1896*). Giebt mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung eine blutrothe Färbung. Durch verdünnte Schwefelsäure, sowie durch Alkalien beim Erhitzen unter Druck auf ca. 200° zerfällt es in NH_3, CO_2, $C_6H_5.CO_2H$ und Acetophenon bezw. Essigsäure. Liefert mit Phenylhydrazin das 1,3,5-Triphenylcyanpyrazol (SEIDEL, *J. pr.* [2] 58, 151).

Methyläthernitril $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5.CO.C(CN):C(O.CH_3).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des Dibenzoylacetonitrils (Hptw. Bd. II, S. 1896) mit überschüssigem CH_3J (S., *J. pr.* [2] 58, 154). — Schwach gelb gefärbte Nädelchen. Schmelzp.: 117–118°.

Benzoat des Nitrils, Tribenzoylacetonitril $C_{23}H_{15}O_3N = (C_6H_5.CO)_3C.CN$ oder $C_6H_5.CO.C(CN):C(O.CO.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen des Silbersalzes des Dibenzoylacetonitrils (Hptw. Bd. II, S. 1896), in wenig Aether suspendirt, mit Benzoylchlorid (S., *J. pr.* [2] 58, 155). — Weisse Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 138°. Sehr unbeständig gegen Alkalien, zerfällt damit sofort in Dibenzoylacetonitril und Benzoësäure.

Imid des Nitrils $C_{16}H_{12}ON_2 = C_6H_5.CO.C(CN):C(NH_2).C_6H_5$? *B.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Tribenzoylacetonitril (s. o.) (S., *J. pr.* [2] 58, 156). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 213°.

Phenylimid des Nitrils $C_{22}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CO.C(CN):C(NH.C_6H_5).C_6H_5$? *B.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Tribenzoylacetonitril (s. o.) (S., *J. pr.* [2] 58, 156). — Nadeln von gelblicher Farbe. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solventien. Schmelzp.: 165°.

4) **Benzalhomophtalsäure, Stilbendicarbonsäure(2,7)* $CO_2H.C_6H_4.C(CO_2H):CH.C_6H_5$ (*S. 1897*). **Nitril, 2,7-Dicyanstilben** $C_{16}H_{10}N_2 = CN.C_6H_4.C(CN):CH.C_6H_5$. *B.* Durch 25 Minuten langes Erhitzen von o-Cyanbenzylcyanid mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Piperidin auf 150° (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 31, 1582). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 125,5°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, sehr leicht in Benzol und Eisessig. Spaltet beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure langsam Benzaldehyd ab.

5) **Stilbendicarbonsäure(7,7'), Diphenylmaleïnsäure* $\begin{matrix} C_6H_5.C.CO_2H \\ \ddot{} \\ C_6H_5.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 1897 bis 1898*). *B.* Beim Behandeln von 1,2-Diphenylcyclopentenon(4) mit NaBrO (JAPP, LANDER, *Soc.* 71, 132). Bei der Oxydation von Anhydroacetonbenzilcarbonsäure (S. 1104) (J., L.) oder Diphenylcyclopentenon-Essigsäure (J., MURRAY, *Soc.* 71, 152) mit NaOBr.

***Anhydrid** $C_{16}H_{10}O_3$ (*S. 1897*). Schmelzp.: 156—157° (J., L.).

6) **Diphenylfumarsäure* $\begin{matrix} C_6H_5.C.CO_2H \\ \ddot{} \\ CO_2H.C.C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 1898*). *B.* Entsteht neben Diphenylmaleïnsäure (s. o.) bei der Oxydation von Anhydroacetonbenzilcarbonsäure (S. 1104) (JAPP, LANDER, *Soc.* 71, 142) oder Diphenylcyclopentenon-Essigsäure (J., MURRAY, *Soc.* 71, 152) mit NaBrO. — Schmilzt, schnell erhitzt, bei 276° (J., L., *Soc.* 71, 142).

4. *Säuren $C_{17}H_{14}O_4$ (*S. 1899—1900*).

6) **γγ-Diphenylitaconsäure* $(C_6H_5)_2C:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 1900*). *B.* Entsteht als einzige Dicarbonsäure in Form ihres Monoäthylesters (s. u.) durch Condensation des Benzophenons mit Bernsteinsäureester mittels Natriumäthylat; wird aus dem Monoäthylester durch Verseifen mit Barytwasser oder Natronlauge gewonnen (STOBBE, *A.* 308, 94). —

Nadeln, Prismen oder Schüppchen (aus Wasser). Aus Benzol Nadeln mit 1 Mol. C_6H_6 auf 2 Mol. Säure, aus Aether monokline Krystalle mit 1 Mol. $C_4H_{10}O$ auf 1 Mol. Säure. Schmilzt bei 168—169° unter starker Zersetzung, erweicht manchmal schon bei 90°. Kaum flüchtig mit Wasserdampf. Wird durch Kochen mit 10%iger Natronlauge nicht verändert. Wird durch überschüssiges Natriumamalgam in $\gamma\gamma$-Diphenylbrenzweinsäure (S. 1098) übergeführt, durch Oxydation mit 2%iger, schwach alkalischer $KMnO_4$-Lösung in der Kälte hauptsächlich in Benzophenon, Essigsäure und Oxalsäure gespalten (S., *A.* **308**, 102). Durch Einwirkung von Brom entsteht $\gamma\gamma$-Diphenyl-β-Bromparaconsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1974) neben geringen Mengen einer Säure $C_{16}H_{13}O_2Br$. — $Na_2.C_{17}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Körner (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser, fällbar durch Alkohol. — $Ca.C_{17}H_{12}O_4$. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. — $Ba.C_{17}H_{12}O_4$. Schuppen. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{17}H_{12}O_4$. Lichtbeständiger Niederschlag.

***Monoäthylester** $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2H$ (*S. 1900*). Liefert durch Einwirkung von Brom-$\gamma\gamma$-Diphenyl-β-Bromparaconsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 1974) (S., *A.* **308**, 89). — $Na.C_{19}H_{17}O_4$. Nadeln (aus warmem, wasserhaltigem Aether). — $Ca(C_{19}H_{17}O_4)_2$. Amorphe, zu glänzenden Schuppen erstarrende Masse. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{21}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylitaconsäure oder ihrem Monoäthylester (s. o.) in alkoholischer Lösung und HCl (S., *B.* **30**, 94; *A.* **308**, 97). — Prismen (aus Petroleumäther); triklin (WALKER). Schmelzp.: 44—45°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, weniger leicht in Petroleumäther. Condensirt sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat zu α-Benzyliden-γ,γ-Diphenylitaconsäureester (S. 1108).

Anhydrid $C_{17}H_{12}O_3 = (C_6H_5)_2C:C<\begin{matrix}CH_2.CO\\ \vdots\\ CO—O\end{matrix}$. *B.* Aus Diphenylitaconsäure und Acetylchlorid in der Kälte (S., KOHLMANN, *A.* **308**, 98). — Gelbe, prismatische Krystalle (aus CS_2), farblose Prismen (aus Aether und hochsiedendem Petroleumäther). Schmelzpunkt: 151—152°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Benzol, löslich in 75 Thln. siedendem und 130 Thln. kaltem, absolutem Aether. Ist gegen kaltes Wasser sehr beständig, beim Kochen damit sowie mit Natronlauge entsteht Diphenylitaconsäure.

8) ***Phenylbenzylmethylenmalonsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5):C(CO_2H)_2$. **Aethylester des Halbnitrils** $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5):C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 5 g Desoxybenzoïn, 2,9 g Cyanessigester, gelöst in Alkohol, und Natriumäthylat (aus 0,2 g Natrium) (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 549). — Krystalle aus Alkohol + Chloroform. Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, sehr leicht in Chloroform, unlöslich in Wasser.

9) ***α-Oxo-β-Benzyliden-γ-Oxy-γ-Phenylbuttersäure*** $C_6H_5.CH(OH).C(:CH.C_6H_5).CO.CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen durch Einwirkung von Alkalien in der Kälte auf α-Oxo-β-Benzyliden-γ-Phenylbutyrolacton (s. u.) (ERLENMEYER jun., *B.* **32**, 1453). — $Na.C_{17}H_{13}O_4 + 4H_2O$ (lufttrocken). Nädelchen aus wenig Wasser, die bei 100° wasserfrei werden, während sie im Vaccum nur 2 Mol. H_2O abgeben. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. — $Ba(C_{17}H_{13}O_4)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_{17}H_{13}O_4$. Gelatinöser, später körniger Niederschlag.

Anhydrid, α-Oxo-β-Benzyliden-γ-Phenylbutyrolacton $C_{17}H_{12}O_3 = \begin{matrix}C_6H_5.CH:C——CH.C_6H_5\\ \vdots \quad\quad \vdots\\ OC.CO.O\end{matrix}$. *B.* Durch Sättigen eines gut gekühlten Gemisches von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure mit Salzsäuregas (E. jun., *B.* **32**, 1450). — Gelbe, monokline (BRUHNS) Krystalle aus Eisessig oder $CHCl_3$. Schmelzp.: 167°. Löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser. Vereinigt sich mit Brom in $CHCl_3$ zu Nadeln vom Schmelzp.: 135°; daneben entsteht eine bei 209° schmelzende Verbindung. Durch Erwärmen mit Alkalien oder Salpetersäure wird Benzaldehyd abgespalten, in der Kälte bilden sich Salze der α-Oxo-β-Benzyliden-γ-Oxy-γ-Phenylbuttersäure.

10) ***4-Methylstilbendicarbonsäure(2′, 7′)*** $CO_2H.C_6H_4.C(CO_2H):CH.C_6H_4.CH_3$. **Anhydrid des 7-Aminoderivats vom 7′-Halbnitril, 3-p-Tolyl-4-Cyanisocarbostyril** $C_{17}H_{12}ON_2 = \begin{matrix}C_6H_4.C(CN):C.C_6H_4.CH_3\\ \vdots \quad\quad\quad \vdots\\ CO————NH\end{matrix}$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen auf 100° von 2 g 3-p-Tolyl-4-Cyanisocumarin (Spl. zu Bd. II, S. 1978) mit 30 Thln. alkoholischem Ammoniak (HARPER, *B.* **29**, 2549). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 290—292°.

5. *Säuren $C_{18}H_{16}O_4$ (*S. 1900—1904*).

1) ****Diphenacylessigsäure*** $(C_6H_5.CO.CH_2)_2CH.CO_2H$ (*S. 1900—1901*). Durch Einwirkung von Anilin entsteht Diphenylphenacylpyrrolon bezw. sein Polymeres (KLOBB, *C. r.* **130**, 1255).

Lacton $C_{18}H_{14}O_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.C:CH.CH.CO.O \end{matrix}$. *B.* Man behandelt Diphenacylessigsäure mit Phenylisocyanat (KL., *C. r.* **130**, 1255; *Bl.* [3] **23**, 526). — Schmelzp.: 162°. Liefert mit KOH die Säure zurück.

2) *γ-***Isatropasäure*** (*S. 1901—1902*).

S. 1901, Z. 13 v. u. statt: „2145" lies: „2245".

α- und β-Isatropasäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1403—1404.*

6) β-***Cocasäure und Homoisococasäure*** *s. Hptw. Bd. II, S. 1404.*

7) ***4-Methyl-Biphenacylcarbonsäure(4')*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Neben der Dicarbonsäure $C_2H_4(CO.C_6H_4.CO_2H)_2$ bei der Oxydation des p-Ditoluyläthans (Hptw. Bd. III, S. 300) in essigsaurer Lösung mittels Chromsäureanhydrid (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 116). — Schmelzp.: 225—230°. — $Ba(C_{18}H_{15}O_4)_2$. Krystalle. Schwer löslich in heissem Wasser.

8) ***3-Phenyl-4-Benzylpenten(2)-disäure, Phenylbenzylglutaconsäure*** $CO_2H.CH:C(C_6H_5).CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus Phenylbenzylpropentricarbonsäuretriäthylester durch Verseifen mit alkoholischem Kali und Ansäuern des Verseifungsproducts (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 250). — Beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung entstehen der Diäthyl- und ein Monoäthyl-Ester (s. u.).

Monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{18}H_{15}O_4(C_2H_5)$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98° (R.). — $Ag.C_{20}H_{19}O_4$. Weisser Niederschlag. Wird durch Licht nicht verändert.

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{10}: 240—241°. D^{13}_{13}: 1,1082 (R.).

9) γ-***Benzyliden-γ-Phenylbrenzweinsäure*** $\frac{C_6H_5}{C_6H_5.CH}\!\!>\!C.CH\!<\!\frac{CH_2.CO_2H}{CO_2H}$. *B.* Durch Condensation von Desoxybenzoïn (Hptw. Bd. III, S. 217) und Bernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 283) mittels alkoholfreien Natriumäthylates in ätherischer Lösung und Verseifen der entstandenen Estersäuren (STOBBE, RUSSWURM, *A.* **308**, 156). — Blättchen aus verdünnter, wässeriger Lösung mit 2 Mol. H_2O, Schmelzp.: 151—152°. Flache Nadeln aus Benzol, 1 Mol. C_6H_6 enthaltend, Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in CS_2, fast unlöslich in Petroleumäther. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. K = 0,0120 (FOOTE). Bei der Einwirkung von Brom in Chloroformlösung entsteht β,γ-Diphenyl-β-Brombutyrolactonessigsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1974) neben einer zähflüssigen, gelben Verbindung, die beim Erwärmen mit Wasser ausser dem Dilacton der β,γ-Diphenyl-β-Oxybutyrolactonessigsäure (Schmelzp.: 189—191°) eine labile Lactonsäure $C_{18}H_{14}O_4$ vom Schmelzp.: 95° sowie eine Lactonsäure $C_{18}H_{16}O_5$ vom Schmelzp.: 169—171,5° (β,γ-Diphenyl-β-Oxybutyrolactonessigsäure?) liefert; erfolgt die Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser, so entsteht hauptsächlich das Dilacton der β,γ-Diphenyl-β-Oxybutyrolactonessigsäure (S., R., *A.* **308**, 164). Lässt sich durch Acetylchlorid nicht anhydrisiren. Wird bei der Oxydation mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung in schwach alkalischer Flüssigkeit hauptsächlich zu β-Benzoylpropionsäure (S. 965) und Benzaldehyd bezw. Benzoësäure, sowie geringen Mengen einer bei 203—204° schmelzenden Säure $C_{18}H_{14}O_5$ oxydirt (S., *A.* **308**, 160). — $Ca.C_{18}H_{14}O_4$. Weisse Schüppchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_{18}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Mikroskopische Warzen. Gleich schwer löslich in heissem und kaltem Wasser. — $Ag_2.C_{18}H_{14}O_4$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen einer mit conc. Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung der Säure (S., R., *A.* **308**, 159). — Warzenförmige Krystallaggregate (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 39—41°. Destillirt bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung zwischen 230° und 240°. Vereinigt sich nicht mit Natriummalonester.

Säure $C_{18}H_{14}O_5 = \begin{matrix} C_6H_5.CO.C(C_6H_5).CH(CO_2H).CH_2 \\ O \text{———————} CO \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht neben β-Benzoylpropionsäure (S. 965) und Benzaldehyd bezw. Benzoësäure bei der Oxydation der γ-Benzyliden-γ-Phenylbrenzweinsäure mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (S., R., *A.* **308**, 162). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 203—204° (vorher erweichend).

10) ***α-Methyl-γ-Diphenylitaconsäure*** $(C_6H_5)_2C:C(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *B.* Der Monoäthylester entsteht aus Benzophenon (Hptw. Bd. III, S. 178), Brenzweinsäureester (Spl. Bd. I, S. 291) und Natriumäthylat (STOBBE, *B.* **28**, 3193). — Schmelzp.: 179—180° unter Zersetzung.

Monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{18}H_{15}O_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 143,5—144,5° (S.).

11) ***1-Phenyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphtalindicarbonsäure(2,3)(?)*** $C_6H_4<{CH(C_6H_5).CH.CO_2H \atop CH_2 - CH.CO_2H}$ (?). *B.* Durch Reduction des Anhydrids $C_{18}H_{10}O_3$ der 1-Phenylnaphtalindicarbonsäure(2,3) (S. 1106) mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung (MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 97). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: ca. 200° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Aceton. Bleibt bei weiterer Behandlung mit Natriumamalgam, sowie mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor unverändert. — $Ag_2.C_{18}H_{14}O_4$. Weisser Niederschlag. — Die Baryum-, Kupfer- und Quecksilber-Salze sind unlöslich.

Anhydrid $C_{18}H_{14}O_3$. *B.* Aus der Säure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° (M., B., *Am.* **20**, 99). — Krystallinisch. Schmelzp.: 145—150°. Löslich in warmer Natronlauge.

5a. Säuren $C_{19}H_{18}O_4$.

1) ***γ-Benzyliden-γ-Benzylbrenzweinsäure*** ${C_6H_5.CH_2 \atop C_6H_5.CH}\gg C.CH<{CH_2.CO_2H \atop CO_2H}$. *B.* Durch Condensation von je 1 Mol.-Gew. Dibenzylketon (Hptw. Bd. III, S. 229) und Bernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 283) mittels 4 Mol.-Gew. Natriumäthylat in ätherischer Lösung (STOBBE, RUSSWURM, SCHULZ, *B.* **28**, 3193; *A.* **308**, 177). — Blättchen oder Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 146—147° (völlig klar bei 150°). Löslich in Alkohol, Aether, heissem Chloroform und Benzol. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Lässt sich durch Natriumamalgam weder in schwefelsaurer noch in alkoholischer Lösung reduciren. Wird durch 4%ige $KMnO_4$-Lösung bei 0° hauptsächlich in Benzaldehyd und δ-Phenyllävulinsäure (S. 971) gespalten. — $Na_2.C_{19}H_{16}O_4$. Lamellen (aus heissem Alkohol). — $Ca.C_{19}H_{16}O_4$. Kryställchen. — $Ba.C_{19}H_{16}O_4$. — $Ag_2.C_{19}H_{16}O_4$. In heissem Wasser leicht lösliche Flocken.

Monoäthylester $C_{21}H_{22}O_4 = C_{19}H_{17}O_4(C_2H_5)$. *B.* Durch Condensation von je 1 Mol.-Gew. Dibenzylketon (Hptw. Bd. III, S. 229) und Bernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 283) mittels 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in ätherischer Lösung (ST., R., SCH., *A.* **308**, 175). — Lanzettförmige Krystalle (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 127,5—129°. Löslich in Aether, Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in heissem Wasser. Nimmt in Chloroformlösung langsam 2 Atom-Gew. Brom auf. — $Ba(C_{21}H_{21}O_4)_2$. Nädelchen (aus Wasser).

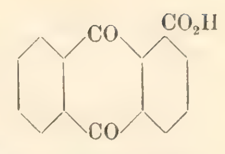
7. Benzylidensantoninsäure $C_{22}H_{24}O_4$ Nitroderivat des Anhydrids s. *m-Nitrophenylsantoninmethan Hptw. Bd. II, S. 1787.*

L. *Säuren $C_nH_{2n-22}O_4$ (*S. 1904—1907*).

I. *Säuren $C_{15}H_8O_4$ (*S. 1904—1905*).

1) ****β-Anthrachinoncarbonsäure*** $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1904—1905*). *B.* Durch Oxydation der Anthranol-β-Carbonsäure in alkalischer Lösung (S. 1015) mit Kaliumpermanganat (LIMPRICHT, *A.* **309**, 122). — *Darst.* Durch Erhitzen von Benzophenondicarbonsäure(2,4') (Spl. zu Bd. II, S. 1976) mit conc. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 80407; *Frdl.* **IV**, 335). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 290—292° (L., WIEGAND, *A.* **311**, 182). Schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Chloroform. Zersetzt sich beim Sublimiren theilweise unter CO_2-Abspaltung.

Dinitroanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_6O_8N_2 = NO_2.C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Dinitroanthranol-β-Carbonsäure (S. 1015) mit Chromsäure und Eisessig (LIMPRICHT, *A.* **309**, 123). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 315°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.



2) *„*γ-Anthrachinoncarbonsäure*", *Anthrachinoncarbonsäure(1):*
(*S. 1905, Z. 3 v. o.*). *B.* Beim Erhitzen von 3-Benzoylphtalsäure oder 2-Benzoylisophtalsäure (Spl. zu Bd. II, S. 1977) mit Vitriolöl auf 145—150° (Gräbe, Leonhardt, *A.* **290**, 231). — *Darst.* Man trägt Benzoylphtalsäure in die 10-fache Menge auf 150° erhitzte, conc. Schwefelsäure ein, erhält noch 5 Minuten auf dieser Temperatur und giesst die olivgrüne Lösung dann sofort auf Eis (Gr., Blumenfeld, *B.* **30**, 1115). — Schmelzp.: 293—294°. Wird von Natronlauge + Zinkstaub blutroth gefärbt. Wird durch Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung zu 1-Anthracencarbonsäure (S. 877) reducirt (Gr., B.).

Methylester $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_7O_2(CO_2.CH_3)$. Hellgelb. Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in kaltem Methylalkohol (Gr., Bl., *B.* **30**, 1116).

Aethylester $C_{17}H_{12}O_4 = C_{14}H_7O_2(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Aus der Säure und Alkohol durch Einwirkung von HCl (Gr., Bl., *B.* **30**, 1116). — Schmelzp.: 169°.

Amid $C_{15}H_9O_3N = C_{14}H_7O_2(CO.NH_2)$. Schmelzp.: 280°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Sublimirbar (Gr., Bl., *B.* **30**, 1116).

S. 1905, Z. 5 v. u. statt: „Säuren $C_{17}H_{12}O_3$" lies: „Säuren $C_{17}H_{12}O_4$".

4. *Säuren $C_{18}H_{14}O_4$ (*S. 1906—1907*).

S. 1906, Z. 14 v. o. statt: „Verbindung $C_{14}H_{10}O$" ist: „Verbindung $C_{17}H_{12}O$" zu lesen und die Structurformeln sind zu streichen.

2) **Dibenzalbernsteinsäure* $\begin{matrix} C_6H_5.CH:C.CO_2H \\ \vert \\ C_6H_5.CH:C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 1906, Z. 20 v. o.*). Schmelzp.: 218° unter Zersetzung (Stobbe, *C.* **1900** II, 561). Giebt bei der Oxydation Benzaldehyd und Oxalsäure, bei der Reduction Dibenzylbernsteinsäure (S. 1098).

Dibenzalbernsteinsäureanhydrid $C_{18}H_{12}O_3$. Citronengelb. Schmelzp.: 203—204° (St., *C.* **1900** II, 561). Liefert bei der Insolation seiner jodhaltigen Benzollösung die stereoisomeren, farblosen Anhydride (s. u.).

Isodibenzalbernsteinsäureanhydrid $C_{18}H_{12}O_3$. *B.* Bei der Insolation jodhaltiger Benzollösungen des isomeren, citronengelben Anhydrids neben dem anderen Isomeren (s. u.) (St., *C.* **1900** II, 561). — Körnchen. Schmelzp.: 254—255°. Farblos und in Benzol schwerer löslich als das gelbe Anhydrid. Giebt eine farblose Säure, welche sich anhydrisirt, ohne vorher zu schmelzen.

Allodibenzalbernsteinsäureanhydrid $C_{18}H_{12}O_3$. *B.* Siehe oben Isodibenzalbernsteinsäureanhydrid (St., *C.* **1900** II, 561). — Schüppchen. Schmelzp.: 223°. Farblos und in Benzol schwerer löslich als das gelbe Anhydrid. Giebt eine farblose Säure vom Schmelzp.: 203—210°.

6) ***Methylphenyldiketohydrindenessigsäure*** $CH_3.C_6H_3(CO)_2:C(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. Aethylester $C_{20}H_{18}O_4 = C_{18}H_{13}O_4.C_2H_5$. *B.* Aus Methylphenyldiketohydrinden, Chloressigsäureester und Natriumäthylat (Blank, *B.* **29**, 2378). — Krystalle aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 95—96°.

7) ***β-Oxynaphtyl-o-Methylolbenzoësäure*** $HO.C_{10}H_6.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Anhydrid, β-Oxynaphtylphtalid $C_{18}H_{12}O_3 = C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CH.C_{10}H_6.OH \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Durch Einwirkung 73%iger Schwefelsäure auf ein Gemisch von Phtalaldehydsäure und β-Naphtol (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* **31**, 2802). — Körnige, rhomboëdrische (?) Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 234—235°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol.

8) ***α-Oxynaphtyl-o-Methylolbenzoësäure*** $HO.C_{10}H_6.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Anhydrid, 4-Oxy-1-Naphtylphtalid $C_{18}H_{12}O_3 = C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CH.C_{10}H_6.OH \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Durch Einwirkung 73%iger Schwefelsäure auf ein Gemisch von Phtalaldehydsäure und α-Naphtol (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* **31**, 2802). — Mikroskopische Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 222—223°. Leicht löslich in heissem Alkohol, viel schwerer in Eisessig und Benzol.

9) ***Phenyl-β-Oxynaphtylglykolsäure*** $C_6H_5.C(OH)(C_{10}H_6.OH).CO_2H$. **Methyläther des Anhydrids, Phenyl-β-Oxynaphtylmethoxyessigsäurelacton** $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5.C(O.CH_3).C_{10}H_6$ / $CO—O$. *B.* Durch Kochen von Phenyl-β-Oxynaphtylbromessigsäurelacton mit Methylalkohol, dem einige Tropfen Wasser zugesetzt sind, neben anderen Producten (SIMONIS, *B.* **31**, 2824). — Gelbe Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich, ausser in Wasser.

Phenyl-β-Oxynaphtyläthoxyessigsäure $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_5.C(O.C_2H_5)(C_{10}H_6.OH).CO_2H$. *B.* Die Baryumsalze entstehen aus dem Lacton (s. u.) durch Kochen mit Barytwasser (S., *B.* **31**, 2825). — $Ba.C_{20}H_{16}O_4$ und $Ba(C_{20}H_{17}O_4)_2$. Fast unlöslich in Wasser.

Phenyl-β-Oxynaphtyläthoxyessigsäurelacton $C_{20}H_{16}O_3 = C_6H_5.C(O.C_2H_5).C_{10}H_6$ / $CO—O$. *B.* Entsteht neben zwei tiefgelben, bei 187° bezw. 223° schmelzenden Verbindungen, welche conc. Schwefelsäure roth färben, durch Kochen von Phenyl-β-Oxynaphtylbromessigsäurelacton (S., *B.* **31**, 2824). — Schmelzp.: 145°. Lösung in conc. Schwefelsäure blau.

Phenyl-β-Oxynaphtylphenoxyessigsäurelacton $C_{24}H_{16}O_3 = C_6H_5.C(O.C_6H_5).C_{10}H_6$ / $CO—O$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenyl-β-Oxynaphtylbromessigsäurelacton und Phenol (S., *B.* **31**, 2825). — Krystalle aus viel siedendem Benzol. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Phenyl-β-Oxynaphtylbenzyloxyessigsäurelacton $C_{25}H_{18}O_3 = C_6H_5.C(O.CH_2.C_6H_5).C_{10}H_6$ / $CO—O$. *B.* Durch Kochen von Phenyl-β-Oxynaphtylbromessigsäurelacton mit Benzylalkohol, dem einige Tropfen Wasser zugesetzt sind (S., *B.* **31**, 2825). — Krystalle aus Aether-Alkohol. Schmelzp.: 181°.

10) ***2,3-Diphenylcyclopenten(3)-ol(2)-on(5)-Carbonsäure(1), Anhydracetonbenzilcarbonsäure*** $C_6H_5.C \;\; CH$ / $C_6H_5.C(OH).CH.CO_2H$ $>CO$ (vgl. JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1020). *B.* Durch Condensation von Acetondicarbonsäure mit Benzil mittels wässerig-alkoholischer Kalilauge (J., LANDER, *Soc.* **71**, 140). — Krystallisirt wasserfrei in länglichen, dicken Tafeln (Schmelzp.: 167—168°) und mit 1 Mol. Wasser in dünnen Tafeln oder flachen Nadeln, die auf dem Wasserbade schmelzen, dann wieder erstarren und bei 167—168° von Neuem schmelzen. Wird in Sodalösung durch kalte Permanganatlösung schnell oxydirt. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine intensive Rothfärbung. Wird durch conc. Jodwasserstoffsäure in Diphenylcyclopentenon (Schmelzp.: 110°) verwandelt. Bei der Oxydation durch Hypobromit entstehen Diphenylmaleïnsäureanhydrid (S. 1099) und Diphenylfumarsäure (S. 1099). Durch Oxydation mit Chromtrioxyd entsteht eine Säure $C_{18}H_{12}O_4$ (S. 1106), durch Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{48}H_{38}O_5N_4$ (Hptw. Bd. IV, S. 712, Z. 27 v. o.). — $Ag.C_{18}H_{13}O_4$. Weisser Niederschlag.

4a. Säuren $C_{19}H_{16}O_4$.

1) ***2-Phenyl-3-Benzoylcyclopentanon(4)-carbonsäure(1)*** $C_6H_5.CH.CH.CO_2H$ / $C_6H_5.CO.CH.CO$ $>CH_2$. **Methylester** $C_{20}H_{18}O_4 = C_{19}H_{15}O_4.CH_3$. *B.* Man giebt eine ätherische Lösung von 5,7 g γ-Phenacyl-γ-Phenylbrenzweinsäuredimethylester (Spl. zu Bd. II, S. 1978) zu 1,75 g in Aether suspendirtem Natriummethylat und kühlt sofort durch Eiswasser; nach eintägigem Stehen wird 5%ige Schwefelsäure im Ueberschuss zugefügt, die Aetherschicht kurze Zeit mit Sodalösung geschüttelt und dann verdunstet (STOBBE, *A.* **314**, 142). — Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Petroleumäther, löslich in Natronlauge, langsamer in Sodalösung. Die heiss bereitete Lösung in Alkohol oder Aether giebt mit $FeCl_3$ Rothfärbung; die kalt bereiteten Lösungen geben diese Reaction erst nach längerer Zeit. Wird durch Aetzalkalien zu Phenacylphenylbrenzweinsäure aufgespalten.

Semicarbazon des Methylesters $C_{21}H_{21}O_4N_3$. Schmelzp.: 231—232° (Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol (ST.).

2) ***1-Aethylsäure-2,3-Diphenylcyclopenten(1)-ol(3)-on(5), α-Anhydrobenzillävulinsäure*** $C_6H_5.C(OH).CH_2$ / $C_6H_5C \;\; C.CH_2.CO_2H$ $>CO$. *B.* Durch Condensation von Benzil

(Hptw. Bd. III, S. 280) mit Lävulinsäure (Spl. Bd. I, S. 241) (JAPP, MURRAY, *Soc.* **71**, 146). — Nadeln. Schmelzp.: 178—179°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in heissem Wasser. Giebt mit conc. Schwefelsäure braune Färbung. Das Natriumsalz wird nur langsam durch Permanganat in der Kälte oxydirt. Durch Hydroxylamin entsteht das Hydroxylaminderivat $C_{19}H_{19}O_4N$ (s. u.). Durch kurzes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) entsteht Diphenylcyclopentenonessigsäure (S. 1018—1019), durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,75) und amorphem Phosphor Methyldiphenylcyclopentan (S. 120). — $Ba(C_{19}H_{15}O_4)_2 + 5H_2O$.

Hydroxylaminderivat $C_{19}H_{19}O_4N$ (?). *B.* Aus α-Anhydrobenzillävulinsäure und Hydroxylamin $C_{19}H_{16}O_4 + NH_2.OH + H_2 = C_{19}H_{18}O_3(N.OH) + H_2O$ (J., M., *Soc.* **71**, 149). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 122—123° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. Das Kaliumsalz ist schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_{19}H_{18}O_4N$. Weisser Niederschlag.

3) ***1-Aethylsäure-2,3-Diphenylcyclopenten(3)-ol(2)-on(5), β-Anhydrobenzillävulinsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.C & = CH \\ | & >CO \\ C_6H_5.C(OH).CH.CH_2.CO_2H & \end{matrix}$. *B.* In geringer Menge neben der α-Säure (S. 1104) bei der Condensation von Benzil mit Lävulinsäure (JAPP, MURRAY, *Soc.* **71**, 146). — Die Säure geht schnell in ihr Lacton (s. u.) über. Das Natriumsalz wird durch Permanganat in der Kälte sofort oxydirt. — $Ag.C_{19}H_{15}O_4$. Weisser Niederschlag.

Anhydrid, β-Anhydrobenzillävulolacton $C_{19}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C:CH \\ C_6H_5.C.CH \\ O.CO \end{matrix}$ (with >CO and >CH_2). Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 151—152°. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Natriumcarbonatlösung. Giebt mit conc. Schwefelsäure schwach gelbe Färbung. Wird durch HJ zu Diphenylcyclopentenonessigsäure (S. 1018—1019) reducirt (J., M., *Soc.* **71**, 148).

4) ***β-Phenyl-γ-Acetyl-γ-Benzoylcrotonsäure*** $(C_6H_5.CO)(CH_3.CO)CH.C(C_6H_5):CH.CO_2H$. **Anhydrid** $C_{19}H_{14}O_3$. Methylphenylbenzoyl-α-Pyron $C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup CH — CO \\ \diagdown C(CO.C_6H_5):C.CH_3 \end{matrix}>O$ oder Acetyldiphenyl-α-Pyron $C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup CH — CO \\ \diagdown C(CO.CH_3):C.C_6H_5 \end{matrix}>O$. *B.* Durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Benzoylaceton (Hptw. Bd. III, S. 269) und Phenylpropiolsäureäthylester (S. 862) mit 0,5 g Natriumäthylat (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 416). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—144°. Durch folgeweise Behandlung mit NH_3 und $AgNO_3$ entsteht das Silberammoniaksalz $Ag.C_{19}H_{16}O_3N$.

Verbindung $C_{21}H_{21}O_3N = C_6H_5.C\begin{matrix} \lessdot CH.CO.O.C_2H_5 \\ \lessdot C(CO.CH_3):C(C_6H_5).NH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus dem Silberammoniaksalz $Ag.C_{19}H_{16}O_3N$ (s. o.) und Jodäthyl (R., CUNINGTON, *Soc.* **75**, 781). — Gelbe Platten. Schmelzp.: 161—162°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Giebt beim Erhitzen auf 300° α′,γ-Diphenyl-β′-acetyl-α-oxypyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 459).

M. *Säuren $C_nH_{2n-24}O_4$ (*S. 1908—1912*).

I. *Säuren $C_{18}H_{12}O_4$ (*S. 1908—1910*).

1) ****Phenanthroxylenacetessigsäure*** $\begin{matrix} C_6H_4.C:C(CO.CH_3).CO_2H \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$ (*S. 1908*). *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phenanthrenchinon (Hptw. Bd. III, S. 440) mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester, 2—3 Vol. Alkohol und wenig Piperidin (LACHOWICZ, *M.* **17**, 344). — Schmelzp.: 188°.

S. 1909, Z. 2 v. o. statt: „$C_{14}H_{10}O$“ lies: „$C_{17}H_{12}O$“.

6) ***1-Phenylnaphtalindicarbonsäure(2,3)***: (Strukturformel: Naphtalinring mit CO_2H, CO_2H, C_6H_5). *B.* Siehe das Anhydrid (S. 1106). Die Salze entstehen aus dem Anhydrid durch Lösen in Alkalien; aus diesen Lösungen wird durch Säuren nicht die freie Säure, sondern wieder das Anhydrid abgeschieden. — Durch Destillation des Baryumsalzes mit $Ba(OH)_2$ entsteht α-Phenylnaphtalin (S. 124) (MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 93). — $Na_2.C_{18}H_{10}O_4 + 4^1/_2H_2O$. Weisse Tafeln. — $Ca.C_{18}H_{10}O_4 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba.C_{18}H_{10}O_4 + 3H_2O$ (?). Körniger Niederschlag. — $Ag_2.C_{18}H_{10}O_4$. Körniger Niederschlag.

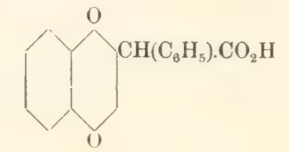
Dimethylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_{16}H_{10}(CO.O.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Anhydrid (S. 1106) durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure (M., B., *Am.* **20**, 94). — Weisse

Prismen. Schmelzp.: 118—120°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol. und heissem Aether.

Anhydrid $C_{18}H_{10}O_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylpropiolsäure (S. 861) mit Essigsäureanhydrid (M., B., *Am.* **20**, 89). — Rechtwinkelige Prismen. Schmelzp.: 255°. In frisch gefälltem Zustande leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Natriumcarbonat. Unzersetzt destillirbar. Giebt bei der Reduction durch Natriumamalgam eine zweibasische Säure $C_{18}H_{16}O_4$ (S. 1102, Nr. **5**, 11), bei der Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung ein Phenylnaphtophtalid (S. 1018). Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht die 3-Phenylbenzoltetracarbonsäure(1,2,4,5) (Spl. zu Bd. II, S. 2085. (daneben anscheinend noch eine isomere Säure).

Anilinverbindung des Anhydrids $C_{18}H_{10}O_3 + NH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und dem Anhydrid $C_{18}H_{10}O_3$ durch Erhitzen auf 100° (M., B., *Am.* **20**, 97). — Krystalle. Schmelzp.: 194° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Natronlauge nicht gelöst, sondern verharzt.

7) ***Naphtochinon(1,4)-Phenylessigsäure(2)*:** **3-Chlorderivat des Nitrils, 3-Chlornaphtochinon(1,4)-Benzylcyanid(2)** $C_{18}H_{10}O_2NCl = C_{10}H_4O_2Cl.CH(CN).C_6H_5$. *B.* Aus 2,3-Dichlor-1,4-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 372) und Natrium-Benzylcyanid (S. 814) in Alkohol (Michel, *B.* **33**, 2403). — Gelbliche Säulchen aus viel Alkohol. Schmelzpunkt: 184°.



8) ***Phenylnaphtalin-Dicarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.C_{10}H_6.CO_2H$. **Amidsäuren** $C_{18}H_{13}O_3N = NH_2.CO.C_6H_4.C_{10}H_6.CO_2H$ und $CO_2H.C_6H_4.C_{10}H_6.CO.NH_2$. a) ***Niedrigschmelzende Amidsäure.*** *B.* Durch Einwirkung von mit HCl gesättigter Essigsäure auf Chrysochinonoxim (Spl. zu Bd. III, S. 462) bei 100° (Gräbe, Hönigsberger, *A.* **311**, 274). — Schmelzp.: 220°. Etwas löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich, über 200° erhitzt, unter Gasentwickelung.

b) ***Hochschmelzende Amidsäure.*** *B.* Durch Einwirkung von mit HCl gesättigtem Eisessig auf Chrysochinonoxim bei 100—140° (Gr., H., *A.* **311**, 274). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 260°.

9) ***Säure*** $C_{18}H_{12}O_4$. *B.* Durch Oxydation von Anhydracetonbenzilcarbonsäure (S. 1104) mit Chromtrioxyd (Japp, Lander, *Soc.* **71**, 143). — Nadeln. Schmelzp.: 205—207° unter Gasentwickelung. — $Ag.C_{18}H_{11}O_4$.

10) ***Diphenyltetrendicarbonsäure*** $\begin{matrix} C_6H_5.C:C.CO_2H \\ \cdot \quad \cdot \\ CO_2H.C:C.C_6H_5 \end{matrix}$ *ist nach Manthey (B.* **33**, *3084) die sogenannte „Phenenyltribenzoësäure" oder „Triphenyltrimesinsäure" (Hptw. Bd. II, S. 2040 u. Spl. dazu).*

2. *Säuren $C_{20}H_{16}O_4$ (*S. 1910—1911*).

3) ****4′,4″-Dioxytriphenylmethancarbonsäure(2), Phenolphtalin*** $(HO.C_6H_4)_2CH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1910—1911*). Dimethyläthersäure $C_{22}H_{20}O_4 = (CH_3O.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Phenolphtaleïndimethyläther (Spl. zu Bd. II, S. 1983) in Kalilauge mit Zinkstaub (Grande, *G.* **26** I, 228). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 149—150°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

***Phenolphtalinäthylester** $C_{22}H_{20}O_4 = (HO.C_6H_4)_2CH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1911, Z. 8 v. o.*). *Darst.* Man sättigt eine Lösung von Phenolphtalin (Hptw. Bd. II, S. 1910) in Alkohol unter Kühlung mit Salzsäuregas, lässt einige Tage stehen und erwärmt schliesslich 3—4 Stunden auf dem Wasserbade (Nietzki, Burckhardt, *B.* **30**, 175). — Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 156—158°. Mit Brom + Eisessig entsteht Tetrabromphenolphtalinester (s. u.).

Tetrabromphenolphtalinäthylester $C_{22}H_{16}O_4Br_4$. *B.* Aus Phenolphtalinäthylester (s. o.) und Brom in Eisessiglösung (Nietzki, Burckhard, *B.* **30**, 176). — Farblose Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 163°. Löslich in Alkalien. Wird in alkalischer Lösung von Ferricyankalium zu chinoïdem Tetrabromphenolphtaleïnester (Spl. zu Bd. II, S. 1984) oxydirt.

Diacetylderivat $C_{26}H_{20}O_6Br_4 = C_{22}H_{14}O_4Br_4(CO.CH_3)_2$. Schmelzp.: 231° (N., B.).

3a) ***2′,2″-Dioxytriphenylmethancarbonsäure(2)*** $(OH.C_6H_4)_2CH.C_6H_4.CO_2H$. *Derivate dieser Säure sind die im Hptw. Bd. II, S. 1911, Z. 14—39 v. o. irrthümlich sub 3 als Derivate des gewöhnlichen Phenolphtalins registrirten Verbindungen (Anhydrid und Ester des Anhydrids, sowie Dichloranhydrid).*

Anhydrid des 5',5''-Dinitroderivats, 2,7-Dinitrohydrofluoransäure $C_{20}H_{12}O_7N_2$ $= HO_2C.C_6H_4.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(NO_2)}{C_6H_3(NO_2)}>O$. (Bezifferung des Fluorankerns s. Spl. zu Bd. II, S. 1983). *B.* Durch 4-stdg. Erwärmen von 2,7-Dinitrofluoran (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit alkoholischem Schwefelammonium (R. MEYER, FRIEDLAND, *B.* **32**, 2111). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 245—247° unter Zersetzung. Die Lösung in alkoholischer Kalilauge färbt sich beim Kochen kirschroth. Lösung in conc. Schwefelsäure gelb, nach dem Erwärmen dunkler.

5) ***4,4'-Dioxytriphenylmethancarbonsäure(7)*** $(OH.C_6H_4)_2C(C_6H_5).CO_2H$. **Anhydrid des 2''-Aminoderivats** $\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH.C_6H_4)_2C — CO}{C_6H_4.NH}$ und Derivate *s. Phenolisatin und Derivate, Hptw. Bd. II, S. 1618, Z. 25—13 v. u.*

N. *Säuren $C_nH_{2n-26}O_4$ (*S. 1912—1914*).

S. 1912, Z. 22 v. u. statt: „$C_{20}H_{14}O_6$" lies: „$C_{20}H_{16}O_7$".

4. *Säuren $C_{22}H_{18}O_4$ (*S. 1913*).

3) **α-Orcinphtalin* (*S. 1913*). Zusammensetzung: $C_{22}H_{18}O_5$ (R. u. M. MEYER, *B.* **29**, 2633). *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von {α-Orcinphtaleïn mit Zinkstaub und Natronlauge (FISCHER, *A.* **183**, 72}; R. u. M. M., *B.* **29**, 2633). Man fällt durch H_2SO_4. — Krystalle aus Alkohol von 80%. Schmilzt bei 256°, dabei in α-Orcinphtaleïn übergehend. Löslich in Vitriolöl mit schwachgelber Farbe. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat $C_{24}H_{18}O_5$ (s. u.).

*Acetat. Zusammensetzung: $C_{24}H_{18}O_5$ (R. u. M. M.) $= C_6H_4.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_2(CH_3).O.C_2H_3O}{C_6H_2(CH_3)}>O$, mit CH über $CO — O$ verbunden (?) (*S. 1913, Z. 21 v. u.*). *B.* Durch 2-stdg. {Kochen von Orcinphtalin mit Essigsäureanhydrid (FISCHER}; R. u. M. M., *B.* **29**, 2634). Man giesst das Product in Alkohol und krystallisirt das ausgeschiedene Product zweimal aus Benzol um. — Schmelzp.: 219°. Unlöslich in Alkalien.

5. *Säuren $C_{23}H_{20}O_4$ (*S. 1913*).

3) ***Symm. Triphenylglutarsäure*** $HO_2C.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen ihres Nitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 180—200° (HENZE, *B.* **31**, 3061). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol, die 1 Mol. C_2H_6O enthalten, das sie bei 100° abgeben. Schmelzp.: 236—237°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol und Aether. — $Ag_2.C_{23}H_{18}O_4$. Schwärzt sich langsam am Licht.

Diäthylester $C_{27}H_{28}O_4 = C_2H_5.O_2C.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Säure (H., *B.* **31**, 3064). — Flocken aus eiskaltem $CHCl_3$ + Petroleumäther, die leicht verschmieren, bei 95° sintern und sich langsam bis gegen 110° verflüssigen.

Anhydrid $C_{23}H_{18}O_3$. *B.* Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure (H., *B.* **31**, 3063). — Rechteckige Täfelchen aus Aceton. Schmelzp.: 198—199°. Wandelt sich beim längeren Kochen mit Aceton grösstentheils in ein i s o m e r e s A n h y d r i d um, das concentrisch gruppirte Kryställchen oder Nadeln bildet, die oberhalb 170° sintern, unscharf bei 180° schmelzen und dabei in das ursprüngliche Anhydrid vom Schmelzp.: 198—199° übergehen. Beide Anhydride liefern dieselbe Triphenylglutarsäure vom Schmelzpunkt: 236°.

Amidnitril $C_{23}H_{20}ON_2 = CN.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine siedende, wässerig-alkoholische Lösung des Nitrils (s. u.) (H., *B.* **31**, 3064). — Krystalle aus Alkohol.

Nitril $C_{23}H_{18}N_2 = CN.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CN$. *B.* Aus α-Phenylzimmtsäurenitril (S. 872) und Benzylcyanid (S. 814) in Alkohol bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat (H., *B.* **31**, 3060). — Monokline Krystalle mit Zwillingsbildungen aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 137—138°. Zerfällt bei ca. 320° in Benzylcyanid, Benzalbenzylcyanid und etwas HCN. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge entstehen Phenylessigsäure (S. 812) und eine Säure vom Schmelzp.: 188—190°. Bei Einwirkung alkoholischer Salzsäure bildet sich das Amidnitril (s. o.). Die Reduction mit Natrium und Alkohol ergiebt HCN, Dibenzyl (S. 112) und β-Phenyläthylamin (S. 307).

6. *Säuren $C_{24}H_{22}O_4$ (*S. 1914*).

3) ***α-Oxo-β-Phenyl-β,γ-Dibenzyl-γ-Oxybuttersäure*** $C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5)[CH(OH).CH_2.C_6H_5].CO.CO.OH$. Anhydrid, α-Oxo-β-Phenyl-β,γ-Dibenzylbutyrolacton $C_{24}H_{20}O_3$ $= \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5).CH.CH_2.C_6H_5 \\ CO.CO.O \end{matrix}$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von α-Oxo-β-Phenyl-γ-Benzylbutyrolacton (S. 1098) mit Benzylchlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (ERLENMEYER jun., LUX, *B.* **31**, 2221). — Prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 67°. Schwer löslich in Wasser, sonst ziemlich leicht löslich.

O. *Säuren $C_nH_{2n-28}O_4$ (*S. 1914—1915*).

I. *Säuren $C_{20}H_{12}O_4$ (*S. 1914*).

S. 1914, Z. 25 v. u. statt: „134°" lies: „124°".

2) ***Diindonessigsäure*** $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO \\ C.CH(CO_2H).C\end{matrix}\rangle CH\ HC\langle\begin{matrix}CO \\ —\end{matrix}\rangle C_6H_4$. *B.* Durch Reaction zwischen 3-Bromindenon(1) (Spl. zu Bd. III, S. 168) und Malonester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat und Zerlegen des abgeschiedenen Natriumsalzes mittels Eisessigs (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2429). Aus 2,3-Dichlorindenon(1) (Hptw. Bd. III, S. 167, Z. 4 v. u.) durch Kochen mit 2 Mol.-Gew. Malonester und etwas mehr als 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2420; vgl. SCHL.). — Hellgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und siedendem Alkohol. — Na. $C_{20}H_{11}O_4$. Orangefarbener Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

2. *Säuren $C_{21}H_{14}O_4$ (*S. 1914*).

1) ****Dibenzoylbenzoësäuren*** $(C_6H_5.CO)_2C_6H_3.CO_2H$ (*S. 1914*). c) 2,6-Dibenzoylbenzoësäure. *B.* Entsteht neben dem 2,3-Derivat (s. u.) bei kurzem Erwärmen von Hemimellithsäureanhydrid (Spl. zu Bd. II, S. 2010) mit Benzol + $AlCl_3$ (GRÄBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 235). Man versetzt das Product mit heissem Wasser, löst den entstandenen Niederschlag in Natronlauge und fällt die kalte Lösung durch Salzsäure. — Krystallinisch. Scheidet sich aus den Lösungen in Alkohol und Aether ölig ab. Schmelzpunkt: gegen 100°.

d) 2,3-Dibenzoylbenzoësäure. *B.* Bei 5—6-stdg. Erwärmen von Hemimellithsäureanhydrid (Spl. zu Bd. II, S. 2010) mit Benzol + $AlCl_3$ (G., L., *A.* **290**, 233). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation entsteht Phtalophenon (S. 1019).

3. *Säuren $C_{22}H_{16}O_4$ (*S. 1914—1915*).

2) ***Phenyldibenzoylessigsäure*** $(C_6H_5.CO)_2C(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer heissen Eisessiglösung von Anhydrodibenzilacetessigsäureäthylester mit CrO_3 (JAPP, LANDER, *Soc.* **69**, 741). — Nadeln aus Essigester + Ligroïn. Schmilzt bei 200°, dabei in CO_2 und Phenyldibenzoylmethan (Hptw. Bd. III, S. 306) zerfallend. — Ag.Ā. Niederschlag.

S. 1915, Z. 13 v. o. statt: „132°" lies: „123°".

Oα. Säuren $C_nH_{2n-30}O_4$.

I. α-Benzyliden-γ,γ-Diphenylitaconsäure $C_{24}H_{18}O_4 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C:C.CO_2H \\ C_6H_5.CH:C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Das

Natriumsalz entsteht durch Condensation von γγ-Diphenylitaconsäureester (S. 1100) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumalkoholat (STOBBE, *B.* **30**, 95; *C.* **1900** II, 561). — $Ca.C_{24}H_{16}O_4 + 3H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird bei 110° wasserfrei.

a) Gelbe Modification. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 218—219° (unter Zersetzung). Liefert bei der Insolation ihrer jodhaltigen Benzollösung eine farblose, stereoisomere Säure (s. u.) und auch eine dritte isomere Säure vom Schmelzp.: 247°. — $Ca.C_{24}H_{16}O_4$.

b) Farblose Modification. *B.* Durch Insolation ihres gelben Isomeren (s. o.) in jodhaltiger Benzollösung (ST., *C.* **1900** II, 561). — Schwerer löslich in Benzol als ihr Isomeres.

Anhydride $C_{24}H_{16}O_3$. a) Anhydrid der gelben Säure. Roth gefärbt. Schmelzpunkt: 218° (St., *C.* **1900** II, 561). Liefert bei der Insolation seiner jodhaltigen Benzollösung ein isomeres, schwerer lösliches, farbloses Anhydrid (s. u.).

b) Anhydrid der farblosen Säure. *B.* Durch Umlagerung des isomeren, rothen Anhydrids (s. o.) bei Insolation seiner jodhaltigen Benzollösung. — Schmelzp.: 267° (St., *C.* **1900** II, 561).

P. *Säuren $C_nH_{2n-32}O_4$ (*S. 1915—1916*).

2. 2,3-Diphenyl-4-Benzylidencyclopenten (I)-ol (3)-on (5)-Carbonsäure (I), Benzyliden-Anhydroacetonbenzil-α-carbonsäure $C_{25}H_{18}O_4$ = $C_6H_5.C \!=\! C.CO_2H$ | >CO $C_6H_5.C(OH).C:CH.C_6H_5$. *B.* 5 g Anhydroacetonbenzilcarbonsäure (S. 1104), 1,25 g Kalilauge, 2 g Benzaldehyd und 60 g absoluter Alkohol werden 5 Wochen stehen gelassen (Japp, Findlay, *Soc.* **75**, 1025). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmilzt bei 245° unter Zersetzung.

3. I-Aethylsäure-2,3-Diphenyl-4-Benzylidencyclopenten(I)-ol(3)-on(5), Benzyliden-α-Anhydrobenzilllävulinsäure $C_{26}H_{20}O_4$ = $C_6H_5.C \!=\! C.CH_2.CO_2H$ | >CO $C_6H_5.C(OH).C:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von α-Anhydrobenzilllävulinsäure (S. 1104—1105) mit Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von KOH (Japp, Findlay, *Soc.* **75**, 1024). — Nadeln aus Essigester-Ligroïn. Schmilzt bei 214—216° unter Zersetzung.

S. 1916, Z. 23 v. o. statt: „Diphenylfluoranmethylsäure" lies: „Diphenylfluorenmethylsäure".

R. Säuren $C_nH_{2n-36}O_4$.

Diphenyldiphenylenbernsteinsäure $C_{28}H_{20}O_4$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots \\ C_6H_4\end{matrix}\!>C(CO_2H).C(C_6H_5)_2.CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht neben anderen Producten bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Benzilsäure; man verseift das Anhydrid mit methylalkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (Klinger, Lonnes, *B.* **29**, 734). — Weisse Flocken. Verwandelt sich beim Trocknen in das Anhydrid (s. u.).

Anhydrid $C_{28}H_{18}O_3$ = $\begin{matrix}(C_6H_4)_2C.CO\\ \vdots \\ (C_6H_5)_2C.CO\end{matrix}\!>O$. *B.* S. o. — Krystalle aus Aceton. Schmelzpunkt: 256°. Rauchende Jodwasserstoffsäure erzeugt bei 160° Diphenylessigsäure und Diphenylenessigsäure. Beim Kochen mit äthylalkoholischer Kalilauge entsteht Diphenyldiphenylenpropionsäure.

XXVI. *Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff (*S. 1917—1989*).

A. *Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ und $C_nH_{2n-6}O_5$ (*S. 1917*).

3. Pulegonmalonsäure $C_{13}H_{20}O_5$ = $CH_3.CH\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CO\end{matrix}\!>\!CH.C(CH_3)_2.CH(CO_2H)_2$ s. *Spl. zu Bd. III, S. 511.*

B. *Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$ (*S. 1917—1933*).

I. *Säuren $C_7H_6O_5$ (*S. 1917—1927*).

1) ***Pyrogallolcarbonsäure, 2,3,4-Trioxybenzoësäure(1)*** $(HO)_3C_6H_2.CO_2H$ (*S. 1917—1918*). Lösungs- und Neutralisations-Wärme: Massol, *Bl.* [3] **23**, 616. — $Na.C_7H_5O_5 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Verliert 2 Mol. Wasser bei

115°, das dritte aber erst beim Erhitzen auf 190° im Stickstoffstrome; bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

Dimethylätherpyrogallolessigsäurecarbonsäure $C_{11}H_{12}O_7 = (CH_3.O)_2^{3,4}C_6H_2(O.CH_2.CO_2H)^2(CO_2H)^1$. *B.* Bei der Oxydation des Tetramethyl-Hämatoxylins durch $KMnO_4$ (neben anderen Producten) (PERKIN jun., YATES, *P. Ch. S.* Nr. 223). — Schmelzp.: 214°. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° entsteht Pyrogallol. Durch Essigsäureanhydrid entsteht ein Anhydrid $C_{11}H_{10}O_6$ (Schmelzp.: 154°). — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_7$.

S. 1918, Z. 26 v. u. Die Formeln müssen lauten: „$C_{20}H_{20}O_{14} = C_{10}H_5(C_2H_3O)_5O_9$".

2) ***2,4,6-Trioxybenzoësäure(1), Phloroglucincarbonsäure*** $(HO)_3C_6H_2.CO_2H$ (*S. 1918—1919*). **Methylester** $C_8H_8O_5 = (HO)_3C_6H_2.CO_2.CH_3$. *B.* 10 g trockenes, phloroglucincarbonsaures Silber werden mit 30 g CH_3J übergossen und 3 Stunden gekocht (HERZIG, WENZEL, *B.* **32**, 3541). — Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp.: 166° bis 168°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Benzol und Wasser.

S. 1919, Z. 4 v. o. statt: „B. 252" lies: „A. 252".

Die im Hptw. Bd II, S. 1919, Z. 12—24 v. o. behandelte *Asaronsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3.O)_3C_6H_2.CO_2H$ *ist nicht Trimethylätherphloroglucincarbonsäure, sondern eine* Trimethylätheroxyhydrochinoncarbonsäure; *vgl. Spl. Bd. II, S. 1113.* {Beim Glühen mit Kalkhydrat .... Trimethyläther} des Oxyhydrochinons {.... ein ....} (WILL, *B.* **21**, 615).

3) ***Gallussäure, 3,4,5-Trioxybenzoësäure(1)*** $(HO)_3C_6H_2.CO_2H$ (*S. 1919—1926*). *V.* Im Holze von Quebracho colorado (Argentinien) (PERKIN, GUNNELL, *Soc.* **69**, 1307). In Coriaria thymifolia und C. ruscifolia (EASTERFIELD, *Soc.* **79**, 122). In der Rinde von Hamamelis virginica L. (GRÜTTNER, *Ar.* **236**, 293). — *B.* Aus Hamamelitannin (Spl. zu Bd. III, S. 684) durch Hydrolyse mittels Säuren oder durch Schimmelpilze: GR., *Ar.* **236**, 293, 313. Durch Erhitzen von Oxytrimethyläthergallussäure mit Jodwasserstoffsäure (HAMBURG, *M.* **19**, 607). 3,4-Dimethyläthergallussäure entsteht aus 5-Nitroveratrumsäure (S. 1029) durch Austausch von NO_2 gegen OH (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 191). — Bei 15° lösen je 100 Thle. Alkohol, 22,2 Thle. Gallussäure, Aceton: 29,4 Thle., Essigester: 8,4 Thle., Aether: 2,5 Thle. (ROSENHEIM, SCHIDROWITZ, *Soc.* **73**, 882). Lösungswärme, Neutralisationswärme: MASSOL, *Bl.* [3] **23**, 614.

S. 1919, Z. 34 v. o. statt: „218" lies: „118".

Bei der Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf die wässerige Lösung der Gallussäure entstehen vier verschiedene Methylendigallussäuren (Spl. zu Bd. II, S. 2099) (MOEHLAU, KAHL, *B.* **31**, 259). Bei der Condensation mit Acetaldehyd in Gegenwart conc. Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_9$ (?), die aus Alkohol in Prismen krystallisirt, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen; ihre Lösungen in Alkalien färben sich an der Luft gelbbraun; Nitrosylschwefelsäure färbt die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure violett. Mit Benzaldehyd entsteht eine analoge Verbindung $C_{28}H_{16}O_8$, die aus 50%iger Essigsäure in Form undurchsichtiger Krystallwarzen herauskommt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig leicht löslich ist; ihre braune Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Nitrose schmutzig rothviolett gefärbt; Alkalien lösen sie mit vergänglicher rothbrauner Farbe (KAHL, *B.* **31**, 151). Durch Condensation mit p-Cumarsäure (S. 952) entsteht Oxystyrogallol (Spl. zu Bd. II, S. 2059) (SLAMA, *C.* **1899** II, 967). Condensation mit Dimethylanilin (S. 148) mittels $POCl_3$ in Gegenwart von $ZnCl_2$ zu blauen Farbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 79571; *Frdl.* **IV**, 506. Condensation mit o-Nitrosonaphtolen oder o-Aminonaphtolen zu braunen beizenziehenden Farbstoffen: ASHWORTH, SANDOZ, D.R.P. 75633, 75634; *Frdl.* **IV**, 504, 505. Condensation von Gallussäure und Gallussäurederivaten mit Nitrosodialkylanilinen (oder Dialkylaminoazobenzolen) führt zu den Farbstoffen der Gallocyaningruppe (vgl. Hptw. Bd. III, S. 677); s. die Patentliteratur in *Frdl.* **I**, 267—270; **II**, 158, 167—173; **IV**, 485. Verwendung zur Darstellung von Thioninfarbstoffen: NIETZKI, D.R.P. 73556, 76923, 79172; *Frdl.* **III**, 360; **IV**, 455, 456. Verhalten im Organismus: HARNACK, *H.* **24**, 115. — Eine 1%ige Gallussäure-Lösung färbt sich mit Cyankaliumlösung (1 : 30) vorübergehend hellrubinroth (GRIGGI, *C.* **1899** I, 454). Quantitative Bestimmung: JEAN, *C.* **1900** I, 1107.

S. 1919, Z. 3 v. u. statt: „1921" lies: „1926".

Hydroxyantimonylgallussäure $C_6H_2(CO_2H)(OH):O_2:Sb.OH$ (CAUSSE, *A. ch.* [7] **14**, 560). — $C_6H_2(CO_2K)(OH):O_2:Sb.OH$. Mikroskopische Krystalle. Löslich in Wasser. — $C_6H_2(CO_2H)(OH):O_2:SbCl$. Mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser. Durch viel Wasser dissociirt. — $C_6H_2(CO_2H)(OH):O_2:SbBr$. Farblose, hygroskopische Krystalle. — Wismuthoxyjodidgallat (Airol) $(HO)_3C_6H_2.CO_2.Bi(OH).J$. Grünlichgraues Pulver. Geschmacklos, geruchlos, lichtbeständig, unbeständig gegen Luft und siedendes Wasser. Scheidet mit conc. Schwefelsäure Jod ab (vgl. HAEGLER, *C.* **1896** I, 764; TORELLI, *C.* **1898** I,

857). Darstellung und Verwendung als Antisepticum: HOFFMANN, TRAUB & Co., D.R.P. 80399, 82593; *Frdl.* **IV**, 1122, 1123.

*Methylester $C_8H_8O_5 = (HO)_3C_6H_2.CO_2.CH_3$ (*S. 1920—1921*). *Darst.*: KERN, SANDOZ, D.R.P. 45786; *Frdl.* **II**, 167; HAMBURG, *M.* **19**, 594. — Schmelzp.: 202°. Aus Methylalkohol wasserfreie, rhombische Krystalle. Aus heissem Wasser bilden sich wasserhaltige Nadeln, welche bei 100—110° ihr Krystallwasser verlieren. — Hydroxyantimonylgallussäuremethylester $C_6H_2(CO_2.CH_3)(OH):O_2:Sb.OH$. *B.* Aus Gallussäureester und $SbCl_3$ in alkoholischer Lösung und darauf folgende Behandlung mit heissem Wasser (CAUSSE, *A. ch.* [7] **14**, 557). Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkalien, etwas löslich in Halogenwasserstoffsäuren. — $C_6H_2(CO_2.CH_3)(OH):O_2:SbCl$. Farblose Krystalle.

*Gallacetol $C_{10}H_{10}O_6 + 3H_2O = (HO)_3C_6H_2.CO_2.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 1921*). *B.* {.... (FRITSCH, ...}; D.R.P. 73700; *Frdl.* **III**, 970).

3-Methyläthersäure $C_8H_8O_5 = (CH_3.O)^3(HO)_2^{4,5}C_6H_2(CO_2H)^1$. *B.* 3-Methoxy-4-Oxy-5-Diazobenzoësäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1557) wird mit Natriumcarbonatlösung gekocht (VOGL, *M.* **20**, 397). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 199—200°. Liefert mit Jodwasserstoffsäure Gallussäure und CH_3J.

***3,5-Dimethyläthersäure, Syringasäure** $C_9H_{10}O_5 = (CH_3.O)_2^{3,5}(HO)^4C_6H_2(CO_2H)^1$ (*S. 1921*). *B.* Als Acetylderivat durch Oxydation der Acetylsinapinsäure (S. 1126) (GADAMER, *B.* **30**, 2332).

***Trimethyläthersäure** $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3.O)_3C_6H_2.CO_2H$ (*S. 1921*). *B.* Bei der alkalischen Oxydation der Fraction vom Kp: 277—283° des Petersilienöls mittels Permanganat (BIGNAMI, TESTONI, *G.* **30** I, 247). — Schmelzp.: 168°.

*Methylester $C_{11}H_{14}O_5 = C_{10}H_{11}O_5.CH_3$ (*S. 1921*). *Darst.*: HAMBURG, *M.* **19**, 595).

***Methylenmethyläthergallussäure, Myristicinsäure** $C_9H_8O_5 = CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2(O.CH_3).CO_2H$ (*S. 1921—1922*). *B.* Bei der Oxydation der Fraction vom Kp: 277—283° des Petersilienöls in alkalischer Lösung mittels $KMnO_4$ (BIGNAMI, TESTONI, *G.* **30** I, 243). — Aus Methylalkohol Nadeln. Schmelzp.: 212°.

Gallusschwefelsäure s. *Hptw. Bd. II, S. 1924.*

***Triacetylgallussäure** $C_{13}H_{12}O_8 = (C_2H_3O_2)_3C_6H_2.CO_2H$ (*S. 1922*). Nimmt im Gegensatz zu der Gallussäure bei Behandlung mit HÜBL's Reagens (Jodquecksilberchlorid) kein Jod auf (BOETTINGER, *Ch. Z.* **21**, 57).

***Tribenzoylgallussäure** $C_{28}H_{18}O_8 = (C_7H_5O_2)_3C_6H_2.CO_2H$ (*S. 1922*). *B.* Aus Gallussäure, Benzoylchlorid und Pyridin in der Kälte (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 110). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 191—192° (E., H.); 186° (LANDSHOFF & MEYER, D.R.P. 93942; *Frdl.* **IV**, 1236).

Methylester $C_{29}H_{20}O_8 = C_{28}H_{17}O_8.CH_3$. Warzenförmige Aggregate. Schmelzpunkt: 139° (E., H., *A.* **301**, 110).

Salicylsäurederivat der Gallussäure $C_{14}H_{10}O_7$, „Salitannol". *B.* Molekulare Mengen Salicylsäure (S. 885) und Gallussäure werden durch $POCl_3$ condensirt (DÖBNER, D.R.P. 94281; *C.* **1898** I, 229). — Weisses, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, kaum löslich in Alkohol. Schmelzp.: 210° unter Zersetzung. Wird durch Alkalicarbonate in der Kälte nicht, durch Aetzalkali sehr leicht gelöst, aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Antiseptisches Mittel für Wundbehandlung.

Trisbenzolsulfonylgallussäure $C_{25}H_{18}O_{11}S_3 = (C_6H_5.SO_2.O)_3C_6H_2.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von $C_6H_5.SO_2Cl$ (S. 69) auf Gallussäure in alkalischer Lösung (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543). — Schmelzp.: 200—208°.

***Gallanilid** $C_{13}H_{11}O_4N = (HO)_3C_6H_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 1923*). *B.* Durch Erhitzen von Gallamid (Hptw. Bd. II, S. 1922) mit 2 Thln. Anilin im SO_2-Strom auf 184° (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] **63**, 82).

p-Phenetid $C_{15}H_{15}O_5N = (HO)_3C_6H_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin (S. 397) und Gallamid (Hptw. Bd. II, S. 1922) [oder Gallanilid (s. o.) oder Tannin (S. 1113)] bei 180—190° (GN., GA., *J. pr.* [2] **63**, 77). — Nädelchen oder Blättchen aus Wasser mit $1\frac{1}{2}H_2O$. Schmelzp.: 219°. Verliert an der Luft Krystallwasser. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Färbt sich mit $FeCl_3$ graublau. Ist gegen Säuren ziemlich beständig. Wird von Alkalien unter Zersetzung gelöst. — Verbindung mit Anilin $C_{15}H_{15}O_5N + 2C_6H_7N$. Nadeln. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether (GN., GA.).

Triacetylderivat $C_{21}H_{21}O_8N = (C_2H_3O_2)_3C_6H_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus dem Phenetid (s. o.) durch siedendes Essigsäureanhydrid (GN., GA., *J. pr.* [2] **63**, 86). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 133—134°. Färbt sich mit $FeCl_3$ nicht.

Gallussäurenaphtylamide $C_{17}H_{13}O_4N = (HO)_3C_6H_2.CO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Durch Eintragen von trockenem Tannin (S. 1113) in die 3-fache Menge geschmolzenen α- bezw.

β-Naphtylamins (S. 329, 330) und langsames Steigern der Temperatur der Schmelze auf 160—180° (DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 53315; *Frdl.* II, 171).

a) α-Naphtylamid. Gelbliche Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 163°.

b) β-Naphtylamid. Körnige Krystalle. Schmelzp.: 216°.

Beide Verbindungen sind leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Aether und Toluol.

Dichlorgallussäure $C_7H_4O_5Cl_2 = (OH)_3C_6Cl_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben wenig Trichlorpyrogallol (S. 613) beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1 Thl. Gallussäure und 5 Thln. Chloroform (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 15, 905). — Prismen mit $2H_2O$ aus Wasser. Schmelzp.: 190° unter Zersetzung. Unlöslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether. $FeCl_3$ bewirkt eine blaue Färbung.

Trimethylätherbromgallussäure $C_{10}H_{11}O_5Br = (CH_3.O)_3C_6HBr.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Kaliummethylat auf den zugehörigen Methylester (s. u.) (HAMBURG, *M.* 19, 598). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 151°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Methylester $C_{11}H_{13}O_5Br = C_{10}H_{10}BrO_5(CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung von 10 g Brom in 100 g CCl_4 auf eine Lösung von 13 g Trimethyläthergallussäuremethylester (S. 1111) in 65 g CCl_4 (H., *M.* 19, 596). — Farblose, stark dispergirende, ölige Flüssigkeit. Kp_{16}: 202°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Bei Einwirkung von Kaliummethylat entsteht Trimethylätherbromgallussäure.

Bromgallamid $C_7H_6O_4NBr = (OH)_3C_6HBr.CO.NH_2$. *B.* Aus Gallamid (Hptw. Bd. II, S. 1922) mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] 63, 83). — Nadeln aus Wasser mit $1^1/_2H_2O$. Schmelzp.: 194—195°. Verliert im Exsiccator das Wasser und zeigt dann den Schmelzp.: 204—205°. Sehr leicht löslich in Wasser. Gegen Säuren beständig. Wird durch Alkalien zersetzt.

Tetraacetylderivat $C_{15}H_{14}O_8NBr = (C_2H_3.O_2)_3C_6HBr.CO.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Bromgallamid (s. o.) durch Acetanhydrid (GN., GA., *J. pr.* [2] 63, 87). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: ca. 240°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

*Dibromgallussäure $C_7H_4O_5Br_2 = (HO)_3C_6Br_2.CO_2H$ (*S. 1923*). Oxydation durch Einleiten von Luft in die ammoniakalische Lösung: BIÉTRIX, *Bl.* [3] 15, 235. — Hexamethylentetraminsalz (vgl. Spl. Bd. I, S. 642) $C_6Br_2(OH)_3.CO_2H.C_6H_{12}N_4$ (VANINO, SEITTER, *P. C. H.* 42, 117).

Dibromgallamid $C_7H_5O_4NBr_2 = (HO)_3C_6Br_2.CO.NH_2$. *B.* Aus Bromgallamid (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] 63, 84). — Nadeln aus Wasser mit $3^1/_2$ Mol. H_2O. Schmilzt bei 241—243°, wasserfrei bei 245°. Leicht löslich in Holzgeist, schwer in Aether.

Tetraacetylderivat $C_{15}H_{13}O_8NBr_2 = (C_2H_3O.O)_3C_6Br_2.CO.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Dibromgallamid (s. o.) durch siedendes Acetanhydrid (GN., GA., *J. pr.* [2] 63, 88). — Farblose Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 233°.

Dibromgallussäurebromphenetid $C_{15}H_{12}O_5NBr_3 = (HO)_3C_6Br_2.CO.NH.C_6H_3Br.O.C_2H_5$. *B.* Aus Gallussäure-p-Phenetid (S. 1111) durch 3 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (GN., GA., *J. pr.* [2] 63, 85). — Krystalle (aus verdünntem Holzgeist) mit $2H_2O$. Schmelzp.: 209—210°, wasserfrei 218—219°. Ist gegen Säuren sehr beständig. Wird von Kalilauge schon in der Kälte zersetzt. Färbt sich mit $FeCl_3$ gelbgrün.

Trimethyläthernitrogallussäuremethylester $C_{11}H_{13}O_7N = (CH_3.O)_3C_6H(NO_2).CO_2.CH_3$. *B.* Zur gut gekühlten Lösung von 30 g Trimethyläthergallussäuremethylester (S. 1111) in 120 g Essigsäureanhydrid werden 20 ccm einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure (D: 1,43) gegeben (HAMBURG, *M.* 19, 599). — Schwach gelblich gefärbte Krystalle. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Trimethylätheraminogallussäuremethylester $C_{11}H_{15}O_5N = (CH_3.O)_3C_6H(NH_2).CO_2.CH_3$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (s. o.) mit Zinn und Salzsäure (HAMBURG, *M.* 19, 600). — Schwach gefärbte, monokline (v. LANG) Krystalltafeln. Schmelzp.: 41°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{11}H_{15}O_5N.HCl$. Aus $CH_3.OH$ gut ausgebildete, rhombische (v. L.) Krystalle. Schmelzpunkt: 167°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz.

Gallussulfonsäure $C_7H_6O_8S = (HO)_3C_6H(SO_3H).CO_2H$. *B.* Durch Eintragen der bei 120° getrockneten Säure in Schwefelsäure von 25 % Anhydrid-Gehalt, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen darf, oder durch Lösen der Gallussäure in Schwefelsäuremonohydrat und allmähliches Eintragen von rauchender Schwefelsäure mit 40 % Anhydrid (BAYER & Co., D.R.P. 74602; *Frdl.* III, 859). — Krystallinische Krusten aus Wasser. — Kaliumsalz. Amorph. Wird von $FeCl_3$ in wässeriger Lösung intensiv blauviolett bis

blauschwarz gefärbt. — $Ba.C_7H_4O_8S + H_2O$. Nädelchen. Wird bei längerem Erhitzen auf 150—160° wasserfrei. Schwärzt sich im feuchten Zustande an der Luft. — $Bi.C_7H_5O_9S$. Gelbes, amorphes Pulver.

*Formaldehyd und Gallussäure (*S. 1924*). *Die im Hptw. Bd. II, S. 1924, Z. 32 v. o. aufgeführte Säure hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{22}O_{19}$ und ist ein Anhydrid der Methylendigallussäure. Vgl. Spl. zu Bd. II, S. 2099.*

*α-**Digallussäure** $C_{14}H_{10}O_9 = (HO)_3C_6H_2.CO_2.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$ (*S. 1924*). Ist nicht identisch mit Tannin. Sintert bei etwa 120° und beginnt bei 150° sich zu zersetzen. K = 0,0012. Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Acetonlösung bestätigt die Formel $C_{14}H_{10}O_9$ (WALDEN, *B.* **31**, 3167).

* **Galläpfelgerbsäure, Tannin** (*S. 1925—1926*). Tannin ist nicht identisch mit der aus Gallussäure erhaltenen α-Digallussäure (s. o.); die ebullioskopische Untersuchung führt zu einem weit höheren Molekulargewicht, als der Formel $C_{14}H_{10}O_9$ entspricht (W., *B.* **31**, 3167). Nach POTTEVIN (*C. r.* **132**, 704) ist Tannin ein Glykosid der Digallussäure und wird von Tannase in Gallussäure und Glykose zerlegt.

Die Handelspräparate sind optisch activ (TIEGHEM; vgl. ROSENHEIM, SCHIDROWIZ, *P. Ch. S.* Nr. 205; FLAWITZKY, *Ж.* **30**, 749; GÜNTHER, *C.* **1896** I, 154; WALDEN, *B.* **30**, 3151; **31**, 3167) in verschiedenem Grade; aus allen Sorten kann durch passende Behandlung ein Präparat abgeschieden werden, welches in wässerigen Lösungen bis zu 1% Gehalt $[\alpha]_D^{15} = +75{,}2°$ zeigt (ROSENHEIM, SCHIDROWITZ, *Soc.* **73**, 878, 885). Die wässerige Tanninlösung besitzt nur äusserst geringes elektrisches Leitvermögen (W.). Versetzt man eine 10%ige alkoholische Tanninlösung mit dem gleichen Volumen 5%iger alkoholischer Arsensäurelösung, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer glasartigen Masse (W.). Verbindung des Tannins mit Borsäure: FINKELSTEIN, D.R.P. 76132; *Frdl.* **IV**, 1238. Tannin nimmt fünf Acetylgruppen auf (auf die Formel mit C_{14} berechnet) (SCHIFF, *G.* **27** I, 90). Benzoylirung: GRÜTTNER, *Ar.* **236**, 299. Acetyl- und Benzoyl-Derivate: BAYER & Co., D.R.P. 78879, 92420; *Frdl.* **IV**, 1230, 1231. Verbindung mit Formaldehyd („Tannoform"): MERCK, D.R.P. 88082, 93593; *Frdl.* **IV**, 1232, 1234. Condensation mit Chloral: B. & Co., D.R.P. 98273; *C.* **1898** II, 744. Tannin vereinigt sich beim Erhitzen mit Glycerin oder Traubenzucker zu Tannin-Glyceriden bezw. Glykosiden, die in Wasser löslich sind, sich beim Dämpfen in ihre Bestandtheile spalten und zur Herstellung von Tannindruckfarben Verwendung finden können (B. & Co., D.R.P. 51122; *Frdl.* **II**, 497). Farbstoffe aus Tanninanilid und Nitrosodimethylanilin: DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 50998, 56991; *Frdl.* **II**, 169; **III**, 365. Verhalten des Tannins im Organismus: HARNACK, *H.* **24**, 115.

S. 1925, Z. 14 v. u. statt: „$C_7H_6O_5$" lies: „$C_7H_6O_6$", s. Hptw. Bd. I, S. 822 und Spl. Bd. I, S. 422.

Quantitative Bestimmung von Tannin neben Gallussäure: JEAN, *C.* **1900** I, 1107.

Wismuthoxyjodidlacke des Tannins: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 101776; *C.* **1899** I, 1174. — Wismuthdilactomonotannat $C_{20}H_{19}O_{15}Bi$. *B.* Aus Wismuthhydroxyd, Milchsäure und Gallusgerbsäure (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 113128; *C.* **1900** II, 551). Grünlichgelbes, in Wasser nahezu unlösliches Pulver.

***Acetylirtes Tannin** (*S. 1926, Z. 31 v. u.*), Pentaacetyltannin bei Annahme der Formel $C_{14}H_{10}O_9$ für Tannin: vgl. SCHIFF, *G.* **27** I, 91. Specifisches Drehungsvermögen in Aceton (c = 1,0, t = 15°): $[\alpha]_D$: +10°; in Chloroform: $[\alpha]_D$: +5,4° (ROSENHEIM, SCHIDROWITZ, *Soc.* **73**, 884). Nimmt im Gegensatz zu Tannin bei der Behandlung mit HÜBL's Reagens (Jodquecksilberchlorid) kein Jod auf (BOETTINGER, *Ch. Z.* **21**, 57).

* **Galloflavin** $C_{13}H_6O_9$ (?) (*S. 1926*). *B.* {.... Gallussäure .... (BOHN, GRAEBE, *B.* **20**, 2328}; vgl. D.R.P. 37934; *Frdl.* **I**, 567). — *$K_2.C_{13}H_4O_9$. *B.* Durch Einwirkung von Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (PERKIN, *Soc.* **75**, 442). Orangefarbene Krystalle.

5) ***Oxyhydrochinoncarbonsäure*** $(HO)_3C_6H_2.CO_2H$. *Eine* Trimethylätheroxyhydrochinoncarbonsäure $(CH_3.O)_3^{2,4,5}C_6H_2(CO_2H)^1$ *ist die im Hptw. Bd. II, S. 1919 irrthümlich als Trimethylätherphloroglucincarbonsäure aufgeführte* Asaronsäure; *vgl. Spl. Bd. II, S.* 1110.

2. *Säuren $C_8H_8O_5$ (*S. 1927—1929*).

3) ****3,4-Dioxy-1-Methylolbenzoësäure(2), Normeconinsäure*** $(HO)_2^{3,4}C_6H_2(CH_2.OH)^1(CO_2H)^2$ (*S. 1927*). ***Anhydrid der Dimethyläthersäure, Meconin** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3.O)_2C_6H_2<{CH_2 \atop CO}>O$ (*S. 1927—1928*). *B.* Man erhitzt die 5,6-Dimethoxy-2-Aethylol-

säure-Benzoësäure(1) (Spl. zu Bd. II, S. 2044) (letzte Phase einer vom Guajakol ausgehenden Synthese) (FRITSCH, *A.* **301**, 360). — Molekulare Verbrennungswärme: 1136,5 Cal. (const. Druck) (LEROY, *C. r.* **130**, 508; *A. ch.* [7] **21**, 128).

S. 1928, Z. 9 v. o. statt: „Beckeft" lies: „Beckett".

Bromderivat des Lactims der Dimethyläthersäure, Bromhemipinisoimidin $C_{10}H_{10}O_3NBr = (CH_3.O)_2C_6HBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CH_2.N}$. *B.* Durch Reduction von mit Eisessig angefeuchtetem Bis-Brom-m-Opindolon (S. 1120) mit granulirtem Zinn + rauchender Salzsäure, neben Dihydro-Bis-Brom-m-Opindolon (S. 1120) (BISTRZYCKI, FINK, *B.* **31**, 933). Aus diazotirtem Aminohemipinisoimidin (s. u.) und HBr (B., F.). — Nadeln aus verdünntem Alkohol bezw. Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 203°. Löslich in Alkohol, Benzol und siedendem Wasser.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}O_4NBr = (CH_3.O)_2C_6HBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O.CO.CH_3)}{CH_2 — N}$. *B.* Durch Kochen von Bromhemipinisoimidin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (B., F., *B.* **31**, 934). — Nadeln. Schmelzp.: 177—178°. Leicht löslich.

Aminohemipinisoimidin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3.O)_2C_6H(NH_2)<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CH_2.N}$. *B.* Durch Reduction von Bis-Nitro-m-Opindolon (S. 1121) mit Zinn und Salzsäure (B., F., *B.* **31**, 935). — Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmilzt bei 223—224° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser. — $C_{10}H_{12}O_3N_2.HCl$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Wasser.

Diacetylderivat $C_{14}H_{16}O_5N_2 = (CH_3.O)_2(CH_3.CO.NH)C_6H<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O.CO.CH_3)}{CH_2 — N}$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Zersetzung bei 242° (B., F., *B.* **31**, 935).

6) ***2,4-Dioxyphenylglykolsäure(1), 1-Aethylolsäurephendiol(2,4)*** $(HO)_2^{2,4}C_6H_3[CH(OH).CO_2H]^1$. **Diäthyläthersäure** $C_{12}H_{16}O_5 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CH(OH).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2,4-Diäthyläther-Resorcylglyoxylsäure (S. 1122) mit Natriumamalgam (GREGOR, *M.* **16**, 624). — Schmelzp.: 115°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. — Ag.Ā.

7) ***4,6-Dioxy-1-Methylolbenzoësäure(2)*** $(HO)_2^{4,6}C_6H_2(CH_2.OH)^1(CO_2H)^2$. **Anhydrid der Dimethyläthersäure, Dimethoxyphtalid** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3.O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>O$. *B.* Aus 3.5-Dimethoxyphtalidcarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2044) durch Erhitzen auf 180—185° (FRITSCH, *A.* **296**, 355). — Schmelzp.: 166—167°. Schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol.

Diäthoxyphtalid $C_{12}H_{14}O_4 = (C_2H_5.O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>O$. Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in heissem Wasser. Zeigt in Benzollösung gelbgrüne Fluorescenz (FR., *A.* **296**, 355).

3. *Säuren $C_9H_{10}O_5$ (*S. 1929—1930*).

2) ****2-Aethylol(2²)-5,6-Dioxybenzoësäure(1)*** $(HO)_2^{5,6}C_6H_2(CH_2.CH_2.OH)^2(CO_2H)^1$ (*S. 1929-1930*). **Anhydrid der Dimethyläthersäure** $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.O}{CH_2.CH_2}$. *B.* Nitrosocorydaldin (S. 1035) wird mit Natronlauge erhitzt (DOBBIE, LANDER, *Soc.* **75**, 675). — Prismatische Krystalle aus Salzsäure. Schmelzp.: 138—139°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Hemipinsäure (Hptw. Bd. II, S. 1994).

3) ****1-Methylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6)*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H).C(CH_3)}{CH(CO_2H).CO}>CH$ (*S. 1930*). ***Diäthylester** $C_{13}H_{18}O_5 = C_9H_8O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 1930*). *B.* {. . . . (KNOEVENAGEL, KLAGES, ...}; D.R.P. 73793; *Frdl.* **III**, 893).

S. 1930, Z. 22 v. o. statt: „Cotarnin" lies: „Hptw. Bd. II, S. 1951".

7) ***2-Aethylol(2¹)-3,5-Dioxybenzoësäure(1)*** $(HO)_2^{3,5}C_6H_2[CH(OH).CH_3]^2(CO_2H)^1$. **Dimethoxytrichlormethylphtalid** $C_{11}H_9O_4Cl_3 = (CH_3.O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH.CCl_3}>O$. *B.* Durch

Condensation von 3,5-Dimethoxybenzoësäureester (S. 1030) und Chloral (Spl. Bd. I, S. 473) mit 5 Thln. 83%iger Schwefelsäure (FRITSCH, *A.* **296**, 352). — Schmelzp.: 125°.

Diäthoxytrichlormethylphtalid $C_{13}H_{13}O_4Cl_3 = (C_2H_5.O)_2C_6H_2\langle\begin{smallmatrix}CO\\ \\CH.CCl_3\end{smallmatrix}\rangle O$. Schmelzpunkt: 113° (FR., *A.* **296**, 352).

8) ***2-Aethylol(2¹)-5,6-Dioxybenzoësäure(1)*** $(HO)_2^{5,6}C_6H_2[CH(OH).CH_3]^2(CO_2H)^1$.

Dimethoxytrichlormethylphtalid $C_{11}H_9O_4Cl_3 = (CH_3.O)_2C_6H_2\langle\begin{smallmatrix}CO\\ \\CH.CCl_3\end{smallmatrix}\rangle O$. *B.* Molekulare Menge von 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester (S. 1026) und Chloralhydrat (Spl. Bd. I, S. 474) werden mit der fünffachen Menge conc. Schwefelsäure in verschlossenem Gefäss 4—5 Tage stehen gelassen (FRITSCH, *A.* **301**, 357). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Schmelzp.: 104°. Lässt sich in eine dimethoxylirte Phtalsäure umwandeln. Durch Verseifung mit Natronlauge entsteht 5,6-Dimethoxy-2-Aethylolsäure-Benzoësäure(1) (Spl. zu Bd. II, S. 2044).

9) ***Dimethylphloroglucincarbonsäure*** $(HO)_3^{2,4,6}C_6(CH_3)_2^{1,3}(CO_2H)^5$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylphloroglucin (S. 621) mit $KHCO_3$ auf dem Wasserbade (BÖHM, *A.* **302**, 174, 182). — Nadeln, bei 159—160° unter plötzlicher CO_2-Entwickelung schmelzend.

10) ***Dioxyphenylmilchsäure*** $(HO)_2C_3H_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$ ist wahrscheinlich die von KIRK als Harnbestandtheil in einem Falle von Alkaptonurie gefundene ***Uroleucinsäure***, vgl.: HUPPERT, *H.* **23**, 416. — Schmelzp.: 130,5—131,5°.

4. *Säuren $C_{10}H_{12}O_5$ (*S. 1930—1931*).

1) **γ-Phenyl-α,β,γ-Trioxybuttersäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$ (*S. 1930*). *Anhydrid, **Phenyldioxybutyrolacton** $C_{10}H_{10}O_4 = \begin{matrix}CH(OH).CH(OH).CH.C_6H_5\\ CO\text{———————}O\end{matrix}$ (*S. 1930*). *B.* Man oxydirt in viel Alkohol gelöstes labiles Phenylcrotonlacton (S. 966) bei 0° mit 5%iger, mit $MgSO_4$ versetzter Permanganatlösung (THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 206). — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 115,5—116°. Giebt mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazid der Phenyltrioxybuttersäure (Schmelzp.: 168—169° unter Gasentwickelung).

2) ****1,3-Dimethylcyclohexen(6)-on(5)-dicarbonsäure(2,4)***

$CH\langle\begin{smallmatrix}CO\text{—}CH.CO_2H\\ C(CH_3).CH.CO_2H\end{smallmatrix}\rangle CH.CH_3$ (*S. 1930—1931*). ***Diäthylester** $C_{14}H_{20}O_5 = C_{10}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 1930*). Liefert durch Kochen mit 70%iger Kalilauge Bis-Dimethyl-1,3-Cyclohexenon(5) (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 423).

5a. Keto-β-Santorsäure $C_{12}H_{16}O_5 = \begin{matrix}CO.CH_2.CH.C(CH_3).CO_2H\\ CH_2.CH_2.CH.C(CH_3).CO_2H\end{matrix}$ oder

$\begin{matrix}CO\text{————}C(CH_3).C(CH_3)\text{—}CO_2H\\ CH_2.CH_2.CH\text{——}CH.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Santorsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2067) auf 260—280° (FRANCESCONI, *C.* **1896** II, 1114; *G.* **29** II, 241). — Blättchen aus Wasser; Schmelzp.: 213—214° unter Zersetzung; $[\alpha]_D$: —128,1° in Alkohol (c = 3,1). Prismen aus Salzsäure; Schmelzp.: 216°; $[\alpha]_D$: —117,7° in Alkohol (c = 2,7). — Das Oxim schmilzt bei 188°. — $Ba.C_{12}H_{14}O_5$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{12}H_{14}O_5$. Schwer löslich in Wasser. Lichtbeständig.

Monomethylester $C_{13}H_{18}O_5 + \frac{1}{2}H_2O = C_{10}H_{14}O(CO.O.CH_3).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Keto-β-Santorsäure neben Dimethylester (FR., *G.* **29** II, 244). — Hexagonale Tafeln, bei 90—91° schmelzend, dann wieder erstarrend und bei 135° wasserfrei schmelzend. $[\alpha]_D$: —94,3° in Alkohol (c = 2,3).

Dimethylester $C_{14}H_{20}O_5 = C_{10}H_{14}O(CO.O.CH_3)_2$. *B.* a) Aus dem Silbersalz mittels CH_3J (FR., *G.* **29** II, 243). b) Aus der Säure selbst mittels $CH_3.OH$ und gasförmiger Salzsäure (FR.). — Der Ester, nach a) erhalten, zeigt Schmelzp.: 90° und $[\alpha]_D$: —106,6° in Alkohol (c = 1); nach b) erhalten: Schmelzp.: 91—92° und $[\alpha]_D$: —111,8°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 168° (FR., *C.* **1896** II, 1114).

Oxim des Dimethylesters $C_{14}H_{21}O_5N = C_{14}H_{20}O_4:NOH$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen des in $CH_3.OH$ gelöstem Dimethylesters mit Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von $CaCO_3$ (FR., *G.* **29** II, 245). — Nadeln aus wasserfreiem Aether. Schmelzp.: 120—121°. Sehr wenig löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +25,62° in Alkohol (c = 1,3). Wird bereits beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in den Dimethylester zurückverwandelt.

Anhydrid der Keto-β-Santorsäure $C_{12}H_{14}O_4$. *B.* Bei der Zersetzung von α-Santorsäure oder beim Erhitzen der Keto-β-Santorsäure mit Essigsäureanhydrid (FR., *G.* **29** II, 243). — Nadeln, deren Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren aus Benzol oder aus Mischungen von Aether und Essigsäureanhydrid von 152° auf 186° steigt.

6. *Säuren $C_{15}H_{22}O_5$ (*S. 1931—1933*).

3) ***Dihydrooxysantoninsäure.*** Anhydrid, Dihydrooxysantonin $C_{15}H_{20}O_4$ *s. S. 1128.*

7. Hydroalantsäurecarbonsäure $C_{16}H_{24}O_5 = OH.C_{14}H_{21}(CO_2H)_2$.

B. Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von Hydroalantolactoncarbonsäure (s. u.) mit überschüssiger Kalilauge (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 362). — $Ca.C_{16}H_{22}O_5$. Pulveriger Niederschlag. — Ba.Ā. Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser. — Pb.Ā. Pulveriger Niederschlag.

Anhydrid, Hydroalantolactoncarbonsäure $C_{16}H_{22}O_4 = CO_2H.C_{14}H_{21}<^{O}_{CO}$. *B.* Das Kaliumsalz der Hydroalantsäurecarbonsäure entsteht beim Erwärmen (auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der NH_3-Entwickelung) von 10 g Hydroalantolactoncarbonsäurenitril (s. u.), gelöst in 100 ccm Alkohol von 50%, mit 5 g KOH (BR., K., *A.* **293**, 360). Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure in der Wärme scheidet sich die Lactonsäure aus. — Entsteht auch neben Alantsäure beim Verseifen des aus Alantolacton (S. 939) und KCN erhaltenen Rohproductes (BR., K.). — Prismatische Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 137°. Kp_{14}: gegen 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ca(C_{16}H_{21}O_4)_2$. Pulveriger Niederschlag. — Ba.Ā₂. Plättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag. Schüppchen aus kochendem Wasser. Ziemlich leicht löslich in Aether, unlöslich in kaltem Wasser.

Hydroalantsäurecarbonsäurenitril $C_{16}H_{23}O_3N = OH.C_{14}H_{21}(CN).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Hydroalantolactonsäurecarbonsäurenitril (s. u.) in 1 Mol.-Gew. Natronlauge (BR., K., *A.* **293**, 356). — Die freie Säure zerfällt rasch in Wasser und Hydroalantolactoncarbonsäurenitril. — $Ca.\bar{A}_2$. Nädelchen aus verdünntem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Hydroalantolactoncarbonsäurenitril $C_{16}H_{21}O_2N = CN.C_{14}H_{21}<^{O}_{CO}$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 50 g Alantolacton (S. 939), gelöst in 100 ccm Alkohol, mit der Lösung von 15 g KCN in 100 ccm Wasser (BR., K., *A.* **293**, 355). — Schuppen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Ueberschüssiges, alkoholisches Kali erzeugt Hydroalantsäurecarbonsäure. Bei der Reduction mit Natrium + absolutem Alkohol entsteht eine Base $C_{16}H_{25}O_2N$ (s. u.).

Base $C_{16}H_{25}O_2N = NH_2.CH_2.C_{14}H_{21}<^{CO}_{O} = OH.C_{14}H_{21}<^{CH_2}_{CO}>NH$. *B.* Entsteht bei allmählichem Eintragen von 20 g Natrium in die siedende Lösung von 10 g Hydroalantolactoncarbonsäurenitril (s. o.) in 200 ccm absolutem Alkohol (BR., K., *A.* **293**, 358). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 171° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_{16}H_{25}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

C. *Säuren $C_nH_{2n-10}O_5$ (*S. 1933—1959*).

1. *Säuren $C_8H_6O_5$ (*S. 1934—1947*).

1) ***Phenol(3)-Dicarbonsäure(1,2), 3-Oxyphtalsäure*** $HO.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1934 bis 1935*). *B.* Durch Oxydation des v-o-Xylenolmethyläthers mit 4%iger wässeriger $KMnO_4$-Lösung und Schmelzen der entstandenen Säure mit KOH (MOSCHNER, *B.* **33**, 742). Durch Oxydation von Juglon mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **20**, 937). Bei der Oxydation von α-Naphtolacetat mit CrO_3 und Essigsäure (MILLER, *A.* **208**, 247). Der Aethylester entsteht beim Behandeln von 3-Aminophtalsäureester mit salpetriger Säure (MI.).

S. 1934, Z. 11 v. u. statt: „*B.* **18**" *lies*: „*B.* **19**".

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_4O_5(C_2H_5)_2$. Nicht destillirbares Oel (MILLER).

***3-Methoxyphtalsäure** $C_9H_8O_5 = CH_3.O.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1934—1935*). *B.* Durch Oxydation des Thebaolchinons mit Kaliumpermanganat (FREUND, GÖBEL, *B.* **30**, 1357, 1392). — Schmilzt bei 168—170° und verwandelt sich dabei in das Anhydrid (Schmelzp.: 93—96°). — $Ag_2.C_9H_6O_5$.

2) ****Phenol(4)-Dicarbonsäure(1,2), 4-Oxyphtalsäure*** $HO.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1935 bis 1936*). *B.* Durch kurzes Schmelzen von 4-Methoxyphtalsäure (s. u.) mit Aetzkali (MOSCHNER, *B.* **33**, 741). Durch längeres Schmelzen von hydrinden-5-sulfonsaurem Natrium mit KOH (M.). — Affinitätsconstante K = 0,120 (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 324). Verwendung ihrer Alkyläthersäuren für Fluoresceïn- und Rhodamin-Farbstoffe: FRITSCH, D.R.P. 91604; *Frdl.* **IV**, 250. — Anilinsalz $C_8H_6O_5.C_6H_7N$. Blättchen. Schmelzp.: 159° unter Wasserabspaltung. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol (GRÄBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1993).

2-Methylester $C_9H_8O_5 = (HO)^4C_6H_3(CO_2H)^1(CO_2.CH_3)^2$. *B.* Durch Einwirkung von $CH_3.OH$ und HCl oder H_2SO_4 auf 4-Oxyphtalsäure (WEGSCHEIDER, PIESEN, *M.* **23**, 397). Durch Halbverseifung des Dimethylesters (s. u.) mit KOH (W.). Durch Einwirkung von $CH_3.OH$ oder $CH_3.ONa$ auf 4-Oxyphtalsäureanhydrid (s. u.) (W.). Durch Einwirkung von CH_3J auf saures 4-oxyphtalsaures Kalium (W.). — Schmelzp.: 166° (W., P.). K = 0,0205 (W., *M.* **23**, 357).

***Dimethylester** $C_{10}H_{10}O_5 = HO.C_6H_3(CO_2.CH_3)_2$ (*S. 1935*). *B.* Durch Einwirkung von $CH_3.OH$ und H_2SO_4 auf 4-Oxyphtalsäure (W., P., *M.* **23**, 398). — Schmelzp.: 104°. $K = 10^{-5}$ (?) (W., *M.* **23**, 324).

***Anhydrid** $C_8H_4O_4 = HO.C_6H_3(CO)_2O$ (*S. 1935*). *B.* 3—5 g 4-Oxyphtalsäure werden in einem Reagensglase 1/4 Stunde lang im H- oder CO_2-Strome auf 200° erhitzt (W., P., *M.* **23**, 401).

4-Oxyphtalanil $C_{14}H_9O_3N = HO.C_6H_3<{CO \atop CO}>N.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-oxyphtalsaurem Anilin (s. o.) zum Schmelzen (G., B., *B.* **32**, 1993). — Schmelzp.: 251°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

***4-Methoxyphtalsäure** $C_9H_8O_5 = CH_3.O.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1935, Z. 10 v. u.*). *B.* Durch 1 1/2-tägiges Erwärmen von 5-Methoxyhydrinden mit 5%iger Salpetersäure (MOSCHNER, *B.* **33**, 741). Durch Oxydation von a-o-Xylenolmethyläther mit $KMnO_4$ (M.). Aus Methoxyphtalid durch Oxydation (FRITSCH, *A.* **296**, 357). — Schmelzp.: 164° (FR.).

***Anhydrid** $C_9H_6O_4$ (*S. 1935*). Schmelzp.: 97° (FR., *A.* **296**, 358).

***4-Aethoxyphtalsäure** $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5.O.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1935—1936*). *B.* Durch Oxydation von Aethoxyphtalid (FR., *A.* **296**, 347, 357).

***Anhydrid** $C_{10}H_8O_4 = C_2H_5.O.C_6H_3(CO)_2O$ (*S. 1936, Z. 3 v. o.*). Schmelzp.: 118° (FR., *A.* **296**, 358).

3) ****Phenol(2)-Dicarbonsäure(1,3), 2-Oxyisophtalsäure*** $HO.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1936*). *B.* {Der Monomethylester .... (HÄHLE, ...}; D.R.P. 56621, *Frdl.* **III**, 828).

S. 1936, Z. 12—14 v. o. Der Passus: „*Bei der Oxydation ..... salpetriger Säure (Miller)*" *ist zu streichen.*

S. 1936, Z. 28 v. o. ist zu streichen.

S. 1936, Z. 33 v. o. statt: „*B.* **11**" *lies*: „*B.* **12**".

5-Nitro-2-Oxyisophtalsäure $C_8H_5O_7N = HO.C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Aus Nitromalonsäurealdehyd (Spl. Bd. I, S. 486) und Acetondicarbonsäure (HILL, *Am.* **24**, 14). — Krystalle mit $1H_2O$, die gegen 194° unscharf schmelzen, da sie von 100° an Wasser verlieren. Schmelzp. der wasserfreien Säure: 213—214°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. — Das primäre Natriumsalz ist fast farblos, sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser; das secundäre ist schwach gelb; ziemlich löslich in kaltem Wasser; das tertiäre ist orangegelb; leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_8H_3O_7N$. Gelbliche Nädelchen.

4) ****Phenol(4)-Dicarbonsäure(1,3), 4-Oxyisophtalsäure*** $HO.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1936—1937*). *B.* {Das Natriumsalz des Monoäthylesters .... (HÄHLE, ...}; D.R.P. 56621; *Frdl.* **III**, 828).

5) ****Phenol(5)-Dicarbonsäure(1,3), 5-Oxyisophtalsäure*** $HO.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1937*). **2,4,6-Triamino-5-Oxyisophtalsäure** $C_8H_9O_5N_3 = HO.C_6(NH_2)_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduction der 4,6-Diaminochinonimid(5,2)-Dicarbonsäure(1,3) (Spl. zu Bd. II, S. 2009) mit $SnCl_2$ (NIETZKI, PETRI, *B.* **33**, 1796).

Tetraacetylderivat $C_{16}H_{17}O_9N_3 = (CH_3.CO.O)(CH_3.CO.NH)_3C_6(CO_2H)_2$. Schmelzp.: 208° (N., P., *B.* **33**, 1797).

2,4,6-Triacetyltriamino-3-Cyan-5-Oxybenzoësäure $C_{14}H_{14}O_6N_4 = HO.C_6(NH.C_2H_3O)_3(CN).CO_2H$. *B.* Durch Behandeln der durch Reduction der 4,6-Diamino-1-Cyanchinonimid(5,2)-Carbonsäure(3) (Spl. zu Bd. II, S. 2009) mit $SnCl_2$ + HCl entstehenden Säure mit Acetanhydrid + Natriumacetat unter Zusatz von etwas $SnCl_2$ (N., P., *B.* **33**, 1794).

2,4,6-Triamino-3-Cyan-5-Oxybenzamid $C_8H_9O_2N_5 = HO.C_6(NH_2)_3(CN)(CO.NH_2)$. *B.* Durch Eintragen von 5-Oxy-6-Diazo-2,4-Dinitroisophtalsäurenitril in eine mässig erwärmte Lösung von $SnCl_2$ in conc. Salzsäure (N., P., *B.* **33**, 1792). — Nadeln. Färbt sich an der Luft leicht roth. Leicht löslich in Alkalien. Das Chlorhydrat wird von Wasser zerlegt. Beim Kochen der Pottaschelösung mit WELDON-Braunstein entsteht 4,6-Diamino-1-Cyanchinonimid(5,2)-Carbonsäure(3) (Spl. zu Bd. II, S. 2009).

2,4-Dinitro-6-Amino-5-Oxyisophtalonitril s. *Isopurpursäure, S. 382.*

6) ***Phenol(2)-Dicarbonsäure(1,4), Oxyterephtalsäure*** $HO.C_6H_3(CO_2H)_2$ (*S. 1937—1938*). *B.* {Der Monoäthylester .... (HÄHLE, ...}; D.R.P. 56621; *Frdl.* **III**, 828). — K = 0,269 (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 333); K = 0,25. Acidität der sauren Salze: SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 193. — Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf saures oxyterephtalsaures Kalium entsteht der Dimethylester (Hptw. Bd. II, S. 1938); bei der Einwirkung von CH_3J auf saures oxyterephtalsaures Kalium wird durch 10-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° der 4-Monomethylester (s. u.), durch Kochen im offenen Gefässe der 1-Monomethylester (s. u.) gebildet (W., *M.* **23**, 383). — $K.C_8H_5O_5 + H_2O$ (W., BITTNER, *M.* **21**, 646).

1-Monomethylester $C_9H_8O_5 = (HO)^2C_6H_3(CO_2.CH_3)^1(CO_2H)^4$. *B.* Aus dem sauren Kaliumsalz mit CH_3J (WEGSCHEIDER, BITTNER, *M.* **21**, 648). — Schmelzp.: 206—208°. Schwerer löslich in Chloroform als der 4-Monomethylester (s. u.). K = 0,0250 (W., *M.* **23**, 333). Giebt gelbrothe Eisenreaction.

4-Monomethylester $C_9H_8O_5 = (HO)^2C_6H_3(CO_2H)^1(CO_2.CH_3)^4$. *B.* Durch Esterification mittels $CH_3.OH + H_2SO_4$, oder im Rohre durch $CH_3.OH$ allein bei 150°, sowie durch Halbverseifung des Dimethylesters (Hptw. Bd. II, S. 1938) (W., B., *M.* **21**, 647). — Schmelzp.: 177°. Leichter löslich in Chloroform als der 1-Monomethylester (s. o.). Giebt purpurviolette Eisenreaction. K = 0,277 (W., *M.* **23**, 333). — $Ag.C_9H_7O_5$.

7) ***1-Methylal-3,4-Dioxybenzoësäure(2), Noropiansäure*** $(HO)_2^{3,4}C_6H_2(CHO)^1(CO_2H)^2$ (*S. 1938—1945*). ***Methyläthernoropiansäure*** $C_9H_8O_5 = (CH_3.O)(HO)C_6H_2(CHO).CO_2H$ (*S. 1939*). Zur *Darst.* vgl.: LIEBERMANN, *B.* **29**, 2033. Reinigung durch Ueberführung in den Pseudoäthylester vgl.: L., *B.* **30**, 692. — Krystallisirt mit $2^1/_2 H_2O$. Schmilzt gegen 100°, wasserfrei bei 155—156°. Liefert mit aromatischen Basen Verbindungen vom Typus $C_6H_2(OH)(O.CH_3)\langle{}^{CO}_{CH.NHR}\rangle O$ (L.).

*S. 1939, Z. 19—20 v. o. streiche: „140—142° (Wegscheider, M. **3**, 790)".*
*S. 1939, Z. 22 v. o. füge hinzu nach „Wegscheider": „M. **3**, 790".*

Methyläthernoropiansäurepseudomethylester $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3.O)(HO)C_6H_2\langle{}^{CO.O}_{CH(O.CH_3)}\rangle$. Schmelzp.: 67—71° (LIEBERMANN, *B.* **30**, 693).

Methyläthernoropiansäureäthylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_9H_7O_5.C_2H_5$. a) Normaler $(CH_3.O)(HO)C_6H_2(CHO).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von C_2H_5J auf methyläthernoropiansaures Silber (L., *B.* **30**, 693). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 102—103°. Aus heissem Wasser unverändert umkrystallisirbar; in wenig kalter Soda unverändert löslich.

b) Pseudoester $(CH_3.O)(HO)C_6H_2\langle{}^{CO.O}_{CH(O.C_2H_5)}\rangle$. *B.* Beim Kochen von Methyläthernoropiansäure mit absolutem Alkohol (L., *B.* **30**, 692). — Nädelchen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 104—106°. Regenerirt beim Kochen mit Wasser die Säure. In kalter, verdünnter Sodalösung leicht löslich, jedoch unter theilweiser Rückbildung der Säure. — Das Natriumsalz ist schwer löslich in conc. Sodalösung, leicht in Wasser.

Normethylopiazon $C_9H_8O_3N_2$ = (Formel: OH; $CH_3.O$; CO; NH; CH; N) (*S. 1939*). *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von Opiansäuresemicarbazon (S. 1120) mit starker Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* **29**, 178). — Schmelzp.: 225°.

Anilinderivat der Methyläthernoropiansäure $C_{15}H_{13}O_4N = OH.C_6H_2(O.CH_3)(CH{:}N.C_6H_5).CO_2H = OH.C_6H_2(O.CH_3)\langle{}^{CO}_{CH.NH.C_6H_5}\rangle O$. *B.* Analog dem β-Naphtylaminderivat (s. u.) (LIEBERMANN, *B.* **29**, 2034). — Schmelzp.: 199° unter Zersetzung. — Na. $C_{15}H_{12}O_4N + 1(?)H_2O$.

β-Naphtylaminderivat der Methyläthernoropiansäure $C_{19}H_{15}O_4N = OH.C_6H_2(O.CH_3)(CH{:}N.C_{10}H_7).CO_2H = OH.C_6H_2(O.CH_3)\langle{}^{CO}_{CH.NH.C_{10}H_7}\rangle O$. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. Methyläthernoropiansäure und 1 Mol.-Gew. β-Naphtylamin (S. 330) (L., *B.* **29**, 2033). — Citronengelbe, krystallinische Flocken. Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol u. s. w., leicht in Soda.

***Dimethyläthernoropiansäure, Opiansäure** $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CHO).CO_2H$ (*S. 1939—1940*). Molekulare Verbrennungswärme: 1090,4 Cal. (LEROY, *C. r.* **130**, 508; *A. ch.* [7] **21**, 130).

S. 1939, Z. 12 v. u. schalte ein vor „Prinz": „Zur Geschichte vgl.:"; nach „353": „Wegscheider, M. **3**, *348".*

S. 1940, Z. 31—30 v. u. streiche den Satz: „Beim Erhitzen des Kalisalzes mit CH_3J auf 120° und Destilliren des Productes entsteht Isovanillin (?)".

Opiansäureester. Die normalen Opiansäureester geben mit m-Phenylendiaminchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 568) im Gegensatze zu den Pseudoestern die für Aldehyde charakteristische Gelbfärbung. Bei der Einwirkung von H_2O_2, CrO_3 und Chloranil bleiben die Pseudoopiansäureester grösstentheils unverändert; bei der Einwirkung von $KMnO_4$ in wasserfreiem Aceton wird Opiansäureanhydrid (?) und ein Körper vom Schmelzp.: 192° bis 194° gebildet (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 372).

***Methylester** $C_{11}H_{12}O_5 = C_{10}H_9O_5.CH_3$ (*S. 1940—1941*). a) *α-Ester, normaler Ester $(CH_3.O)_2C_6H_2(CHO).CO_2.CH_3$ (*S. 1940*). *Darst.* Durch Einwirkung von Methylalkohol auf das erkaltete Reactionsproduct von PCl_5 und Opiansäure (WEGSCHEIDER, *M.* **13**, 710). — Molekulare Verbrennungswärme: 1261,0 Cal. (const. Druck) (LEROY, *C. r.* **130**, 509; *A. ch.* [7] **21**, 134). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht etwas Meconinessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 2044) (W., *M.* **17**, 116).

b) * Pseudoester $(CH_3.O)_2C_6H_2\langle{}^{CH.O.CH_3}_{CO}\rangle O$ (*S. 1939—1940*). Molekulare Verbrennungswärme: 1262,4 Cal. (const. Druck) (LEROY, *C. r.* **130**, 509; *A. ch.* [7] **21**, 134).

Pseudoester des Dimethyläthylcarbinols $C_{15}H_{20}O_5 = C_6H_2(O.CH_3)_2\langle{}^{CO}_{CH.O.C(CH_3)_2.C_2H_5}\rangle O$. *B.* Durch Kochen von Opiansäure mit Dimethyläthylcarbinol (Spl. Bd. I, S. 75) am Rückflusskühler (GOLDSCHMIDT, D.R.P. 97560; *C.* **1898** II, 527). — Tafelförmige Krystalle (aus siedendem Ligroïn). Schmelzp.: 81°. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

S. 1941, Z. 21 v. o. statt: „$C_{20}H_{18}O_8$" lies: „$C_{20}H_{18}O_9$".

S. 1941, Z. 13 v. o. Die Formel soll lauten: $\left[(CH_3.O)_2C_6H_2\langle{}^{C}_{C(OH)}\rangle N\right]_2$.

Aethylanilinderivat der Opiansäure $C_{18}H_{19}O_4N = (CH_3.O)_2C_6H_2\langle{}^{CO}_{CH.N(C_2H_5).C_6H_5}\rangle O$. *B.* Aus Opiansäure und Aethylanilin (S. 153) + Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **29**, 182). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 116—117°. Zerfällt mit Soda oder NH_3 in Opiansäure und Aethylanilin.

α-Naphtylaminderivat $C_{20}H_{17}O_4N = (CH_3.O)_2C_6H_2\langle{}^{CO}_{CH.NH.C_{10}H_7}\rangle O$. *B.* Aus Opiansäure und α-Naphtylamin (S. 329), beide in gesättigter, alkoholischer Lösung (L., *B.* **29**, 180). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 212° unter Zersetzung.

β-Naphtylaminderivate $C_{20}H_{17}O_4N$. a) Normale Form $C_{10}H_7N{:}CH.C_6H_2(O.CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 1—2-tägigem Stehen (unter Umschütteln) der Pseudoform (S. 1120) mit Sodalösung von 10—15% (L., *B.* **29**, 181). — Krystalle. Frisch bereitet, in kalter Sodalösung löslich. Beim Aufbewahren vermindert sich die Soda-

löslichkeit in Folge Ueberganges in die Pseudoform. — $Na.C_{20}H_{16}O_4N$. Blättchen. Sehr leicht löslich in reinem Wasser.

Methylester $C_{21}H_{19}O_4N = C_{20}H_{16}NO_4.CH_3$. *B.* Aus Opiansäuremethylester (S. 1119) und β-Naphtylamin (S. 330) (L.). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 131°.

b) Pseudoform $(CH_3.O)_2C_6H_2{<}^{CO}_{CH.NH.C_{10}H_7}{>}O$. *B.* Analog dem α-Naphtylaminderivat (S. 1119) (L.). — Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 213° (L.). Löslich in Vitriolöl mit orangerother Farbe, fast unlöslich in Aether und heissem Wasser (WEGSCHEIDER, *M.* **17**, 115), unlöslich in kalter Sodalösung. Beim längeren Stehen mit 10—15%iger Sodalösung erfolgt Uebergang in das Natriumsalz der normalen Form (s. o.) (L.).

p-Phenetidinderivat der Opiansäure $C_{18}H_{19}O_5N$. *B.* Aus Opiansäure und p-Phenetidin (S. 397) bei 120° (GOLDSCHMIDT, D.R.P. 92757; *Frdl.* **IV**, 1184). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Wasser.

Anthranilsäurederivat $C_{17}H_{15}O_6N = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2H).CH{:}N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Opiansäure und Anthranilsäure (S. 779) (L., *B.* **29**, 2035). — Krystalle. Schmelzp.: 231°.

Isoberberal $(CH_3.O)_2C_6H_2(CHO).CO.N{<}^{CO}_{CH_2.CH_2}{>}C_6H_2{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 802.*

S. 1942, Z. 10 v. o. statt: „166°" lies: „164°".

Opiansäuresemicarbazon $C_{11}H_{13}O_5N_3 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CH{:}N.NH.CO.NH_2).CO_2H$. *B.* Aus Opiansäure oder Opiansäurepseudoäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1941) und Semicarbazidlösung (Spl. Bd. I, S. 822) (LIEBERMANN, *B.* **29**, 177, 179). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 187°. Sehr wenig löslich in Benzol und Aether, leicht in Alkohol. Zerfällt bei längerem Kochen mit Eisessig in CO_2, NH_3 und Opiazon (Hptw. Bd. II, S. 1942). Geht bei längerem Kochen mit starker Salzsäure in Normethylopiazon (S. 1118) über.

Methylester $C_{12}H_{15}O_5N_3 = C_{11}H_{12}N_3O_5.CH_3$. *B.* Aus Opiansäure-Normalmethylester (S. 1119), gelöst in Alkohol, und Semicarbazidlösung (L.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 204°.

*Opianoximsäureanhydrid $C_{10}H_9O_4N$ (*S. 1942*). *B.* Aus Opiansäure-Normalmethylester (S. 1119) + $NH_3O.HCl$ (WEGSCHEIDER, *M.* **17**, 118).

S. 1942, Z. 21 v. u. statt: „Opiansäureäthylester" lies: „Opiansäurepseudoäthylester".
S. 1942, Z. 1 v. u. statt: „60°" lies: „66°".
S. 1943, Z. 1 v. o. hinter: „873" schalte ein: „Vgl. B. **27**, *3632 Anm.".*

*6-Bromopiansäure $C_{10}H_9O_5Br = (CH_3.O)_2^{3,4}C_6HBr^6(CHO)^1(CO_2H)^2$ (*S. 1943*). Substituentenstellung vgl.: BISTRZYCKI, FINK, *B.* **31**, 936. PCl_5 erzeugt Bromopionsäuremonochlorid (vgl. S. 1121) (nicht Trichlorid) (B., FYNN, *B.* **31**, 923).

S. 1943, Z. 18—19 v. o. statt: „Triopianid" lies: „Opiansäureanhydrid".
S. 1943, Z. 23, 26, 28, 32, 35, 40 v. o. statt: „Fust" lies: „Tust".
S. 1943, Z. 25 v. o. Die Formeln müssen lauten: „$C_{12}H_{13}O_5Br = C_{10}H_8BrO_5.C_2H_5$".

*Bromopiansäureamid $C_{10}H_{10}O_4NBr = (CH_3.O)_2C_6HBr(CHO).CO.NH_2$ (*S. 1943*). Schmelzp. (der aus $CHCl_3$ umkrystallisirten Verbindung): 200° (BISTRZYCKI, FYNN, *B.* **31**, 923). Wird von $POCl_3$ in Bis-Brom-m-Opindolon (s. u.) übergeführt (B., F., *B.* **31**, 930).

Bis-Brom-m-Opindolon $C_{20}H_{16}O_6N_2Br_2 = (CH_3.O)_2C_6HBr{<}^{CO}_{CH}{>}N.N{<}^{CO}_{CH}{>}BrHC_6(O.CH_3)_2$?. *B.* Durch Uebergiessen von Bromopiansäureamid (s. o.) mit $POCl_3$ und gelindes Erwärmen, bis die Masse eine $KMnO_4$-ähnliche Färbung angenommen hat (B., FINK, *B.* **31**, 930). — Schwach bräunliches Pulver, das bei 325° noch nicht schmilzt und sehr wenig löslich ist. Die tief rothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure gelb gefärbt. Bei der Reduction mit Zinn + HCl entsteht ein Dihydroproduct (s. u.) und Bromhemipinisoimidin (S. 1114).

Dihydro-Bis-Brom-m-Opindolon $C_{20}H_{18}O_6N_2Br_2$. *B.* Durch Reduction von mit Eisessig angefeuchtetem Bis-Brom-m-Opindolon (s. o.) mit granulirtem Zinn + rauchender Salzsäure, neben Bromhemipinisoimidin (B., F., *B.* **31**, 932). — Rhomboëdrische Krystalle aus Eisessig. Schmilzt noch nicht bei 325°. Sehr wenig löslich, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Diacetylbromopiansäureamid $C_{14}H_{14}O_6NBr = (CH_3.O)_2C_6HBr(CHO).CO.N(CO.CH_3)_2$? *B.* Durch ½-stdg. Kochen von 2 Thln. des Amides (s. o.) mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat (B., FYNN, *B.* **31**, 929). — Nadeln. Schmelzpunkt: 150°.

β-Naphtylaminderivat der Bromopiansäure $C_{20}H_{16}O_4NBr$ = $(CH_3.O)_2C_6HBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH.NH.C_{10}H_7}>O$. Schmelzp.: 213°. Unlöslich in kalter Sodalösung (LIEBERMANN, *B.* 29, 2032).

Die im Hptw. Bd. II, S. 1943, Z. 22 v. u. als Bromopiansäuretrichlorid aufgeführte Verbindung ist als **Bromopiansäurechlorid** $C_{10}H_8O_4ClBr$ = $(CH_3.O)_2C_6HBr(CHO).COCl$ *erkannt worden. B.* {. . . . (TUST, ...;} vgl. BISTRZYCKI, FYNN, *B.* 31, 923).

Bromopiazon $C_{10}H_9O_3N_2Br$ = $(CH_3.O)_2C_6HBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH}{CH:N}$. *B.* Aus Bromopiansäure (S. 1120), Hydrazinsulfat und Natriumacetat in alkoholischer Lösung (B., F., *B.* 31, 925). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 231—232°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Acetylbromopiazon $C_{12}H_{11}O_4N_2Br$ = $C_{10}H_8O_3N_2Br(CO.CH_3)$. *B.* Durch kurzes Kochen von Bromopiazon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (B., F., *B.* 31, 925). — Nadeln aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 173°.

Verbindung $C_{10}H_8O_5NBr$ (Dimethoxybromphtalsäureanhydrid-Oxim = $(CH_3.O)_2C_6HBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.O}{C:N.OH}$ (?)). *B.* Durch Kochen von Bromopiansäureamid (S. 1120) mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, neben dem Bromopionsäureamid-Oxim (s. u.) (B., F., *B.* 31, 927). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Zersetzt sich bei 227° nach vorheriger Schwärzung. Leicht löslich in kaltem, verdünnten Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Benzol. Beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung $C_{10}H_7O_5NBr(CO.CH_3)$ (Tafeln aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 159°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Sodalösung).

Bromopiansäureamid-Oxim $C_{10}H_{11}O_4N_2Br$ = $(CH_3.O)_2C_6HBr(CH:N.OH).CO.NH_2$ (?). *B.* Durch 5-stdg. Kochen von Bromopiansäureamid (S. 1120) mit salzsaurem Hydroxylamin in 80%igem Alkohol (B., F., *B.* 31, 926). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 267° unter Zersetzung. Fast unlöslich.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}O_5N_2Br$ = $C_{10}H_{10}O_4N_2Br(CO.CH_3)$. *B.* Durch Kochen des Bromopiansäureamid-Oxims (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (B., F., *B.* 31, 926). — Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 242°. Löslich in Eisessig, sonst unlöslich.

***Nitroopiansäure** $C_{10}H_9O_7N$ = $(CH_3.O)_2C_6H(NO_2)(CHO).CO_2H$ (*S. 1944*). *Darst.*: CLAUS, PREDARI, *J. pr.* [2] 55, 173 Anm. — Wird durch Natriumamalgam zu wahrer Azoopiansäure reducirt (CL., PR., *J. pr.* [2] 55, 173).

S. 1944, Z. 17 v. o. statt: „Azoopiansäure" lies: „Anhydro-o-Aminohemipinsäure".

Nitroopiansäurechlorid $C_{10}H_8O_6NCl$ = $(CH_3.O)_2C_6H(NO_2)(CHO).COCl$. *B.* Beim Zusammenbringen von 1 Mol.-Gew. der Säure mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 (BISTRZYCKI, FYNN, *B.* 31, 924). — Gelbliche, glänzende Blättchen aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in heissem $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Aether und Ligroïn.

Nitroopiansäureamid $C_{10}H_{10}O_6N_2$ = $(CH_3.O)_2C_6H(NO_2)(CHO).CO.NH_2$. *B.* Durch Kochen des Chlorids (s. o.) mit conc., wässerigem Ammoniak (B., F., *B.* 31, 924). — Strohgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 203° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Wasser und Eisessig, weniger in $CHCl_3$. Wird von $POCl_3$ in Bis-Nitro-m-Opindolon (s. u.) übergeführt (B., FINK, *B.* 31, 934).

β-Naphtylaminderivat der Nitroopiansäure $C_{20}H_{16}O_6N_2$ = $(CH_3.O)_2C_6H(NO_2)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH.NH.C_{10}H_7}>O$. Schmelzp.: 232° unter Zersetzung (LIEBERMANN, *B.* 29, 2033). Sehr wenig löslich in Alkohol.

Bis-Nitro-m-Opindolon $C_{20}H_{16}O_{10}N_4$ = $(CH_3.O)_2(NO_2)C_6H<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH}>N.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH}>C_6H(NO_2)(O.CH_3)_2$ (?). *B.* Aus Nitroopiansäureamid (s. o.) und $POCl_3$ (B., FINK, *B.* 31, 934). — Hellgelbe, bisweilen orangerothe, sehr wenig lösliche Masse, die bei 325° noch nicht schmilzt; in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe löslich, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Gelb übergeht. Wird von Zinn und Salzsäure zu Aminohemipinisoimidin (S. 1114) reducirt.

Nitroopiansäureamid-Oxim $C_{10}H_{11}O_6N_3$ = $(CH_3.O)_2C_6H(NO_2)(CH:N.OH).CO.NH_2$ (?). *B.* Beim 5-stdg. Kochen von Nitroopiansäureamid (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (B., FYNN, *B.* 31, 928). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 265° unter Zersetzung. Löslich in Eisessig, sonst fast unlöslich.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}O_7N_3 = C_{10}H_{10}O_6N_3(CO.CH_3)$. Täfelchen aus Eisessig. Zersetzt sich bei 246° (B., F., *B.* **31**, 928).

8) ***1-Methylal-5,6-Dioxybenzoësäure(2)*** $(HO)_2^{5,6}C_6H_2(CHO)^1(CO_2H)^2$ (*S. 1945*). **Berberal** $(CH_3.O)_2C_6H_2(CHO).CO.N<{CO \atop CH_2.CH_2}>C_6H_2<{O \atop O}>CH_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 802.*

10) ***1-Aethylonsäure-Phendiol(3,4), 3,4-Dioxybenzoylcarbonsäure*** $(HO)_2^{3,4}C_6H_3(CO.CO_2H)^1$ (*S. 1946*). ***3-Methyläthersäure, Vanilloylcarbonsäure** $C_9H_8O_5 = (CH_3.O)C_6H_3(OH).CO.CO_2H$ (*S. 1946*). *B.* {....(Tiemann, ...}; vgl. auch: Haarmann, Reimer, D.R.P. 63027; *Frdl.* **III**, 896). Durch Erhitzen von Veratroylcarbonsäure (s. u.) mit KOH und Wasser auf 160—170° (Bouveault, *Bl.* [3] **19**, 76). — Giebt beim Kochen mit Dimethylanilin Vanillin.

4-Methyläthersäure $C_9H_8O_5 = (CH_3.O)C_6H_3(OH).CO.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Aethoxalylchlorid und $AlCl_3$ auf Pikrylguajakol und Verseifen des Esters (B., *Bl.* [3] **17**, 948). — Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem.

***Dimethyläthersäure, Veratroylcarbonsäure** $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CO.CO_2H$ (*S. 1946, Z. 20 v. o.*). *B.* Durch Verseifen des Aethyl- und Amyl-Esters (s. u.) (B., *Bl.* [3] **17**, 945). — Schmelzp.: 135—136°. Verwandelt sich fast vollständig beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Veratrumsäure.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Veratrol, Aethoxalylchlorid und $AlCl_3$ (B., *Bl.* [3] **17**, 945). — Ziemlich zähe Flüssigkeit. Kp_{10}: 205°.

Isoamylester $C_{15}H_{20}O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CO.CO_2.C_5H_{11}$. Kp_{10}: 220-225° (B., *Bl.* [3] **17**, 945).

Ketazin der Dimethyläthersäure $C_{20}H_{20}O_8N_2 + H_2O = (C_{10}H_{10}O_4:N-)_2 + H_2O$. Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Wasser und anderen neutralen Lösungsmitteln (B., *Bl.* [3] **17**, 946).

11) ***1-Aethylonsäure-Phendiol(2,4), 2,4-Dioxybenzoylcarbonsäure, Resorcylglyoxylsäure*** $(HO)_2^{2,4}C_6H_3(CO.CO_2H)^1$ (*S. 1946—1947*). **Dimethyläthersäure** $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CO.CO_2H$. *B.* Aus dem Aethylester (s. u.) durch Verseifung (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 946). — Krystalle mit $1H_2O$. Schmelzp.: 65—70°. Verliert bei 100° im Vacuum das Krystallwasser. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 108°.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Resorcindimethyläther, Aethoxalylchlorid und $AlCl_3$ (B., *Bl.* [3] **17**, 946).

***Diäthyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_5 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CO_2H$ (*S. 1947*). *B.* Bei allmählichem Versetzen von 1 Mol.-Gew. Resacetophenon-Diäthyläther mit der Lösung von 2 Mol.-Gew. $KMnO_4$ und 2 Mol.-Gew. KOH (Gregor, *M.* **16**, 620). — Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erwärmen mit $KMnO_4$ entsteht 2,4-Diäthylätherdioxybenzoësäure. — $Na.\bar{A} + 6H_2O$. Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Kleine Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Amorph.

Oxim $C_{12}H_{15}O_5N = (C_2H_5O)_2C_6H_3.C(:N.OH).CO_2H$. Schmelzp.: 130° (G.).

13) ***1-Methylal-4,5-Dioxybenzoësäure(3)*** $(HO)_2^{4,5}C_6H_2(CHO)^1(CO_2H)^3$. **5-Methyläthersäure** $C_9H_8O_5 = (CH_3.O)^5(HO)^4C_6H_2(CHO)^1(CO_2H)^3$. *B.* Durch Einwirkung von $CHCl_3$ und NaOH auf Guajakolcarbonsäure (S. 1026) (v. Heyden Nachf., D.R.P. 71162; *Frdl.* **III**, 899). — Löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether. $FeCl_3$ färbt letztere Lösung violett bis blau. Spaltet sich beim Erhitzen in Vanillin und CO_2.

2. *Säuren $C_9H_8O_5$ (*S. 1947—1951*).

1) ***Phenyltartronsäure*** $C_6H_5.C(OH)(CO_2H)_2$ (*S. 1947*). **Trinitrophenyltartronsäurediäthylester** $C_{13}H_{13}O_{11}N_3 = C_6H_2(NO_2)_3.C(OH)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Trinitrophenylmalonsäureester mit Salpetersäure (Jackson, Phinney, *B.* **28**, 3067; *Am.* **21**, 428). — Nadeln. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in CS_2 und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}O_{12}N_3 = C_6H_2(NO_2)_3.C(O.CO.CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Trinitrophenyltartronsäureester wird mit der fünffachen Menge Acetylchlorid 5—6 Stunden im Rohre auf 110° erhitzt (J., Ph., *Am.* **21**, 429). — Weisse, breite Prismen, wahrscheinlich monoklin. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

p-Aminophenyltartronsäure $C_9H_9O_5N = NH_2.C_6H_4.C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus p-Aminophenyltartronylharnstoff (vgl. S. 1123) durch Alkali (Böhringer & Söhne, D.R.P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Krystallinisch. Färbt sich von 150° an dunkel. Zersetzt sich bei 215—220°. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Das Monokaliumsalz giebt mit Braunstein unter CO_2-Entwickelung p-Aminophenylglyoxylsäure (B. & S., D.R.P. 117021; *C.* **1901** I, 237). Beim Erhitzen der Säure mit Arylaminen und deren Chlorhydraten in Gegenwart eines Oxydationsmittels entstehen Triphenylmethanfarbstoffe (B. & S., D.R.P. 120465; *C.* **1901** I, 1129).

p-Methylaminophenyltartronsäure $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3.NH.C_6H_4.C(OH)(CO_2H)_2$. Nädelchen (B. & S.).

p-Dimethylaminophenyltartronsäure $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3)_2N.C_6H_4.C(OH)(CO_2H)_2$. Prismen (B. & S.).

p-Diäthylaminophenyltartronsäure $C_{13}H_{17}O_5N$. Nädelchen (B. & S.).

p-Phenylaminophenyltartronsäure $C_{15}H_{13}O_5N = C_6H_5.NH.C_6H_4.C(OH)(CO_2H)_2$. Nädelchen, Schmelzp.: 125—127° unter Zersetzung (B. & S.).

p-Benzylaminophenyltartronsäure $C_{16}H_{15}O_5N = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.C(OH)(CO_2H)_2$. Pulver. Schmelzp.: 137° unter Aufschäumen (B. & S.).

p-Aminophenyltartronyl-Harnstoff $CO{<}^{NH.CO}_{NH.CO}{>}C(OH).C_6H_4.NH_2$, *sowie Substitutionsproducte und Alkylderivate desselben, s. Anilalloxan, Hptw. Bd. II, S. 421 und Spl. Bd. II, S. 221.*

p-Benzylaminophenyltartronyl-Harnstoff, Benzylanilalloxan $C_{17}H_{15}O_4N_3 = CO{<}^{NH.CO}_{NH.CO}{>}C(OH).C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylanilin und Alloxan (Böhringer & Söhne, D.R.P. 112174; *C.* **1900** II, 789). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzpunkt: 205—206°.

Methylbenzylanilalloxan $C_{18}H_{17}O_4N_3 = C_{10}H_7O_4N_2.N(CH_3).CH_2.C_6H_5$. Prismen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 217—218° (unter Zersetzung) (B. & S.).

Aethylbenzylanilalloxan $C_{19}H_{19}O_4N_3 = C_{10}H_7O_4N_2.N(C_2H_5).CH_2.C_6H_5$. Blättchen oder Prismen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 232—233° (B. & S.).

p-Amino-o-chlorphenyltartronsäure $C_9H_8O_5NCl = NH_2^{(4)}.C_6H_3Cl^{(2)}.C^{(1)}(OH)(CO_2H)_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 198—199° (unter Zersetzung) (B. & S., D.R.P. 112174).

2) ***2-Methylolsäure-Benzoësäure(1), o-Carboxymandelsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$ (*S. 1947*). ***Anhydrid, Phtalidcarbonsäure** $C_9H_6O_4 = C_6H_4{<}^{CH(CO_2H)}_{CO.O}{>}$ (*S. 1947*). *Darst.* Durch Reduction von Phtalonsäure (S. 1129) mit Zn + HCl (in quantitativer Ausbeute) (Gräbe, Truempy, *B.* **31**, 373). — Geht beim Erhitzen oder Destilliren in Phtalid über.

3) ***1-Methylphenol(5)-Dicarbonsäure(2,3), β-Coccinsäure** $HO.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$ (*S. 1947*). *B.* Aus ihrem Anhydrid (s. u.) durch Kochen mit Wasser oder Auflösen in Alkali (Liebermann, Voswinckel, *B.* **30**, 1735, 1744). — Schmelzp.: 155—157°. Sehr leicht löslich in Wasser. Anhydrisirt sich leicht. Giebt beim Schmelzen mit Resorcin Fluoresceïnreaction. — $Ag_2.C_9H_6O_5$. Pulveriger Niederschlag.

Anhydrid $C_9H_6O_4 = HO.C_6H_2(CH_3){<}^{CO}_{CO}{>}O$. *B.* Beim Sublimiren oder längerem Erhitzen von Cochenillesäure auf 250—260° (L., V., *B.* **30**, 1743). — Krystalldrusen aus Benzol. Schmelzp.: 166—168°.

4) ***1-Methylphenol(5)-Dicarbonsäure(2,4), m-Oxyuvitinsäure, α-Coccinsäure** $HO.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$ (*S. 1948*). *B.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von Methyloxytrimesinsäurediäthylester in luftverdünntem Raum auf 220—230° (neben Methyloxytrimesinsäuretriäthylester und anderen Producten) (Errera, *B.* **32**, 2786). Die Säure entsteht neben der Cochenillesäure bei der Oxydation von Cochenillefarbstoff mit Kaliumpersulfat in Gegenwart von Alkali (Liebermann, Voswinckel, *B.* **30**, 688). Neben symm. Kresotinsäure beim 1-stdg. Erhitzen von Cochenillesäure mit Wasser auf 170° (L., V., *B.* **30**, 1743). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 293° unter Zersetzung (L., V.); 295—298° unter Zersetzung (E.). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Die wässerige Lösung wird von $FeCl_3$ rothviolett gefärbt.

***2-Aethylester** $C_{11}H_{12}O_5 = C_9H_7O_5.C_2H_5$ (*S. 1948, Z. 27 v. o.*). *B.* Als Natriumsalz durch Kochen des Methenylbisacetessigäthers (gelöst in wenig Alkohol) mit alkoholischem Natriumäthylat (3 Mol.) (Claisen, *A.* **297**, 43). — Blättchen aus siedender, 30%iger Essigsäure. Nadeln aus heissem Toluol. Schmelzp.: 185—186°. Schwer löslich in kaltem, mässig in heissem Wasser. Die alkoholische Lösung wird mit $FeCl_3$ rothviolett. Spaltet beim Kochen CO_2 ab unter Bildung von Homo-p-Oxybenzoësäureester. — $Na.C_{11}H_{11}O_5 + 3H_2O$. Weisse Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 230—231° unter Zersetzung. Reaction neutral. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen aus Wasser.

***Diäthylester** $C_{13}H_{16}O_5 = C_9H_6O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 1948*). Schmelzp.: 50—51° (Cl.).

7) ***1-Methylphenol(2)-Dicarbonsäure(3,5), α-Oxyuvitinsäure** $HO.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$ (*S. 1948—1949*). *Darst.* Durch Erhitzen von o-Kresolkalium mit CO_2 unter

Druck auf 220° (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 65316; *Frdl.* **III**, 829). — Wird von Natrium + Fuselöl zu α-Methylpimelinsäure reducirt.

Dichlorid $C_9H_6O_3Cl_2 = OH.C_6H_2(CH_3)(COCl)_2$. Schmelzp.: 67—68° (ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222).

10) ****2,3,4-Trioxyzimmtsäure(1)*** $(HO)_3^{2,3,4}C_6H_2(CH:CH.CO_2H)^1$ (*S. 1949—1950*).

*Anhydrid, Daphnetin $C_9H_6O_4 = C_6H_2(OH)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O—CO}{CH:CH}$ (*S. 1949*). *B.* Aus Pyrogallolaldehyd (Spl. zu Bd. III, S. 107) durch 5-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf 170—180°; man verseift die erhaltene Diacetylverbindung (s. u.) durch Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure (GATTERMANN, KOEBNER, *B.* **32**, 287).

*Diacetyldaphnetin $C_{13}H_{10}O_6 = C_6H_2(O.C_2H_3O)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O—CO}{CH:CH}$ (*S. 1950*). *B.* Siehe oben unter Diaphnetin (G., K., *B.* **32**, 287).

11) ****Aesculetinsäure*** $(HO)_3C_6H_2.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1950—1951*). Aesculetin $C_9H_6O_4 + H_2O = (HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O}>CO + H_2O$ *s. Hptw. Bd. III, S. 567 u. Spl. dazu.*

15) ***1-Methylphenol(3)-Dicarbonsäure(2,5)*** $(HO)^3C_6H_2(CH_3)^1(CO_2H)_2^{2,5}$. *B.* Durch Kochen von Methylmethoxyterephtalsäure (s. u.) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (PERKIN jun., *Soc.* **75**, 195). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 280—283°. Sehr wenig löslich in Wasser. Die Lösung in $CH_3.OH$ giebt mit $FeCl_3$ intensiv röthlichviolette Färbung.

Methyläthersäure, Methylmethoxyterepthalsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3.O.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Die Methyläthersäure der 1,2-Dimethylphenol(6)-Carbonsäure(4) (S. 930—931) wird mit heisser $KMnO_4$-Lösung oxydirt (P. jun., *Soc.* **75**, 194). — Schmelzp.: 267°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ einen ockergelben Niederschlag.

16) ***3,4,5-Trioxyzimmtsäure*** $(HO)_3C_6H_2.CH:CH.CO_2H$. **3,5-Dimethyläthersäure** $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3.O)_2(HO)C_6H_2.CH:CH.CO_2H$ *s. Sinapinsäure, Hptw. Bd. II, S. 1958 u. Spl. Bd. II, S. 1126.*

17) ***o-Oxybenzoylglykolsäure*** $HO.C_6H_4.CO.CH(OH).CO_2H$. **Anhydridester** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O—}>CH.CO_2R$ *s. Spl. zu Bd. III, S. 731.*

3. *Säuren $C_{10}H_{10}O_5$ (*S. 1951—1954*).

2) ****Phenyläpfelsäure, α-Phenyl-α'-Oxybernsteinsäure*** $CO_2H.CH(C_6H_5).CH(OH).CO_2H$ (*S. 1951*). **Aethylester des Halbnitrils** $C_{12}H_{13}O_3N = CN.CH(OH).CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht durch Addition wasserfreier Blausäure an Formylphenylessigsäureäthylester (β-Form) (S. 955) (BÖRNER, *C.* **1900 I**, 123). — Prismen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Chloroform und Benzol. Giebt beim Verseifen mit Alkali Ameisensäure und Phenylessigsäure (S. 812).

5) ****o-Carboxyphenylmilchsäure*** $(CO_2H)^1C_6H_4[CH(OH).CH_2.CO_2H]^2$ (*S. 1952*). Phtalmethimidinessigsäure $C_{11}H_{11}O_3N + H_2O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CH_2.CO_2H}{CO}>N.CH_3 + H_2O$. *B.* Beim Schütteln einer auf 40 ccm verdünnten Lösung von 2 g Benzoylessig-o-Carbon-Esomethylamidsäure (S. 1080) mit 30 g Natriumamalgam von 3,5% (GABRIEL, GIEBE, *B.* **29**, 2524). — Krystalle aus siedendem Wasser. Schmilzt wasserfrei bei 174—175°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und α,N-Dimethylphtalimidin (S. 933). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol.

10) ****β-2,3,4-Trioxyphenylcrotonsäure*** $(HO)_3^{2,3,4}C_6H_2[C(CH_3):CH.CO_2H]^1$ (*S. 1953*). *Anhydrid, Dioxy-β-Methylcumarin, β-Methyldaphnetin $C_{10}H_8O_4 = (HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O——CO}{C(CH_3):CH}$ (*S. 1953*). Das D i b r o m i d bildet einen gelben, beizenfärbenden Farbstoff (Anthracengelb) (BAYER & Co., D.R.P. 52927; *Frdl.* **II**, 486).

α-Chlor-β-Methyldaphnetin $C_{10}H_7O_4Cl = (HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O——CO}{C(CH_3):CCl}$. *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von 140 ccm conc. Schwefelsäure auf ein mit etwas Aether verflüssigtes, auf 0° abgekühltes Gemisch von 25 g Pyrogallol (S. 611) und 17 g α-Chloracetessigester

(Spl. Bd. I, S. 238) (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 359). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 265° unter Braunfärbung. Schwer löslich. Die gelben, alkalischen Lösungen werden an der Luft dunkel und färben sich auf Zusatz von $FeCl_3$ grün.

Dimethyläther $C_{12}H_{11}O_4Cl = (CH_3.O)_2(CH_3)C_9H_2O_2Cl$. *B.* Aus α-Chlor-β-Methyldaphnetin und CH_3J in Gegenwart von Natriummethylat (v. P., H., *B.* **34**, 360). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 172—173°. Schwer löslich.

Diacetylverbindung $C_{14}H_{11}O_6Cl = (CH_3.CO.O)_2(CH_3)C_9H_2O_2Cl$. Säulen aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 197° (v. P., H., *B.* **34**, 360).

Dibenzoylverbindung $C_{24}H_{15}O_6Cl = (C_6H_5.CO.O)_2(CH_3)C_9H_2O_2Cl$. Nädelchen aus Alkohol oder Eisessig. Beginnt bei 166° zu schmelzen, die Schmelze ist aber erst bei 181—183° völlig durchsichtig (v. P., H., *B.* **34**, 360).

15) ***m-Tolyltartronsäure*** $CH_3.C_6H_4.C(OH)(CO_2H)_2$. **p-Amino-m-Tolyltartronsäure** $C_{10}H_{11}O_5N = NH_2^{(4)}.C_6H_3(CH_3)^{(3)}.C(OH)^{(1)}(CO_2H)_2$. *B.* Aus o-Toluidinalloxan (s. u.) durch heisses Alkali (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 112174; *C.* **1900** II, 790). — Zersetzt sich bei 194—195°.

Aminotolyltartronylharnstoff, o-Toluidinalloxan $C_{11}H_{11}O_4N_3 = CO<{NH.CO \atop NH.CO}>C(OH).C_6H_3(CH_3).NH_2$. *B.* Aus o-Toluidin (S. 245) und Alloxan (Spl. Bd. I, S. 786) (B. & S., D.R.P. 112174; *C.* **1900** II, 789). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 252° (unter Zersetzung).

Monoäthyl-o-Toluidinalloxan $C_{13}H_{15}O_4N_3 = C_4H_3O_4N_2.C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205° (B. & S.).

16) ***o-Oxyphenylbernsteinsäure*** $OH.C_6H_4.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 50 g Cumarin (S. 951), gelöst in 1500 ccm Alkohol, mit der Lösung von 30 g KCN in 150 g Wasser (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 366); man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in wenig Wasser, schüttelt mit Aether aus, erwärmt die mit 5 g KOH versetzte Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade, säuert an und schüttelt mit Aether aus. Zur Reinigung wird das Baryumsalz oder das Acetylderivat dargestellt. — Krystalle aus Wasser. Schmilzt (rasch erhitzt) gegen 150° unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. — $Ca.C_{10}H_8O_5$. Nädelchen. — $Ba.\bar{A}$. Schüppchen. Schwer löslich in heissem Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_8O_4 = {OH.C_6H_4.CH.CH_2.CO \atop CO — O}$. *B.* Beim Erhitzen von Oxyphenylbernsteinsäure im Vacuum auf 150° (B., K.). — Nädelchen aus Aether. Schmelzp.: 134°. Kp_{14}: 220° (unter theilweiser Zersetzung). Schwerer löslich in Alkohol und Aether als die Säure.

Acetyl-o-Oxyphenylbernsteinsäureanhydrid $C_{12}H_{10}O_5 = {C_2H_3O.O.C_6H_4.CH.CH_2.CO \atop CO —— O}$. *B.* Beim Erwärmen von o-Oxyphenylbernsteinsäureanhydrid (s. o.) mit der mehrfachen Menge Acetylchlorid (B., K., *A.* **293**, 369). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Aether.

17) ***2,4,5-Trioxy-α-Methylzimmtsäure*** $(HO)_3^{2,4,5}C_6H_2[CH:C(CH_3).CO_2H]^1$. **Trimethyläthersäure** $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3.O)_3C_6H_2.CH:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Asarylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 108) mit Propionsäureanhydrid + Natriumpropionat auf 150°, neben Asaron (S. 625) (GATTERMANN, EGGERS, *B.* **32**, 290). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 157°.

18) ***2,4,5-Trioxy-β-Methylzimmtsäure*** $(HO)_3^{2,4,5}C_6H_2[C(CH_3):CH.CO_2H]^1$. **Anhydrid, β-Methyläsculetin** $C_{10}H_8O_4 = (HO)_2C_6H_2<{O —— CO \atop C(CH_3):CH}$. *B.* Aus Oxyhydrochinon-Triacetat (S. 614) und Acetessigester mittels kalter, conc. Schwefelsäure oder siedender, alkoholischer $ZnCl_2$-Lösung (v. PECHMANN, v. KRAFFT, *B.* **34**, 423). — Gelbstichige Nadeln aus verdünntem Alkohol, die bei 250° sintern und bei 269—270° schmelzen. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, conc. Schwefelsäure und verdünnten Alkalien mit blauer Fluorescenz. $FeCl_3$ färbt die Lösungen grasgrün. Kocht man 2 Minuten mit Bisulfitlösung und fügt dann einen Tropfen $FeCl_3$-Lösung hinzu, so entsteht eine blaue Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Roth übergeht.

19) ***2-Methoäthenylol-3,5-Dioxybenzoësäure(1)*** $(HO)_2^{3,5}C_6H_2(CO_2H)^1[C(CH_3):CH.OH]^2$. **Anhydrid, Methyldioxyisocumarin** $C_{10}H_8O_4 = (HO)_2C_6H_2<{CO—O \atop C(CH_3)}>CH$.

B. Durch Eintragen von 3,5-Dioxybenzoësäure-Acetolester (S. 1030) in kalte, conc. Schwefelsäure (FRITSCH, D.R.P. 73700; *Frdl.* III, 970). — Schmelzp.: 258°.

Methyldiäthoxyisocumarin $C_{14}H_{16}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-O}{C(CH_3)}>CH$. *B.* Durch Eintragen von 3,5-Diäthoxybenzoësäure-Acetolester (S. 1030) in kalte, conc. Schwefelsäure (F., D.R.P. 73700; *Frdl.* III, 970). — Schmelzp.: 131°.

4. *Säuren $C_{11}H_{12}O_5$ (*S. 1954—1958*).

2) ***Phenylitamalsäure, Benzylolbernsteinsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 1955—1957*). ***Anhydrid, Phenylparaconsäure** $C_{11}H_{10}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{O\text{———————}CO}{C_6H_5.CH.CH(CO_2H).CH_2}$ (*S. 1955*). Liefert beim Kochen mit Natronlauge Phenylitaconsäure (S. 1075) und Isophenylparaconsäure (s. u.) (FICHTER, DREYFUS, *B.* **33**, 1453). — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor entstehen Benzylbernsteinsäure (S. 1070) und Phenylbuttersäure.

Iso-Phenylparaconsäure $C_{11}H_{10}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{O-\qquad\quad CO}{C_6H_5.CH.CH(CO_2H).CH_2}$. *B.* Neben Phenylparaconsäure (s. o.) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenylbromparaconsäure vom Schmelzp.: 147° (S. 1077) (FITTIG, *B.* **33**, 1294). Aus Phenylparaconsäure beim Kochen mit Natronlauge (FICHTER, DREYFUS, *B.* **33**, 1454). — Krystalle. Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Benzol, löslich in Wasser.

Bromderivat *s. S. 1077.*

***Phenylparaconsäureäthylester** $C_{13}H_{14}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{O\qquad\qquad\qquad CO}{C_6H_5.CH.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2}$ (*S. 1955*). Kp_{52}: 241—242° (uncorr.) (STOBBE, *A.* **315**, 237 Anm.).

S. 1955, Z. 17 v. u. statt: „bei 100 mm" lies: „bei 25 mm".

S. 1956, Z. 1 v. o. statt: „$C_{11}H_8Cl_2O_5$" lies: „$C_{11}H_8Cl_2O_4$".
S. 1956, Z. 9 v. o. statt: „$C_{11}H_{10}Cl_2O_5$" lies: „$C_{11}H_8Cl_2O_4$".

S. 1957, Z. 3 v. o. statt: „γ-Phenylbutter-o-Carbonsäure" lies: γ-Phenyl-γ-Oxybuttersäure-o-Carbonsäure".

10) ***Sinapinsäure** (*S. 1958*). *Ist als **3,5-Dimethoxy-4-Oxyzimmtsäure** $(HO)^4(CH_3.O)_2^{3,5}C_6H_2(CH:CH.CO_2H)^1$ erkannt worden* (GADAMER, *Ar.* **235**, 577; *B.* **30**, 2330). — Schwer löslich in Aether (*aber nicht unlöslich*). Enthält zwei Methoxylgruppen (Bestimmung nach ZEISEL). Nimmt, in absolutem Alkohol gelöst, Brom, in Chloroform gelöst, unter Entfärbung auf (G., *Ar.* **235**, 102). Giebt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 Dioxychinondimethyläther (G., *B.* **30**, 2330).

Sinapinsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_5 + H_2O = C_{11}H_{11}O_5.C_2H_5 + H_2O$. *B.* Sinapinsäure wird in absolutem Alkohol gelöst und HCl eingeleitet (G., *Ar.* **235**, 103). — Weisse, glänzende Schuppen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 80—81°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser. Wird über H_2SO_4 unter Wasserabgabe klebrig.

Methylsinapinsäure, 3,4,5-Trimethoxyzimmtsäure $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3.O)_3C_6H_2.CH:CH.CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Methylsinapinsäuremethylesters (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (G., *Ar.* **235**, 109). — Nadeln. Schmelzp.: 123,5—124°. Wird durch alkoholische Permanganatlösung zu Trimethyläthergallussäure (S. 1111) oxydirt.

Methylsinapinsäuremethylester $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3.O)_3C_6H_2.CH:CH.CO_2.CH_3$. *B.* 3 g Sinapinsäure werden in eine Lösung von 0,6 g Natrium in CH_3OH eingetragen und mit JCH_3 8—10 Stunden auf 100° (Rohr) erhitzt (G., *Ar.* **235**, 109). — Gelbliche Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 91—91,5°. Unzersetzt destillirbar.

***Acetylsinapinsäure** $C_{13}H_{14}O_6 = (C_2H_3O_2)(CH_3.O)_2C_6H_2.CH:CH.CO_2H$ (*S. 1958*). Schmelzp.: 181—187°. Leicht löslich in Essigäther. Giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung (G., *Ar.* **235**, 104). Giebt bei der Oxydation mit Permanganat Acetylsyringasäure, welche mit Barytwasser in Syringasäure (S. 1111) übergeführt wird (G., *B.* **30**, 2332; *Ar.* **235**, 571).

5. *Säuren $C_{12}H_{14}O_5$ (*S. 1958—1959*).

4) ***γ-Methyl-γ-Phenylitamalsäure*** $(CH_3)(C_6H_5).C(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

γ-Methyl-γ-Phenyl-β-Bromparaconsäure $C_{12}H_{11}O_4Br = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}>\overset{\ulcorner\qquad\quad O\qquad\quad\urcorner}{C.CBr(CO_2H).CH_2.CO}$

(*S. 1959*). a) *cis-Modification (*S. 1959, Z. 22 v. o.*). Rhombisch (Reinisch). Schmelzpunkt: 161° (Zersetzung) (Stobbe, *A.* **308**, 129).

b) trans-Modification. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf γ-Methyl-γ-Phenylisoitaconsäure bei Gegenwart von Wasser (S., *A.* **308**, 139). — Rhomboëdrische Krystalle aus $CHCl_3$ mit 1 Mol. Chloroform, das schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam abgegeben wird. Schmelzp.: 129° (Zersetzung bei 147°). Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Petroleumäther. Geht beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnter Natronlauge in γ-Methyl-γ-Phenylaconsäure (S. 1135) über.

trans-γ-Methyl-γ-Phenyl-β-Bromparaconsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_4Br$ = $\frac{CH_3}{C_6H_5}$>C.CBr($CO_2.C_2H_5$).CH_2.CO (O-Brücke von C zu CO). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf γ-Methyl-γ-Phenylisoitaconsäure-Monoäthylester bei Gegenwart von Wasser (S., *A.* **308**, 143). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 103—104°. Schmilzt unter Wasser zu einem farblosen Oel, wird dabei aber nur wenig zersetzt. Verdünnte Natronlauge führt unter Bromwasserstoffsäureabspaltung in γ-Methyl-γ-Phenylaconsäure (S. 1135) über.

6) ***α-Benzylolglutarsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H)CH_2.CH_2.CO_2H$. **Anhydrosäure, δ-Phenyl-δ-Valerolacton-γ-Carbonsäure** $C_{12}H_{12}O_4$ = $C_6H_5.CH.CH(CO_2H).CH_2.CH_2$ / O — CO.
B. Durch Erhitzen der bei der Reduction von α-Benzoylglutarsäureester (S. 1135) mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung entstehenden α-Benzylolglutarsäure auf 125° (Fichter, Bauer, *B.* **31**, 2001). — Drusen aus Aether + Petroleumäther. Schmelzp.: 161°. Bei der Destillation entstehen, neben öligen indifferenten Producten, δ-Phenyl-γ,δ Pentensäure und α-Benzalglutarsäure.

7) ***β-Benzylolglutarsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Die Salze entstehen beim Kochen der Anhydrosäure (Phenylbutyrolactonessigsäure s. u.) mit starken Basen (Fittig, Salomon, *A.* **314**, 68). — $Ca.C_{12}H_{12}O_5 + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{12}H_{12}O_5 + H_2O$. — $Ag_2.C_{12}H_{12}O_5$.

Anhydrosäure, Phenylbutyrolactonessigsäure $C_{12}H_{12}O_4$ = $C_6H_5.CH—CH.CH_2.CO_2H$ / O.OC.CH_2. *B.* Durch Reduction des Ketodilactons der β-Benzoylglutarsäure (S. 1135) mit Natriumamalgam (F., S., *A.* **314**, 65). — Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt: 114°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Bei der Destillation entsteht etwas 2-Methyl-1-Phenylbuten(1)-säure(4) und etwas 2-Methylnaphtol(4). — $Ca(C_{12}H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Aus conc. Lösung durch Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur. Prismen. — $Ca(C_{12}H_{11}O_4)_2$. Beim Eindampfen der Lösung in der Wärme. Säulen. — $Ba(C_{12}H_{11}O_4)_2 + 3H_2O$. Prismatische Krystalle. — $Ag.C_{12}H_{11}O_4$.

8) ***3-Methylsäure-4-Phenylpentanol(5)-säure(1)*** $C_6H_5.CH[CH_2(OH)].CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Anhydrosäure des 4-Bromderivats, β-Phenyl-β-Brombutyrolactonessigsäure** $C_{12}H_{11}O_4Br$ = $C_6H_5.CBr—CH.CH_2.CO_2H$ / CH_2.O.CO. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf γ-Methylen-γ-Phenylbrenzweinsäure in Chloroformlösung (Stobbe, *A.* **308**, 149). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 177° (schwache Zersetzung; sintert manchmal vor dem Schmelzen bei 100°). Wird durch kaltes Wasser langsam, schnell durch siedendes Wasser in das Dilacton der γ-Methylol-γ-Phenyl-γ-Oxybrenzweinsäure (S. 1166) übergeführt.

9) ***Benzylitamalsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Anhydrosäure, Benzylparaconsäure** $C_{12}H_{12}O_4$ = $C_6H_5.CH_2.CH.CH(CO_2H).CH_2$ / O — CO (weniger wahrscheinlich $C_6H_5.CH.CH_2.CH.CH_2.CO_2H$ / O — CO). *B.* Durch Einwirkung von Eisessigbromwasserstoff auf Styrylbernsteinsäure (S. 1079) bei Wasserbadtemperatur (Thiele, Meisenheimer, *A.* **306**, 256). — Prismen oder Körner (aus Aether und CS_2). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in Petroleumäther und CS_2.

10) ***p-Oxypseudocumylmalonsäure:*** HO⟨ ⟩$CH_2.CH(CO_2H)_2$ (Benzolring mit zwei CH_3). **Dibrom-p-Oxypseudocumylmalonsäure** $C_{12}H_{12}O_5Br_2$ = $HO.C_6Br_2(CH_3)_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonester und Dibrom-p-Oxypseudocumylchlorid in Benzollösung; man verseift durch Lösen in Alkali (Stephani, *B.* **34**, 4289). — Sehr

leicht löslich in Eisessig, sonst schwer löslich. Beim Erhitzen auf 175° entsteht Dibrom-p-Oxypseudocumylessigsäure.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_5Br_2 = HO.C_6Br_2(CH_3)_2.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 92—93°. Ziemlich schwer löslich in Aether, Petroleumäther, sonst leicht löslich.

11) ***α-o-Oxybenzoyl-α-Oxyisovaleriansäure*** $HO.C_6H_4.CO.C(OH)[CH(CH_3)_2].CO_2H$. Anhydrid des Aethylesters $C_6H_4<{CO \atop O}>C<{C_3H_7 \atop CO_2.C_2H_5}$ s. Isopropylketocumarancarbonsäureester Spl. zu Bd. III, 733.

5a. 1-Methylol-Δ-6-Tertiärbutylbenzoldicarbonsäure(2,4) $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3)_3C.C_6H_2(CH_2.OH)(CO_2H)_2$. Anhydrosäure, tert. Butylphtalidcarbonsäure $C_{13}H_{14}O_4 = (HO_2C)(C_4H_9)C_6H_2<{CH_2 \atop CO}>O$. *B.* Durch Oxydation von Acetobutylxylol mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung bei Temperaturen oberhalb 70°, neben anderen Producten (Baur-Thurgau, *B.* **31**, 1347). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 273°.

6a. Oxysantoninsäure $C_{15}H_{20}O_5$. *B.* Siehe unten das Anhydrid; man kocht das Anhydrid mit verdünnter Kalilauge (Jaffé, *H.* **22**, 544). — Krystalle aus Aether. Leicht löslich in Wasser. Sehr unbeständig. Schon beim Stehen der wässerigen Lösung scheidet sich α-Oxysantonin aus. Die Salze sind amorph und meistens leicht löslich in Wasser.

Anhydrid, α-Oxysantonin $C_{15}H_{18}O_4$ =
$$\begin{array}{l} CO.C(CH_3).C.CH_2.CH.O \\ \;| \quad\; | \qquad\; \| \qquad\; | \quad >CO \\ HO.CH.C(CH_3).C.CH_2.CH.CH.CH_3 \end{array}$$
? (Lo Monaco, *G.* **27** II, 87). *B.* Findet sich im Harn von mit Fleisch gefütterten Hunden, denen täglich 1—2 g Santonin (S. 1044) eingegeben wird (J.). Man verdunstet den Harn auf dem Wasserbade, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung, versetzt den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser und schüttelt wieder) holt mit Aether aus. — Rhombische (Hecht) Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 286° unter Gasentwickelung. Fast unlöslich in Aether. Sehr wenig löslich in Wasser. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 20° 0,235 Thle., 100 Thle. Chloroform lösen 0,184 Thle. Wird von Alkalien in α-Oxysantoninsäure übergeführt. Für eine alkoholische Lösung von 0,24% ist $[\alpha]_D$: —11,5°. Beständig gegen CrO_3 + Eisessig. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Natriumamalgam erzeugt Dihydrooxysantonin (s. u.) (J.). Liefert ein Monophenylhydrazon (s. u.) (M.).

Acetyl-α-Oxysantonin $C_{17}H_{20}O_5 = C_{15}H_{17}O_4.CO.CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Oxysantonin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (M., *G.* **27** II, 87). — Weisse Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und siedendem Aether, schwer in Petroleumäther, unlöslich in Wasser.

Phenylhydrazon des α-Oxysantonins $C_{21}H_{24}O_3N_2 = C_{15}H_{18}O_3:N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus den Componenten in essigsaurer Lösung durch mehrstündiges Kochen (M., *G.* **27** II, 87). — Leuchtend gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 264—265°.

Dihydro-Oxysantonin $C_{15}H_{20}O_4$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von α-Oxysantonin (s. o.) mit Natriumamalgam (J., *H.* **22**, 547). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, löslich in Vitriolöl mit intensiv kirschrother Farbe.

β-Oxysantonin $C_{15}H_{18}O_4$. *B.* Findet sich neben wenig α-Oxysantonin (s. o.) im Harn von Kaninchen, denen Santonin eingegeben wird (Jaffé, *H.* **22**, 553). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 128—131°. Unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Linksdrehend. Alkoholisches Kali erzeugt eine orange Färbung.

8. Säure $C_{20}H_{30}O_5$. *B.* Bei der Oxydation von Onoketon (Spl. zu Bd. III, S. 279), gelöst in siedendem Eisessig, mit stark überschüssigem CrO_3 (Thoms, *B.* **29**, 2990). — Harzartig. Schmelzp.: 75—80°. — $Ag.C_{20}H_{29}O_5$. Niederschlag.

D. *Säuren $C_nH_{2n-12}O_5$ (*S. 1960—1968*).

1. *Säure $C_8H_4O_5$ (*S. 1960*). *Der Artikel* „**Methyläthersäure, Opinsäure**" (*S. 1960, Z. 3—13 v. o.*) *ist zu streichen;* vgl. Methyläthernorhemipinsäureanhydrid, Hptw. Bd. II, S. 1994.

2. *Säuren $C_9H_6O_5$ (*S. 1960*).

2) ****Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure, Phtalonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CO_2H$ (*S. 1960*). *B.* Bei der Oxydation von Isonaphtazarin (Hptw Bd. III, S. 385) in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* **307**, 14). Beim Kochen von Dioxybisdiketohydrinden (Spl. zu Bd. III, S. 325) mit Wasser, neben Diketohydrinden (Hptw. Bd. III, S. 274) bezw. Anhydrobisdiketohydrinden (Hptw. Bd. III, S. 275) (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1165). Aus der $2^1,2^2$-Dichlorhomophtalsäure (S. 1067) mittels wässerigen Alkalis, sogar schon beim Neutralisiren mit Barythydrat (Z., EGLY, *A.* **300**, 204, 205). — *Darst.* 100 g Naphtalin, 625 g $KMnO_4$ und $6^1/_4$ L. Wasser lässt man in einer Blechflasche bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit (3—4 Stunden) am Kühler kochen. Dann dampft man ein, wobei der grössere Theil des unverbrauchten Naphtalins mit den Wasserdämpfen übergeht; der Rest des Kohlenwasserstoffes scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ab. Nach Zusatz von Schwefelsäure (220—240 g H_2SO_4 enthaltend) zur filtrirten Flüssigkeit dampft man zur Trockne ein und extrahirt den Rückstand mit Aether. Dem nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibenden Gemisch von 80—95 g Phtalonsäure und 8—10 g Phtalsäure (S. 1047) entzieht man erstere durch wenig kaltes Wasser (TSCHERNIAC, D.R.P. 86914; *Frdl.* **IV**, 162; GRÄBE, TRUEMPY, *B.* **31**, 369). — Krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. H_2O. Die wasserhaltige Säure beginnt bei 50° zu schmelzen, wird bei 70—80° ganz flüssig und wird dann wieder fest. Schmelzpunkt der wasserfreien Säure: 144,5° (corr.). 115 Thle. wasserfreie Säure lösen sich in 100 Thln. Wasser von 15°. Reichlich löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Beim Erhitzen auf 180° bezw. 220—240° bilden sich Phtalsäureanhydrid (S. 1048), Phtalaldehydsäure und deren Anhydrid (S. 949), sowie Biphtalyl (S. 1058). Uebergiesst man Phtalonsäure mit thiophenhaltigem Benzol und fügt conc. Schwefelsäure hinzu, so färbt sich letztere intensiv roth, nach dem Zusatz von Wasser bleibt das Benzol farblos. Beim Eindampfen mit überschüssigem Ammoniak bildet sich, neben geringen Mengen einer hochschmelzenden Substanz, eine Säure $C_9H_7O_4N$ (Imidophtalonsäure?, vgl. unten). Bei der Einwirkung von Hydroxylamin entsteht Phtalonsäureoximanhydrid (S. 1130) neben Phtalimid (S. 1050—1051). Die Reduction mit Zn + HCl ergiebt Phtalidcarbonsäure (S. 1123), mit $NaHSO_3$ Phtalaldehydsäure, mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor Homophtalsäure (S. 1067) (G., T., *B.* **31**, 370, 375). Zerfällt bei längerem Kochen mit conc. Natronlauge theilweise in Benzoësäure und Oxalsäure (BAMBERGER, *A.* **288**, 137). Giebt, mit 3 Mol.-Gew. Dialkyl-m Aminophenol erhitzt, farblose Condensationsproducte (vgl. unten), welche sich zu Rhodaminfarbstoffen (Spl. zu Bd. III, S. 737) oxydiren lassen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 87028, 89092; *Frdl.* **IV**, 238, 239). — $Ba.C_9H_4O_5 + H_2O$. Blätter und Tafeln. Wird gegen 200° wasserfrei (ZINCKE, EGLY).

Phtalon-eso-amidsäure $C_9H_7O_4N = NH_2.CO.C_6H_4.CO.CO_2H$. *B.* Durch Lösen von Phtalonimid (s. u.) in Alkali, neben Phtalonsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 999). — Prismen oder Rhomboëder mit $1^1/_2H_2O$ aus wenig Wasser, die bei 100° wasserfrei werden und bei 178—179° unter Aufschäumen schmelzen. Wird von Natriumhypochlorit in Isatinsäure (S. 942) übergeführt. — $Ag.C_9H_6O_4N$. Nadeln.

Phtalonimid $C_9H_5O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH\\ \vdots\\ CO.CO\end{matrix}$. *B.* Durch Eintragen von 2 g Carbindigo (Spl. zu Bd. IV, S. 1064) in 10 ccm rothe, rauchende Salpetersäure (G., C., *B.* **33**, 998). — Gelbliche Nädelchen aus Wasser, die von 198° ab sintern und bei 220° unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in Alkalien unter Bildung von Phtalonsäure und Phtalonesoamidsäure (s. o.).

Verbindung $C_9H_7O_4N$ (Imidophtalonsäure $C_6H_4(CO_2H).C(:NH).CO_2H$(?). *B.* Beim Eindampfen von Phtalonsäure mit conc., wässerigem Ammoniak, neben geringen Mengen einer hochschmelzenden Substanz (GR., TR., *B.* **31**, 371). — Gelbliche Masse. Schmilzt, rasch erhitzt, unter Aufblähen bei 110—120°; zersetzt sich aber schon bei längerem Erhitzen auf 90—100°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit intensiv gelber Farbe. Lösung in conc. Salzsäure hellgelb, nach Wasserzusatz (bei Anwendung von viel HCl) fast farblos mit blauer Fluorescenz. In Alkalien, auch Kohlensäure, mit gelber Farbe löslich.

Anil der Phtalonsäure, Phenylimid der o-Glyoxylbenzoësäure $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO_2H).C(:N.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht durch Behandeln von Phtalonsäure in verdünnter, wässeriger Lösung mit Anilin (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D.R.P. 97241; *C.* **1898** II, 524). — Anilinsalz $C_{15}H_{11}O_4N + 2C_6H_7N$. Gelblich gefärbte Blättchen. Schmelzp.: 165°.

Verbindung $C_{39}H_{47}O_6N_3$? aus Phtalonsäure und m-Diäthylaminophenol (S. 394). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phtalonsäure und 3 Mol.-Gew. m-Diäthylaminophenol beim Erhitzen auf 100° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 87028, 89092; *Frdl.* **IV**, 238, 239).

— Farbloses, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 175°. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, leicht in Eisessig, verdünnter Salzsäure und Sodalösung. Bei weiterem Erhitzen mit Diäthylaminophenol oder Oxydation entstehen Tetraäthylrhodamin (Spl. zu Bd. III, S. 737).

Phtalonsäureoximanhydrid $C_9H_5O_4N = C_6H_4<\begin{matrix} C(CO_2H):N \\ CO\;-\;-\;\;O \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem, salzsaurem $NH_2.OH$ auf Phtalonsäure in Gegenwart von Natriumacetat, neben Phtalimid (GRÄBE, TRUEMPY, *B.* **31**, 373). — Schmelzp.: 167—168°. Löslich in Alkalien mit intensiv rother Farbe. Wandelt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, rasch dagegen beim Kochen der alkalischen Lösungen in Phtalimid oder Phtalamidsäure (S. 1049) um.

3) ****1-Methylalbenzoldicarbonsäure(2,6), Benzaldehyddicarbonsäure(2,6)*** $C_6H_3(CHO)^1(CO_2H)_2^{2,6}$ (*S. 1960*). *B.* {Entsteht} neben Hemimellithsäure und dem Dilacton $C_9H_4O_4$ (s. u.) {beim Erhitzen von Phenylglyoxyldicarbonsäure auf 250°} (GRÄBE, BOSSEL, *A.* **290**, 215). Reinigung und Trennung von der Phenylglyoxyldicarbonsäure durch Ueberführung in das α-Naphtylaminderivat (s. u.) (vgl. LIEBERMANN, *B.* **30**, 697). — Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 162—165°. — $Ba.C_9H_4O_5 + 2H_2O$. Krystalle.

***Dilacton** $C_9H_4O_4 = C_6H_3\begin{matrix} / CO > O \\ CH < \\ \backslash CO > O \end{matrix}$ (*S. 1960, Z. 7 v. u.*). *B.* Entsteht neben Hemimellithsäure und Benzaldehyddicarbonsäure beim Erhitzen von o,o'-Dicarboxyphenylglyoxylsäure auf 250° (G., B., *A.* **290**, 216). — Schmelzp.: oberhalb 340°. Schwer löslich in Aether. Mit Phenylhydrazin + Alkohol entsteht Benzaldehyddicarbonsäurephenylhydrazon.

α-Naphtylaminderivat $C_{19}H_{13}O_4N = C_6H_3(CH:N.C_{10}H_7)(CO_2H)_2$. *B.* Fällt beim Zusatz von α-Naphtylamin zur alkoholischen Lösung der Benzaldehyddicarbonsäure nach wenigen Minuten aus (L., *B.* **30**, 695). — Gelblicher Niederschlag. Schmelzp.: 202—207°. — $Ba.C_{19}H_{11}O_4N$. Gelblicher Niederschlag. — $Ag_2.C_{19}H_{11}O_4N$. Weisser Niederschlag.

3. *Säuren $C_{10}H_8O_5$ (*S. 1960—1963*).

1) ****Benzoylmalonsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H)_2$ (*S. 1960—1961*). ***Diäthylester** $C_{14}H_{16}O_5 = C_{10}H_6O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 1961*). *B.* Aus Malonsäureester, Benzoylchlorid und Natriumäthylat, analog Benzoylacetessigester (S. 1076) (CLAISEN, *A.* **291**, 72). — Oel. Kp_{14}: 194—195° (CL.). Kp_{10}: 186—187°. Kp_{13}: 192—193° (KNOEVENAGEL, FABER, *B.* **31**, 2771).

Arylderivate des Imids des Diäthylesters $C_6H_5.C(:N.R).CH(CO_2.C_2H_5)_2$ *s. Phenyliminobenzylmalonsäure u. s. w. Hptw. Bd. II, S. 1850 u. Spl. Bd. II, S. 1069.*

Ester des Halbnitrils $C_6H_5.CO.CH(CN).CO_2R$ *s. β-Cyanbenzoylessigsäure Hptw. Bd. II, S. 1646 u. Spl. Bd. II, S. 959.*

O-Methylderivat des Halbnitriläthylesters, β-Phenyl-β-Methoxy-α-Cyanacrylsäureäthylester $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5.C(O.CH_3):C(CN)(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäureesters + CH_3J in Gegenwart von Aether (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1592). — Weisse Krystalle aus einer Aether-Petroleumäther-Mischung. Schmelzp.: 106—107°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Aether, fast unlöslich in Petroleumäther. Durch Einwirkung von Kalilauge wird der Benzoylcyanessigsäureester leicht regenerirt. Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die alkoholische Lösung entsteht β-Phenyl-β-Amino-α-Cyanacrylsäureester.

β-Phenyl-β-Aethoxy-α-Cyanacrylsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5.C(O.C_2H_5):C(CN)(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäureesters + C_2H_5J in Gegenwart von Aether (H., B., *C. r.* **130**, 1593). — Trikline Krystalle. Schmelzpunkt: 86°.

β-Phenyl-β-Propyloxy-α-Cyanacrylsäureäthylester $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5.C(O.C_3H_7):C(CN)(CO_2.C_2H_5)$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser (H., B., *C. r.* **130**, 1593).

Nitrobenzoylcyanessigsäureäthylester $C_{12}H_{10}O_5N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.CH(CN)(CO_2.C_2H_5)$. a) ***o-Nitroverbindung.*** *B.* Auf eine absolut-alkoholische Lösung von Natrium-Cyanessigester lässt man eine ätherische Lösung von o-Nitrobenzoylchlorid einwirken (MAVROJANNIS, *C. r.* **132**, 1055). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 89°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, löslich in Sodalösung.

b) ***m-Nitroverbindung.*** Nadeln. Schmelzp.: 110°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Aether, löslich in Sodalösung (M.).

c) ***p-Nitroverbindung.*** Nadeln. Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser, löslich in Sodalösung (M., *C. r.* **132**, 1055).

2) ****Phenyloxalessigsäure*** $CO_2H.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1962*). **Halbnitril** $CO_2H.CO.CH(C_6H_5).CN$ *und Derivate s. Phenylcyanbrenztraubensäure Hptw. Bd. II, S. 1642 u. Spl. Bd. II, S. 957.*

3) ****Phenyloxymaleïnsäure*** $C_6H_5.C(CO_2H):C(OH).CO_2H$ (*S. 1962*). **Imid** $C_6H_5.C\!<\!\begin{smallmatrix}C(OH).CO\\ CO\;\;NH\end{smallmatrix}$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1642.*

4) ****Benzoylessig-o-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H$ (*S. 1961–1962*). **Anhydrosäure** $C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}C:CH\,CO_2H\\ >O\\ CO\end{smallmatrix}$ *und Derivate s. Phtalylessigsäure Hptw. Bd. II, S. 1872 bis 1874 u. Spl. Bd. II, S. 1080.*

Halbnitril $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CN$ *s. Cyanacetylbenzoësäure Hptw. Bd. II, S. 1649.*

6) ****o-Cumar-α-Carbonsäure, o-Oxybenzalmalonsäure*** $HO.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$ (*S. 1962*). ***Anhydrid, Cumarincarbonsäure** $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}O-CO\\ CH:C.CO_2H\end{smallmatrix}$ (*S. 1962, Z. 14 v. u.*). *B.* Aus o-Aldehydophenylkohlensäureester (Spl. zu Bd. III, S. 67) bei 3-stdg. Erwärmen mit Malonsäure (Spl. Bd. I, S. 280) (CAJAR, *B.* **31**, 2809). Durch Erwärmen von Salicylidenanilin (Hptw. Bd. III, S. 72, Z. 7 v. u.) mit Malonsäure in alkoholischer Lösung (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2618). Aus Salicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 66), Malonsäure und Anilin oder Salicylaldehyd und saurem, malonsaurem Anilin (K.). Aus Salicylaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von NH_3 oder einem primären oder secundären Amin (K., D.R.P. 97735; *C.* **1898** II, 695).

Cumarincarbonsäureäthylester $C_{12}H_{10}O_4 = C_{10}H_5O_4.C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Malonester und Salicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 66) bei Gegenwart von Piperidin oder NH_3 (K., *B.* **31**, 2593; D.R.P. 97734; *C.* **1898** II, 695). — Schmelzp.: 94°.

o-Methoxybenzalmalonsäurediäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Salicylaldehyd-Methyläther (Hptw. Bd. III, S. 66) und Malonester bei Gegenwart von Piperidin (K., *B.* **31**, 2594). — Flüssig. Kp_{14}: 193–195°.

Cumarincarbonsäurenitril $C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}O-CO\\ CH:C.CN\end{smallmatrix}$ *s. Cyancumarin Hptw. Bd. II. S. 1633.*

10) ***Phenyl-Oxy-Methylenmalonsäure*** $C_6H_5.C(OH):C(CO_2H)_2$. **Halbnitrilester der Alkyläthersäuren** $C_6H_5.C(OR):C(CN).CO_2.C_2H_5$ *s. β-Phenyl-β-Alkoxy-α-Cyanacrylsäureester sub Nr. 1 (S. 1130).*

11) ***m-Oxybenzalmalonsäure*** $OH.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$. **Halbnitril, m-Oxy-α-Cyanzimmtsäure** $C_{10}H_7O_3N = OH.C_6H_4.CH:C(CN)(CO_2H)$. *B.* Aus m-Oxybenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 79) und Cyanessigsäure (Spl. Bd. I, S. 677) (FIQUET, *Bl.* [3] **25**, 594).

12) ***p-Oxybenzalmalonsäure*** $HO.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$. **Halbnitril, p-Oxy-α-Cyanzimmtsäure** $C_{10}H_7O_3N = OH.C_6H_4.CH:C(CN)(CO_2H)$. *B.* Aus p-Oxybenzaldehyd (Hptw Bd. III, S. 81) und Cyanessigsäure (Spl. Bd. I, S. 677) (FIQUET, *Bl.* [3] **25**, 594).

Aethylester des Halbnitrils, p-Oxyphenyl-α-Cyanacrylsäureester $C_{12}H_{11}O_3N = OH.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei kurzem Stehen von 10 g p-Oxybenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81) und 18,5 g Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677), gelöst in wenig absolutem Alkohol, mit Natriumäthylat aus 0,025 g Natrium (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 534). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 162–163°. Leicht löslich in absolutem Alkohol mit gelber Farbe, sehr leicht in Aether und Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Mit Brom + Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{16}O_3N_2Br$ (s. u.). Beim Verseifen mit Natriumäthylat entsteht p-Oxybenzylolmalonsäure (S. 1165).

Verbindung $C_{19}H_{16}O_3N_2Br$. *B.* Aus 1 g p-Oxy-α-Cyanzimmtsäureäthylester (s. o.), gelöst in Eisessig, und 0,75 g Brom (R.). — Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 183°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn, löslich in warmem Wasser und in Ammoniak mit intensiv gelber Farbe.

Methyläthersäure, Anisalmalonsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3.O.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Aus Anisaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 81) und neutralem, malonsaurem Ammoniak (Spl. Bd. I, S. 280) durch Eindampfen des mit etwas Alkohol überschichteten Gemisches auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2607). — Gelbliche Flocken. Schmelzp.: 185° bis 190° unter starkem Aufschäumen. Geht beim Erwärmen mit Alkohol unter Verlust von CO_2 in p-Methoxyzimmtsäure (S. 952) über.

Anisalmalonsäurediäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = CH_3.O.C_6H_4.CH:C(CO.O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Anisaldehyd und Malonester bei Gegenwart von Piperidin oder

Diäthylamin (Kn., *B.* **31**, 2594). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 38—40°. Kp_{14}: ca. 210°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol.

Halbnitril der Methyläthersäure, p-Methoxy-α-Cyanzimmtsäure $CH_3.O.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2H$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1637, Z. 3—15 v. o.*

p-Acetoxy-α-Cyanzimmtsäureäthylester $C_{14}H_{13}O_4N = C_2H_3O.O.C_6H_4.CH:C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei ½-stdg. Erhitzen von 1 g p-Oxyphenyl-α-Cyanacrylsäureäthylester (S. 1131) mit 3—4 g Essigsäureanhydrid (Riedel). — Blättchen aus absolutem Alkohol. Schmelzp.: 87,5°.

13) ***o-Cumar-β-Carbonsäure*** $HO.C_6H_4.C(CO_2H):CH.CO_2H$. **Anhydrosäure, Cumarin-β-Carbonsäure** $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4{<}\begin{matrix}C(CO_2H):CH \\ O \quad\quad CO\end{matrix}$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Phenol + Oxalessigester mittels conc. Schwefelsäure (v. Pechmann, v. Krafft, *B.* **34**, 422). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 179—180°. Fast unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Benzol und Ligroïn. Beim Destilliren des Silbersalzes entsteht Cumarin.

Cumarin-β-Carbonsäureäthylester $C_{12}H_{10}O_4 = C_9H_5O_2.CO_2.C_2H_5$. Nädelchen aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 77—78° (v. P., v. Kr., *B.* **34**, 422).

14) ***4-Acetoisophtalsäure(1,3)*** $(CH_3.CO)^4C_6H_3(CO_2H)^{1,3}$. **4-Aceto-5-Bromisophtalsäure(1,3)** $C_{10}H_7O_5Br = CH_3.CO.C_6H_2Br(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 4^2,5-Dibromanhydroderivat der 4-Propylol(4^1)-säure-Benzoldicarbonsäure(1,3) (Spl. zu Bd. II, S. 2047) mit 1 Mol.-Gew. Barythydrat und viel Wasser (Zincke, Francke, *A.* **293**, 172). — Krystalle aus HCl-haltigem Wasser. Schmelzp.: 224—225° unter Gelbfärbung. Zerfliesslich in Aceton. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Benzol und Chloroform. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht 1-Aethylisophtalsäure(2,4).

Dimethylester $C_{12}H_{11}O_5Br = C_{10}H_5O_5Br(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist + HCl-Gas, unter Kühlung (Z., Fr.). — Nädelchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 144—145°. Sehr leicht löslich Aceton, leicht in Aether und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn.

4-Dichloraceto-5-Bromisophtalsäure $C_{10}H_5O_5Cl_2Br = CHCl_2.CO.C_6H_2Br(CO_2H)_2$. *B.* Beim Auflösen von 2,2-Dichlor-7-Bromindandion(1,3)-Carbonsäure(5) (S. 1081) in Soda (Z., Fr., *A.* **293**, 147). — Krystalle aus Salpetersäure (D: 1,4). Schmelzp.: 226° bis 227° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Salpetersäure, sehr wenig in Benzol, Chloroform und Eisessig. Verliert mit Alkalien Chlor.

4-Trichloraceto-5-Bromisophtalsäure $C_{10}H_4O_5Cl_3Br = CCl_3.CO.C_6H_2Br(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2,2-Dichlor-7-Bromindandion(1,3)-Carbonsäure(5) (S. 1081), suspendirt in Wasser, und Chlorkalklösung (Z., Fr., *A.* **293**, 147). Bei mehrstündigem Stehen von 2,2-Dichlor-4-Brom-3-Keto-1-Oxyhydrindendicarbonsäure(1,6) (Spl. zu Bd. II, S. 2018) mit Chlorkalklösung (Z., Fr.). — Oktaëder aus heisser Salpetersäure (D: 1,4). Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in Wasser, verdünnten Säuren, Benzol und Chloroform, leicht in Aether und heissem Eisessig. Zerfällt mit Alkalien in Chloroform und 6-Bromtrimellithsäure (S. 1167). Beständig gegen CrO_3 und HNO_3.

Dimethylester $C_{12}H_8O_5Cl_3Br = C_{10}H_2Cl_3BrO_5(CH_3)_2$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 169° (Z., Fr.). Leicht löslich in Benzol und Holzgeist, schwer in Ligroïn.

15) ***Säure*** $C_{10}H_8O_5$. *B.* Aus der Säure $C_{10}H_6O_5N_2$, welche aus β-β-Dinitrosonaphtochinon durch Erhitzen mit Sodalösung entsteht, durch Reduction mit Zinnchlorür (Zincke, Ossenbeck, *A.* **307**, 27). — Farblose Blättchen aus Aceton-Benzol. Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Aceton und Aether.

4. *Säuren $C_{11}H_{10}O_5$ (*S. 1963—1965*).

1) ****Benzoylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (*S. 1963*). ***Diäthylester** $C_{15}H_{18}O_5 = C_{11}H_8O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 1963*). Kp_{10}: 192—193° ohne Zersetzung. D^{14}_{14}: 1,1404. Die alkoholische Lösung giebt mit Ferrichlorid Rothfärbung. Mit conc. wässerigem Ammoniak entsteht Succinimid (Ruhemann, Hemmy, *Soc.* **71**, 334). Mit Bromessigester + Natriumäthylat entsteht β-Benzoyltricarballylsäureester.

2) **β-Benzoylisobernsteinsäure, Phenacylmalonsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (*S. 1963*). K = 0,250. Acidität der sauren Salze: Smith, *Ph. Ch.* **25**, 193.

Halbnitril, Phenacylcyanessigsäure $C_{11}H_9O_3N = C_6H_5.CO.CH_2.CH(CN).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht neben Diphenacylcyanessigsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 2035) aus Natriumcyanessigester und 1^2-Bromacetophenon; man trennt die beiden Ester durch Aether (Klobb, *A. ch.* [7] **10**, 179). Man verseift den Ester durch 1 Mol.-Gew. Kalilauge von 5%, säuert sofort an und schüttelt mit Aether aus (Kl., *A. ch.* [7] **10**, 184). — Tafeln mit $1H_2O$ aus Wasser. Schmilzt bei 69° und nach dem Entwässern im Vacuum bei 99—100°. Beim

Stehen der alkalischen Lösung an der Luft oder beim Kochen einer Lösung der Alkalisalze scheidet sich ein indigoblauer, unlöslicher Körper ab. Zerfällt bei längerem Kochen mit überschüssiger Kalilauge in Phenacylessigsäure, CO_2 und NH_3. — Na.Ā + $3H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.Ā_2 + 2^1/_2 H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ag.Ā. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{11}O_3N = C_{11}H_8NO_3.CH_3$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 54° (Kl.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Aethylester $C_{13}H_{13}O_3N = C_{11}H_8NO_3.C_2H_5$. Blättchen aus Aether. Schmelzp.: 54° (Kl.). Kaum löslich in Ligroïn, löslich in Chloroform, Benzol und Aceton. Zerfällt beim anhaltenden Kochen mit viel Wasser in Alkohol und Phenacylcyanessigsäure.

3) ****Benzyloxalessigsäure*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CO.CO_2H$ (*S. 1963*). **Diäthylester** (Oxalhydrozimmtsäureester) $C_{15}H_{18}O_5 = C_2H_5.O_2C.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Oxalester und Hydrozimmtsäureester (W. Wislicenus, Münzesheimer, *B.* **31**, 554). — Farbloses Oel; auch bei stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destillirbar. Die alkoholische Lösung wird von $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. Spaltet sich bei 200° in CO und Benzylmalonester. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Benzylbrenztraubensäure. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin entstehen der Aethylester der 1-Phenyl-4-Benzylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3) und das Phenylhydrazon des Benzyloxalesters. — Kupferverbindung $Cu(C_{15}H_{17}O_5)_2$. Grüne Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 136—138°.

4) ****β-Benzoylpropion-o-Carbonsäure*** (?) $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 1963*). *Wahrscheinlicher ist die Constitution einer α-Benzoylpropion-o-Carbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH(CH_3).CO_2H$.*

Anhydrosäure, Phtalylpropionsäure $C_6H_4\langle{}^{C:CH.CH_2.CO_2H}_{CO}\rangle O$ oder wahrscheinlicher $C_6H_4\langle{}^{C:C(CH_3).CO_2H}_{CO}\rangle O$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1875.*

S. 1963, Z. 5 v. u. statt: „β-Benzoxylpropion-o-Carbonsäure" lies: „β-Benzoylpropion-o-Carbonsäure".

S. 1963, Z. 4 v. u. statt: „β-Benzoxyl-o-Propioncarbonsäure" lies: „β-Benzoyl-o-Propioncarbonsäure".

S. 1964, Z. 25 v. o. Die Structurformel muss lauten: $\begin{matrix} C_6H_4—C.CH_2.CH_2 \\ | \quad / \backslash \quad | \\ CO.NH \quad O—CO \end{matrix}$.

S. 1964, Z. 20 v. u. statt: „β-Methoxybenzalsuccinamid" lies: „p-Methoxybenzalsuccinamid".

9) ***Benzaläpfelsäure*** $C_6H_5.CH:C(CO_2H).CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus α-Benzallävulinsäure durch Einwirkung von Jod und Natronlauge (Thiele, Tischbein, Lossow, *A.* **319**, 189). — Weisse Krusten (aus Wasser). Schmelzp.: 173° (unter Zersetzung, erweicht vorher). Reducirt, wiewohl nicht momentan, Permanganatlösung.

Acetylderivat des Anhydrids $C_{13}H_{10}O_5 = \begin{matrix} C_6H_5.CH:C—CO \\ \cdot \\ CH_3.CO_2.CH.CO \end{matrix}\rangle O$. *B.* Aus Benzaläpfelsäure und dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid bei Gegenwart eines Tropfens H_2SO_4 und gelindem Erwärmen (Th., Ti., L., *A.* **319**, 190). — Weisse Nadeln (aus Ligroïn + sehr wenig Benzol). Schmelzp.: 116,5—117°. Geht beim Erwärmen mit Alkalien in Benzaläpfelsäure über.

10) ***Phenacetylmalonsäure*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{15}H_{18}O_5 = C_6H_5.CH_2.CO.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben einer Verbindung $C_{12}H_{10}O_3$ (S. 813) und Diphenacetylmalonsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 2035) aus Phenylessigsäurechlorid und Natriummalonsäureester (Schott, *B.* **29**, 1988). — *Darst.* 69,5 g Malonsäureester werden mit 10 g Natrium und dann mit 33,6 g Phenylessigsäurechlorid unter Eiskühlung versetzt; dann wird jedesmal die Hälfte des vorher zugesetzten Chlorids und Natriums zugefügt, bis man zuletzt auf 0,6 g Natrium und 2,1 g Phenylessigsäurechlorid heruntergekommen ist; die Umsetzung dauert eine Woche (Metzner, *A.* **298**, 376). — Oel. Unlöslich in Wasser. Siedet auch im Vacuum nicht unzersetzt. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. Löslich in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) entsteht Benzylmethylketon, mit Basen tritt Spaltung in Phenylessigsäure und Malonsäure ein (M., *A.* **298**, 376). Mit Phenylhydrazin + absolutem Alkohol entsteht Phenacetylphenylhydrazid, der Ester der 1-Phenyl-3-Benzyl-

pyrazolon(5) Carbonsäure(4) und Malonsäureester. — $Na.C_{15}H_{17}O_5$. Hochgelb. Krystallinisch. Schmelzp.: 218—221° (unter Zersetzung).

Ester des Halbnitrils $C_6H_5.CH_2.CO.CH(CN).CO_2R$ s *Phenacetylcyanessigsäureester, Hptw. Bd. II, S. 1658 und Spl. Bd. II, S. 967.*

O-Methylderivat des Halbnitrilmethylesters, β-Benzyl-β-Methoxy-α-Cyanacrylsäuremethylester $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5.CH_2.C(O.CH_3):C(CN)(CO.O.CH_3)$. *B.* Aus der Silberverbindung des Phenacetylcyanessigsäuremethylesters (S. 967) und CH_3J in Gegenwart von Aether (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1594). — Oel. Durch Einwirkung von Kalilauge wird der Phenacetylcyanessigsäureester leicht regenerirt. Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die alkoholische Lösung entsteht γ-Phenyl-β-Amino-α-Cyancrotonsäureester.

β-Benzyl-β-Aethoxy-α-Cyanacrylsäuremethylester $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5.CH_2.C(O.C_2H_5):C(CN)(CO.O.CH_3)$. *B.* Aus der Silberverbindung des Phenacetylcyanessigsäuremethylesters und C_2H_5J in Gegenwart von Aether (H., BL., *C. r.* **130**, 1594). — Oel.

Aethylester des Oximanhydrids, Benzylisoxazoloncarbonsäureäthylester $C_{13}H_{13}O_4N = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C \quad N \\ C_2H_5.O_2C.CH.CO.O \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von Phenacetylmalonsäureester (S. 1133) mit Hydroxylamin (METZNER, *A.* **298**, 379). — Weisse Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Schmelzp.: zwischen 124° und 143°. Löslich in Alkohol, Aether, heissem Benzol, Chloroform und Alkali, unlöslich in Petroleumäther. Reagirt sauer. $FeCl_3$ giebt in alkoholischer Lösung blutrothe Färbung. — Sibersalz. Weisser Niederschlag. — Anilinverbindung $C_{19}H_{20}O_4N_2$. Schmelzp.: 160°.

11) ***γ-Phenyl-β-Oxy-α-Carboxycrotonsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(OH):C(CO_2H)_2$. Halbnitrilester der Alkyläthersäure *s. oben sub Nr. 10 β-Benzyl-β-Alkoxy-α-Cyanacrylsäureester.*

12) ***o-Toluylmalonsäure*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH(CO_2H)_2$. Aethylester des Halbnitrils $CH_3.C_6H_4.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ *s. o-Toluylcyanessigsäureäthylester, Hptw. Bd. II, S. 1660.*

13) ***β-p-Carboxybenzoylpropionsäure, Propiophenondicarbonsäure(1, 4³)*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus p-Toluyl-β-Propionsäure (Hptw. Bd. II, S. 1665) in sehr verdünnter, wässeriger Lösung durch Oxydation mittels $KMnO_4$ (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 113). — Voluminöse, flockige Massen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: unscharf bei 246° (bei 230° gelb-braune Färbung). Leicht löslich in Alkohol. — $Ba.C_{11}H_8O_5$. Weisse Krystallwarzen. — $Ag_2.C_{11}H_8O_5$. Krystalle (aus heissem Wasser).

14) ***α-o-Oxybenzoylacetessigsäure*** $HO.C_6H_4.CO.CH(CO.CH_3).CO_2H$. Anhydrid, α-Aceto-β-Oxycumarin $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4<\begin{matrix} CO.CH.CO.CH_3 \\ O—CO \end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix} C(OH):C.CO.CH_3 \\ O——CO \end{matrix}$.

B. Aus Acetylsalicylsäurechlorid und Natriumacetessigester in Aether (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 102746; *C.* **1899** II, 408). — Nadeln. Schmelzp.: 132°. Schwer löslich in Wasser, löslich in kohlensauren oder kaustischen Alkalien.

15) ***α-p-Oxybenzoylacetessigsäure*** $HO.C_6H_4.CO.CH(CO.CH_3).CO_2H$. Aethylester der Methyläthersäure, Anisoylacetessigsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = CH_3.O.C_6H_4.CO.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Zugabe von Anisoylchlorid zu Acetessigester und Natrium in Alkohol (SCHOONJANS, *C.* **1897** II, 616). — Oelige, farblose Flüssigkeit. Zersetzt sich bei Destillation im Vacuum. Beim Schütteln mit dem doppelten Gewicht 10%igen Ammoniaks entsteht zuerst ein NH_3-Derivat als gelber Niederschlag; dieser löst sich unter Erwärmen, und es scheidet sich Anisoylessigester als Oel ab. — Kupfersalz $Cu(C_{14}H_{15}O_2)_2$. Kurze, glänzende Nadeln aus Chloroform. Leicht löslich in Chloroform.

16) ***α-Dioxybenzalacetessigsäure*** $(HO)_2C_6H_3.CH:C(CO.CH_3).CO_2H$. Methylenäther des Oximanhydrids, Piperonalmethylisoxazolon $C_{12}H_9O_4N = \begin{matrix} N.O.CO \\ CH_3.C—C:CH. \end{matrix}$ $C_6H_3<\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus Acetessigesteroxim und Piperonal (SCHIFF, BETTI, *B.* **30**, 1339). — Goldgelbe Masse aus Amylalkohol. Schmelzp.: 220°. Sehr wenig löslich.

17) ***2-Buten(2¹)-on(2³)-yl-5, 6-Dioxybenzoësäure(1)*** $(HO)_2C_6H_2(CO_2H).CH:CH.CO.CH_3$. Methylester der Dimethyläthersäure („Meconindimethylketonmethylester") $C_{14}H_{16}O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2.CH_3).CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz, das aus Meconindimethylketon (S. 1165) durch Kochen der alkoholischen Lösung mit K_2CO_3 entsteht, durch CH_3J (FULDA, *M.* **20**, 710). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 72—73°.

18) ***1-Oxyhydrindendicarbonsäure(1,6)*** (s. Formel I). **2,3-Dichlor-2,4-Dibromderivat** $C_{11}H_6O_5Cl_2Br_2$ (s. Formel II). *B.* Beim Auflösen von 5,6-Dichlor-4,6-Dibrom-7,8-Diketotetrahydronaphtalincarbonsäure(2) (S. 1083) in Soda (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 159). — Tafeln aus Eisessig + Salzsäure. Schmilzt bei 242° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in Chloroform und Benzol. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht 2,3-Dichlor-2,4-Dibrom-1-Ketohydrindencarbonsäure(6) (S. 984). Beim Kochen mit Wasser entsteht 2-Chlor-4-Brom-1-Ketoindencarbonsäure(6) (S. 987).

I. CO_2H — C(OH).CO_2H, CH_2, CH_2

II. CO_2H — C(OH).CO_2H, CBrCl, CHCl, Br

5. *Säuren $C_{12}H_{12}O_5$ (*S. 1965—1966*).

3) *****4-Phenyl-3-Methylsäurepenten(2)-ol(4)-säure(1)*** $(C_6H_5)(CH_3)C(OH).C(CO_2H):CH.CO_2H$ (*S. 1966*). *Anhydrid, **γ-Methyl-γ-Phenylaconsäure** $C_{12}H_{10}O_4$ $= \frac{C_6H_5}{CH_3}>C.C(CO_2H):CH.CO$ (mit O-Brücke) (*S. 1966*). *B.* Entsteht sowohl aus cis- als aus trans-γ-Methyl-γ-Phenyl-β-Bromparaconsäure (S. 1126—1127) durch Kochen mit Wasser (wobei die cis-Säure leichter HBr verliert) oder 3%iger Natronlauge (STOBBE, *A.* **308**, 129). — Rhombisch (REINISCH). Addirt leicht Brom in wässeriger Lösung und entfärbt sofort Permanganatlösung. Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert (spaltet nicht CO_2 ab). Giebt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge das Salz einer Oxydicarbonsäure, dessen neutrale Lösung allmählich unter Abspaltung von Alkali wieder in eine Lösung des Salzes der einbasischen Lactonsäure übergeht. — $Ba(C_{12}H_9O_4)_2$. Glasige Masse (aus Wasser) bezw. zu Drusen vereinigte Nadeln (aus Alkohol).

8) ***α-Benzoylglutarsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{16}H_{20}O_5 = C_6H_5.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumbenzoylessigester und β-Jodpropionsäureester (FICHTER, BAUER, *B.* **31**, 2001). — Oel. Kp_{12}: 200—210°. Die bei der Reduction mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung entstehende α-Benzylolglutarsäure geht bei 125° in δ-Phenyl-δ-Valerolacton-γ-Carbonsäure (S. 1127) über.

9) ***β-Benzoylglutarsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Man kocht das Ketodilacton (s. u.) mit verdünnter Natronlauge, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus (FITTIG, SALOMON, *A.* **314**, 62). — Nadeln aus Aether + Ligroïn. Schmelzp.: 122° (unter Abspaltung von Wasser). Leicht löslich in Aether und Chloroform, sehr wenig in CS_2, unlöslich in Ligroïn. — $Ca.C_{12}H_{10}O_5$. — $Ba.C_{12}H_{10}O_5 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_5$.

Ketodilacton $C_{12}H_{10}O_4 = CH(CH_2.CO.O)(CH_2.CO.O)>C.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoësäureanhydrid mit Tricarballylsäure auf 150—160° oder mit tricarballylsaurem Natrium auf 135—140° (F., *B.* **30**, 2147; F., S., *A.* **314**, 58). — Rhombische (BRUHNS) Krystalle aus Chloroform + Aether. Schmelzp.: 137°. Löslich in heissem Chloroform und heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether und CS_2.

10) ***Phenacylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Benzoyltricarballylsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 2018) mit starker Salzsäure (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 313). — Schmelzp.: 156—157°. Zerfällt beim Erhitzen im Vacuum auf 240° in Wasser und das bei 147—148° schmelzende Anhydrid $C_{12}H_{10}O_4$.

11) ***Methylphenacylmalonsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)(CO_2H)_2$. **Halbnitril, Methylphenacylcyanessigsäure** $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5.CO.CH_2.C(CH_3)(CN).CO_2H$. *B.* Siehe unten den Methylester; man verseift den Ester durch 1 Mol.-Gew. alkoholisches Kali in der Kälte (KLOBB, *Bl.* [3] **15**, 775; *A. ch.* [7] **10**, 198). — Nadeln oder Blättchen aus Eisessig. Schmilzt bei 172° unter Violettfärbung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Xylol.

Methylester $C_{13}H_{13}O_3N = C_{12}H_{10}NO_3.CH_3$. *B.* Aus Natrium-Phenacylcyanessigester (S. 1133) und CH_3J (K.) — Nadeln. Schmelzp.: 113°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

6. *Säuren $C_{13}H_{14}O_5$ (*S. 1966—1967*).

1) *****Aethylphenacylmalonsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_2H_5)(CO_2H)_2$ (*S. 1966*). **Halbnitril, Aethylphenacylcyanessigsäure** $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5.CO.CH_2.C(C_2H_5)(CN).CO_2H$.

B. Analog Methylphenacylcyanessigsäure (S. 1135) (Klobb, *Bl.* [3] **15**, 773). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 193°. Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Aether. — Ag.Ä. Krystallpulver aus heissem Wasser.

Aethylester $C_{15}H_{17}O_3N = C_{13}H_{12}NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Phenacylcyanessigester (S. 1133) und C_2H_5J (Kl., *A. ch.* [7] **10**, 199). — Monokline Prismen aus Aether. Schmelzpunkt: 64°.

4) ***Acetonylobenzylmalonsäure, 2-Methylsäure-3-Phenyl-Hexanon(5)-säure(1)*** $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2H)_2$. *B.* Bei 7-stdg. Kochen von 20 g Phenylhydroresorcylsäureester mit 55 g kryst. Barythydrat und 400 g Wasser (Vorländer, Knötzsch, *A.* **294**, 321). — Schmilzt bei 115°, dabei in CO_2 und Phenylacetbuttersäure zerfallend. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{13}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

5) ***o-Carboxyphenyl-Butyrylessigsäure (Enolform)*** $CO_2H.C_6H_4.C(CO_2H):C(OH).CH_2.CH_2.CH_3$. **O-Aethyläther des Dinitrils** $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_4(CN).C(CN):C(C_3H_7).O.C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 3,4-Propylcyanisocarbostyril beim Erhitzen von Pseudodibutyryl-o-Cyanbenzylcyanid (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (Albahary, *B.* **29**, 2393). — Rhombische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 80°. Sehr wenig löslich in CS_2 und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure entstehen C_2H_5Br und 3,4-Propylcyanisocarbostyril.

O-Butyrylderivat des Dinitrils, Pseudodibutyryl-o-Cyanbenzylcyanid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CN).C(CN):C(C_3H_7).O.CO.C_3H_7$. *B.* Entsteht neben polymeren o-Cyanbenzylcyanid bei 1-stdg. Erhitzen auf 165° von 10 g o-Cyanbenzylcyanid mit 6 g buttersaurem Natrium und 20 g Buttersäureanhydrid (A., *B.* **29**, 2392). Man schüttelt das Product mit 200 g kochendem Wasser und extrahirt den abgepressten und mit kaltem Alkohol gewaschenen Niederschlag mit warmem Alkohol. — Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 105° zu einer braunen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge entstehen 3,4-Propylcyanisocarbostyril und der O-Aethyläther $C_{15}H_{16}ON_2$ (s. o.).

6) ***o-Carboxyphenyl-Isobutyrylessigsäure (Enolform)*** $CO_2H.C_6H_4.C(CO_2H):C(OH).CH(CH_3)_2$. **O-Aethylderivat des Dinitrils** $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_4(CN).C(CN):C(O.C_2H_5).CH(CH_3)_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von KOH und Alkohol auf Pseudodiisobutyryl-o-Cyanbenzylcyanid (s. u.) (Lehmkuhl, *B.* **30**, 891). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 91°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Wird beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von C_2H_5Br in 3-Isopropyl-4-Cyanisocarbostyryl übergeführt.

O-Isobutyrylderivat des Dinitrils, Pseudodiisobutyryl-o-Cyanbenzylcyanid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CN).C(CN):C[CH(CH_3)_2].O.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von o-Cyanbenzylcyanid, Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium auf 150° (L., *B.* **30**, 889). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich. Die Substanz nimmt beim Umkrystallisiren aus Alkohol 1 Mol. Krystallalkohol auf; die so erhaltene, in Ligroïn unlösliche Verbindung $C_{17}H_8O_2N_2 + C_2H_5.OH$ (Schmelzp.: 140°) giebt bei längerem Liegen an der Luft oder beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder den Krystallalkohol ab.

7. * Säuren $C_{14}H_{16}O_5$ (*S. 1967—1968*).

1) ****Filixsäure*** (*S. 1967—1968*). *V.* Kommt auch in Extracten aus Athyrium Filix femina vor (Hausmann, *Ar.* **237**, 556). — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge (5 Thle. 15%iger) und Zinkstaub (2 Thle.) neben Filicinsäure (Spl. Bd. I, S. 542), Buttersäure und Isobuttersäure (Spl. Bd. I, S. 151, 152) das Phloroglucin (S. 614), Methyl-, Dimethyl- und Trimethyl-Phloroglucin (S. 619, 621, 623) (Böhm, *A.* **302**, 173). Beim Stehen von filixsaurem Kupfer mit Barytwasser entstehen Buttersäure, Isobuttersäure, Dimethylmalonsäure (Spl. Bd. I, S. 292), Aceton und CO_2 (Daccomo, *G.* **26** II, 445). Mit Hydroxylamin entstehen 2 Verbindungen $C_{14}H_{15}O_4N$ (s. u.).

Oxime $C_{14}H_{15}O_4N$. a) α-Derivat. *B.* Beim Kochen von Filixsäure, gelöst in Benzol, mit $NH_3O.HCl$, gelöst in absolutem Alkohol, und $CaCO_3$ (D., *G.* **26** II, 442). — Mikroskopische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 150° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b) β-Derivat. *B.* Beim Kochen von Filixsäure, gelöst in Aether, mit $NH_3O.HCl$, gelöst in absolutem Alkohol, und $CaCO_3$ (D.). — Kanariengelbe Krystalle. Schmilzt bei 197—198° zu einem blutrothen Oel. Fast unlöslich in Essigester und Eisessig, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

2) ***Propylphenacylmalonsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.C(C_3H_7)(CO_2H)_2$. **Halbnitril, Propylphenacylcyanessigsäure** $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5.CO.CH_2.C(C_3H_7)(CN).CO_2H$. *B.* Analog

Methylphenacylcyanessigsäure (S. 1135) (KLOBB, *Bl.* [3] **15**, 776). — Nadeln aus Eisessig. Schmilzt bei 188—189° zu einer violetten Flüssigkeit. Unlöslich in Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Propylphenacylcyanessigsäuremethylester $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5.CO.CH_2.C(C_3H_7)(CN).CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 88° (KL., *Bl.* [3] **17**, 410 Anm.).

Propylphenacylcyanessigsäureäthylester $C_{16}H_{19}O_3N = C_{14}H_{14}NO_3(C_2H_5)$. Schmelzpunkt: 48—49° (KL., *Bl.* [3] **17**, 410 Anm.).

3) ***α-Benzyl-β-Acetylglutarsäure*** $CH_3.CO.CH(CH_2.CO_2H).CH(C_7H_7).CO_2H$. a) α-Verbindung. *B.* Die Salze entstehen beim Kochen des α-Ketodilactons (s. u.) mit starken Basen (FITTIG, STERNBERG, *A.* **314**, 36). — Die Salze liefern beim Zerlegen durch Säuren das α-Ketodilacton zurück. — $Ca.C_{14}H_{14}O_5 + 2H_2O$. — $Ba.C_{14}H_{14}O_5 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_{14}H_{14}O_5$.

α-Ketodilacton $C_{14}H_{14}O_4 = CH_3.C\!\begin{smallmatrix}\diagup O.CO.CH_2 \\ \text{———}CH \\ \diagdown O.CO.CH.C_7H_7\end{smallmatrix}$. *B.* Entsteht neben dem β-Ketodilacton bei andauerndem Kochen des Ketodilactons der α-Benzal-β-Acetylglutarsäure (S. 1139) mit Essigsäure und Zinkstaub (F., ST., *A.* **314**, 33). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Aceton und in verdünnter Essigsäure, weniger in Aether, schwer in Wasser.

b) β-Verbindung. *B.* Die Salze entstehen aus dem β-Ketodilacton (s. u.) beim Kochen mit starken Basen (F., ST., *A.* **314**, 37). — Die Salze liefern beim Zerlegen durch Säuren das β-Ketodilacton zurück. — $Ca.C_{14}H_{14}O_5 + 2^1/_2H_2O$. — $Ba.C_{14}H_{14}O_5 + 4H_2O$. — $Ag_2.C_{14}H_{14}O_5$.

β-Ketodilacton $C_{14}H_{14}O_4$. Quadratische Platten aus Chloroform. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 169°. Etwas schwerer löslich als die α-Verbindung in Alkohol u. s. w., unlöslich in CS_2 und Ligroïn, löslich in Essigsäure (F., ST., *A.* **314**, 37).

Dibrom-α-Benzyl-β-Acetylglutarsäuredilacton $C_{14}H_{12}O_4Br_2 = CH_3.C\!\begin{smallmatrix} O.CO.CH_2 \\ \text{——}CH \\ O.CO.CBr.CHBr.C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Ketodilacton der α-Benzal-β-Acetylglutarsäure (S. 1139) durch Bromaddition (FITTIG, STERNBERG, *A.* **314**, 32). — Nadeln. Schmelzp.: 163° (Zersetzung). Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

4) ***o-Carboxyphenyl-Isovalerylessigsäure (Enolform)*** $CO_2H.C_6H_4.C(CO_2H):C(OH)C_4H_9$. **O-Aethyläther des Dinitrils** $C_{16}H_{18}ON_2 = NC.C_6H_4.C(CN):C(O.C_2H_5).C_4H_9$. *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von KOH auf Pseudodiisovaleryl-o-Cyanbenzylcyanid (s. u.) in Gegenwart von Alkohol (LEHMKUHL, *B.* **30**, 896). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Aceton, schwer in Ligroïn.

O-Isovalerylderivat des Dinitrils, Pseudodiisovaleryl-o-Cyanbenzylcyanid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = CN.C_6H_4.C(CN):C(O.CO.C_4H_9).C_4H_9$. *B.* Aus o-Cyanbenzylcyanid (S. 1067), Isovaleriansäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) und isovaleriansaurem Natrium (Hptw. Bd. I, S. 427) (L., *B.* **30**, 895). — Farblose, in Alkohol lösliche Nadeln aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 119—120°. Eine krystallalkoholhaltige, bei 153—154° schmelzende Verbindung erhält man beim Umkrystallisiren aus Alkohol als flache, in Ligroïn unlösliche Täfelchen.

E. *Säuren $C_nH_{2n-14}O_5$ (*S. 1968—1970*).

Vor I. Methyl-Oxy-αγ-Diketohydrindencarbonsäure $C_{11}H_8O_5 = (CH_3)(HO)C_6H(CO_2H)<^{CO}_{CO}>CH_2$.

Methylester der Methyläthersäure $C_{13}H_{12}O_5 = (CH_3)(CH_3.O)(CH_3.O.CO)C_6H<^{CO}_{CO}>CH_2$. *B.* Durch Stehenlassen einer ätherischen Lösung des Methyl-Methoxy-α,γ-Diketohydrindendicarbonsäure-Dimethylesters (Spl. zu Bd. II, S. 2049) über verdünnter Schwefelsäure (LANDAU, *B.* **33**, 2449). — Nadeln aus Alkohol. Bräunt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Schmilzt bei 160—161° unter Zersetzung. Leicht löslich in Methylalkohol und Aceton, weniger in Ligroïn und siedendem Wasser, löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

1. *Säuren $C_{12}H_{10}O_5$ (*S. 1968*).

3) ***Cinnamoylmalonsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(CO_2H)_2$. **Aethylester des Halbnitrils** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ *s. Cinnamylcyanessigsäureäthylester, Hptw. Bd. II, S. 1680, Z. 20 v. u.*

2. *Säuren $C_{13}H_{12}O_5$ (*S. 1968*).

2) ***α-Aethyliden-α'-Benzoylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H).C(:CH.CH_3).CO_2H = C_6H_5.C(OH):C(CO_2H).C(:CH.CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{17}H_{20}O_5 = C_{13}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Benzoylessigester (Hptw. Bd. II, S. 1643—1644) und α-Chlorcrotonsäureester (Hptw. Bd. I, S. 507) (RUHEMANN, *Soc.* **71**, 327). — Hellgelbes Oel. Kp_{10}: 195—200°. D^{15}_{15}: 1,1361. n_D^{15}: 1,524.

3) ***α-Acetyl-β-Phenylglutaconsäure*** $CO_2H.CH:C(C_6H_5).CH(CO.CH_3).CO_2H$. **Anhydrosäure der Enolform, α'-Methyl-γ-Phenyl-α-Pyron-β'-Carbonsäure** $C_{13}H_{10}O_4$ $= C_6H_5C\!<\!\begin{smallmatrix}CH\quad\quad\quad\quad CO\\ C(CO_2H):C(CH_3)\end{smallmatrix}\!>\!O$. **Aethylester** $C_{15}H_{14}O_4 = C_{13}H_9O_4.C_2H_5$. *B.* Durch Digeriren der Aethylester von Acetessig- und Phenylpropiol-Säure (S. 862) unter Zusatz von Natriumäthylat auf dem Wasserbade (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 253). — Nadeln. Schmelzpunkt: 104°. Kp_{12}: 207—214° (unter geringer Zersetzung). Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Durch alkoholisches Kali entstehen Essigsäure und Phenylglutaconsäure (Hptw. Bd. II, S. 1868). — Durch absolutes, alkoholisches Ammoniak entsteht ein Ammoniumsalz $C_{15}H_{20}O_4N_2$ (vgl. auch *Soc.* **75**, 411), das mit Salzsäure wieder die Pyronverbindung zurückbildet und mit $AgNO_3$ ein Silbersalz $Ag.C_{15}H_{16}O_4N$ liefert. Einwirkung von Aethylamin: R., CUNINGTON, *Soc.* **75**, 780.

α'-Methyl-γ-p-Nitrophenyl-α-Pyron-β'-Carbonsäureäthylester $C_{15}H_{13}O_6N = NO_2.C_6H_4.C\!<\!\begin{smallmatrix}CH\quad\quad\quad\quad\quad\quad CO\\ C(CO_2.C_2H_5):C(CH_3)\end{smallmatrix}\!>\!O$. *B.* p-Nitrophenylpropiolsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1441) und Acetessigester werden mit wenig Natriumäthylat erwärmt (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 782). — Gelbliche Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 131—132°.

4) ***5-Phenylcyclopentanon(3)-Dicarbonsäure(1,2 oder 1,4)*** $C_6H_5.C_5H_5O(CO_2H)_2$. **Dimethylester** $C_{15}H_{16}O_5 = C_{13}H_{10}O_5(CH_3)_2$ =

```
C6H5.CH——CH.CO2.CH3                    C6H5.CH——CH.CO2.CH3
    |      |                                |      |
    |      |            oder                |      |
  H2C\    /CH.CO2.CH3          H3C.O2C.CH\    /CH2
      CO                                    CO
```

B. Aus dem Trimethylester der β-Phenylbutan-α,γ,δ-Tricarbonsäure (S. 1172) durch $NaO.CH_3$ (STOBBE, R. FISCHER, *A.* **315**, 239). — Nadeln aus Petroleumäther oder Alkohol. Schmelzp.: 94°. Wird durch NaOH zu Phenylbutantricarbonsäure, durch H_2SO_4 zu 2-Phenylcyclopentanon(4)-Carbonsäure(1) (S. 987) verseift und gespalten. — $Na.C_{15}H_{15}O_5$. — $Cu(C_{15}H_{15}O_5)_2 + C_2H_5.OH$. Schmelzp.: 145—147°.

Semicarbazon des Dimethylesters $C_{16}H_{19}O_5N_3$. Schmelzp.: 162—163° (ST., R. F.).

5) ***p-Oxyphenylhydroresorcylsäure, 2-p-Oxyphenylcyclohexandion(4,6)-Carbonsäure(1)*** $HO.C_6H_4.CH\!<\!\begin{smallmatrix}CH(CO_2H).CO\\ CH_2\quad\quad\quad\quad CO\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$. **Aethylester der Methyläthersäure, p-Methoxyphenylhydroresorcylsäureester** $C_{16}H_{18}O_5 = CH_3.O.C_6H_4.C_6H_6O_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 35 g Anisalaceton (Hptw. Bd. III, S. 162, Z. 7 v. o.), 4,5 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, und 35 g Malonsäureester (VORLÄNDER, *A.* **294**, 295). Bei 6-stdg. Kochen von 20 g p-Methoxyzimmtsäureäthylester (S. 952—953) mit 14 g Acetessigester und 2,3 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol (V.). — Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp.: 160°.

p-Phenetidinderivat $C_{24}H_{27}O_5N = CH_3.O.C_{12}H_{10}O(CO_2.C_2H_5):N.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus dem Methoxyphenylhydroresorcylsäureester (s. o.) und p-Aminophenoläthyläther (S. 397) (V.). — Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp.: 217°.

3. *Säuren $C_{14}H_{14}O_5$ (*S. 1968*).

2) ***α-Benzal-β-Acetylglutarsäure*** $CH_3.CO.CH(CH_2.CO_2H).C(:CH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen beim Kochen des Ketodilactons (S. 1139) mit starken Basen (FITTIG, STERNBERG, *A.* **314**, 31). — Beim Zerlegen der Salze mit Säuren wird das Ketodilacton zurückgebildet. — $Ca.C_{14}H_{12}O_5 + 1^1/_2H_2O$. — $Ba.C_{14}H_{12}O_5 + H_2O$. — $Ag_2.C_{14}H_{12}O_5$.

Ketodilacton $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3.C\begin{matrix}O.CO.CH_2\\ \\ O.CO.C:CH.C_6H_5\end{matrix}CH$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von tricarballylsaurem Natrium, Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd auf 120—130° (F., S., *B.* **30**, 2145; *A.* **314**, 28). Entsteht auch aus dem Natriumsalz der β Acetylglutarsäure, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 120° (F., ROTH, *A.* **314**, 39). — Blättchen. Schmelzp.: 162°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Aether, CS_2, Ligroïn und Wasser. Wird von Natriumcarbonat auch beim Kochen nicht angegriffen. Bei andauerndem Kochen mit Essigsäure und Zinkstaub entstehen zwei isomere Ketodilactone $C_{14}H_{14}O_4$ (S. 1137). Reagirt neutral.

3a. 4-Phenyl-3,5-Dimethylsäure-Hepten(2)-on(6) $C_{15}H_{16}O_5 = CH_3.CH:C(CO_2H).CH(C_6H_5).CH(CO_2H).CO.CH_3$. **Diäthylester des 2-Aminoderivats** $CH_3.C(NH_2):C(CO_2.C_2H_5).CH(C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3$ *s. S. 1175—1176* (Monoimide der Benzylidenbisacetessigsäure-Diäthylester).

4. *Säuren $C_{16}H_{18}O_5$ (*S. 1968—1970*).

2) ***α-Propyl-α-Acetyl-β-Phenylglutaconsäure*** $CO_2H.CH:C(C_6H_5).C(C_3H_7)(CO.CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{20}H_{26}O_5 = C_2H_5.O_2C.CH:C(C_6H_5).C(C_3H_7)(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Propylacetessigester und Phenylpropiolsäureester (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 784). — Flüssig. Kp_{10}: 203° bis 206°.

6. *Dehydrocholsäure $C_{24}H_{34}O_5$ (*S. 1969—1970*). Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Phenollösung bestimmt (BULNHEIM, *H.* **25**, 310). *B.* Durch Oxydation von Cholsäure in wässeriger Natriumcarbonatlösung mit Permanganat (LASSAR-COHN, *B.* **32**, 683). — Giebt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure grünliche Fluorescenz.

F. *Säuren $C_nH_{2n-16}O_5$ (*S. 1970—1971*).

1. *Säuren $C_{11}H_6O_5$ (*S. 1970*).

S. 1970, Z. 12 v. o. statt: „$HO.C_{10}H_4.CO_2H$" lies: „$HO.C_{10}H_4O_2.CO_2H$".

2) ***7-Oxynaphtochinon(5,8)-Carbonsäure(2):*** [Strukturformel: CO_2H, OH, O, O am Naphtalinring].

4,6-Dibromderivat $C_{11}H_4O_5Br_2 = CO_2H.C_6H_2Br\lt\begin{matrix}CO.C(OH)\\ \ddot{}\\ CO.CBr\end{matrix}$ (bei 110°). *B.* Entsteht neben 4²,5-Dibrom-4-Propylol(4¹)-säure-Benzoldicarbonsäure(1,3) (siehe deren Anhydrosäure Spl. zu Bd. II, S. 2047) aus 10 g 4,6-Dibromnaphtochinon(7,8)-Carbonsäure(2) (S. 1087), suspendirt in 300 ccm Wasser, und 100 ccm Natronlauge von 10% (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 137). Beim Eintragen von Natronlauge bis zur Lösung in, mit 10 Thln. Wasser übergossene, 4,6-Dibrom-7,8-Dioxynaphtoësäure(2) (S. 1083) (Z., F.). Man lässt einige Zeit unter Umschütteln stehen und fällt dann mit Salzsäure. — Krystallisirt aus heissem Eisessig mit 1 Mol. Eisessig in kleinen Nadeln. Schmilzt gegen 281° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, Aether, Benzol und Chloroform, löslich in Natriumacetat unter Dunkelrothfärbung. Mit o-Phenylendiamin entsteht Dibromeurhodolcarbonsäure. Mit Chlor + Eisessig entsteht 6,6-Dichlor-4-Brom-5,7,8-Triketotetrahydronaphtalincarbonsäure(2) (S. 1140). $KMnO_4$ erzeugt 6-Bromtrimellithsäure (S. 1167).

6-Chlor-4-Bromderivat $C_{11}H_4O_5ClBr = CO_2H.C_6H_2Br\lt\begin{matrix}CO.C(OH)\\ \ddot{}\\ CO.CCl\end{matrix}$. *B.* Aus 5,6-Dichlor-4,6-Dibrom-7,8-Diketotetrahydronaphtalincarbonsäure(2) (S. 1083) und viel stark verdünnter Natronlauge (Z., F., *A.* **293**, 158). — Beim Reduciren von 6,6-Dichlor-4-Brom-5,7,8-Triketotetrahydronaphtalincarbonsäure(2) (S. 1140) mit $SnCl_2$ + heissem Eisessig (Z., F.). Man versetzt mit conc. Salzsäure, löst den entstandenen Niederschlag in verdünnter Natronlauge und lässt stehen. — *Darst.* Durch vorsichtiges Erhitzen von 5,6-Dichlor-4,6-Dibrom-7,8-Diketotetrahydronaphtalincarbonsäure(2), gelöst in 1 Vol.-Gew. heissem Eisessig, mit 1 Vol.-Gew. heissem Vitriolöl (Z., F.). — Krystallisirt aus Eisessig mit 1 Mol. Eisessig. Schmelzp.: oberhalb 290°.

6,6-Dichlor-4-Brom-5,7,8-Triketotetrahydronaphtalincarbonsäure(2)
$C_{11}H_3O_5Cl_2Br + H_2O = CO_2H.C_6H_2Br<\begin{matrix}CO.CO\\ \cdot \\ CO.CCl_2\end{matrix} + H_2O$. *B.* Bei wiederholtem Einleiten von Chlor in 6-Chlor-4-Brom-7-Oxynaphtochinon(5,8)-Carbonsäure(2) (S. 1139), suspendirt in 80 Thln. Chloroform (Z., F., *A.* **293**, 140). Man lässt einige Tage unter öfterem Umschütteln stehen, verjagt das Chloroform, und zieht den Rückstand mit absolutem Aether aus. — Beim Sättigen von in 15 Thln. Eisessig suspendirter 4,6-Dibrom-7-Oxynaphtochinon(5,8)-Carbonsäure(2) (S. 1139) mit Chlor (Z., F.); man lässt 12 Stunden stehen, entfernt den Eisessig und rührt den Rückstand mit conc. Salzsäure an. — Nadeln aus absolutem Aether + Ligroïn. Schmilzt oberhalb 160° und verkohlt gegen 200° unter Aufbrausen. Leicht löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Wird durch $SnCl_2$ + heissem Eisessig in 6-Chlor-4-Bromoxynaphtochinoncarbonsäure zurückverwandelt. Mit verdünnter Salzsäure, Natriumacetat, Soda, auch Eisessig oder Salpetersäure (D: 1,4) entsteht 2,2-Dichlor-4-Brom-3-Keto-1-Oxyhydrindendicarbonsäure(1,6) (S. 1174).

Ia. Säuren $C_{12}H_8O_5$.

1) ***4(?)-Oxynaphtalsäure*** $(HO)^4C_{10}H_5(CO_2H)_2^{1,8}(?)$. *B.* Durch Verschmelzen von Naphtalsulfonsäure mit Kali (Anselm, Zuckmayer, *B.* **32**, 3288). Durch Verkochen von diazotirter Aminonaphtalsäure mit Wasser (A., Z.). — Geht so leicht in ihr Anhydrid über, dass sie in freiem Zustand nicht isolirt werden konnte. — $K_2.C_{12}H_6O_5$. Nadeln.

Anhydrid $C_{12}H_6O_4 = HO.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 287°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol. Krystallisirt aus Eisessig mit $^1/_3 C_2H_4O_2$. Löst sich in Alkalien zuerst gelb; auf Zusatz von mehr Alkali entstehen farblose Salze (A., Z., *B.* **32**, 3288).

Methyläther des Anhydrids $C_{13}H_8O_4 = CH_3.O.C_{10}H_5(CO)_2O$. Gelblich-weisse Nadeln. Schmelzp.: 244°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser (A., Z., *B.* **32**, 3294).

Acetylderivat des Anhydrids $C_{14}H_8O_5 = CH_3.CO.O.C_{10}H_5(C_2O_3)$. Weisse Blättchen aus Essigester. Schmelzp.: 216°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, ziemlich löslich in Benzol (A., Z., *B.* **32**, 3290).

Oxynaphtalimid $C_{12}H_7O_3N = HO.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. o.) durch alkoholisches Ammoniak bei 100° (A., Z., *B.* **32**, 3290). — Gelbe Krystalle aus Essigsäure. Hat keinen Schmelzpunkt. Fast unlöslich in heissem Wasser, Alkohol und Benzol. Giebt ein schwer lösliches, weisses Kaliumsalz.

Acetoxynaphtalimid $C_{14}H_9O_4N = C_2H_3O.O.C_{10}H_5(CO)_2NH$. Weisse Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 278°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol (A., Z., *B.* **32**, 3291).

Methoxynaphtalmethylimid $C_{14}H_{11}O_3N = CH_3.O.C_{10}H_5(CO)_2NCH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Oxynaphtalimids (s. o.) durch CH_3J bei 100° (A., Z., *B.* **32**, 3291). — Mikrokrystallinische, gelblich-weisse Masse aus Alkohol.

Oxynaphtalanil $C_{18}H_{11}O_3N = HO.C_{10}H_5(CO)_2N.C_6H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. o.) durch Anilin bei 185° (A., Z., *B.* **32**, 3291). — Gelblich-weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Benzol.

Acetoxynaphtalanil $C_{20}H_{13}O_4N = CH_3.CO.O.C_{10}H_5(CO)_2N.C_6H_5$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Benzol und heissem Eisessig (A., Z.).

Hydroxylaminderivat des Anhydrids, Oxynaphtaloxim $C_{12}H_7O_4N = HO.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\text{———}\\C(:N.OH)\end{matrix}>O$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. o.) durch NH_4OCl und Natriumacetat in siedendem Alkohol (A., Z., *B.* **32**, 3292). — Citronengelbe Nadeln aus Alkohol, ohne Schmelzpunkt. Fast unlöslich auch in siedendem Wasser und Benzol, schwer löslich in Eisessig. Natronlauge und Soda lösen mit rother Farbe. Die Natrium- und Kalium-Salze sind zinnoberrothe, zerfliessliche Verbindungen.

Dimethylderivat $C_{14}H_{11}O_4N = CH_3.O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\C(:N.OCH_3)\end{matrix}>O$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Oxynaphtaloxims (s. o.) durch CH_3J bei 100° (A., Z., *B.* **32**, 3294). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 191°. Unlöslich in Wasser, kaltem Benzol und Eisessig.

Diacetylderivat $C_{16}H_{11}O_6N = CH_3.CO.O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\C(:N.O.CO.CH_3)\end{matrix}>O$. *B.* Aus dem Oxim (s. o.) durch Acetanhydrid in Eisessig (A., Z., *B.* **32**, 3293). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 194°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln.

Oxynaphtalanhydridsulfonsäure $C_{12}H_6O_7S = C_{12}H_4O_3(OH).SO_3H$. *B.* Aus dem Oxynaphtalsäureanhydrid (S. 1140) durch rauchende Schwefelsäure (25% SO_3) bei 115° bis 120° (ANSELM, ZUCKMAYER, *B.* **32**, 3295). — Gelbe Nadeln aus Wasser durch Alkohol. Giebt beim Verschmelzen mit Alkali ein Sulfon(?). — $Na.C_{12}H_5O_7S$. Aus der Lösung der Säure durch conc. Kochsalzlösung. Gelbe Nadeln.

2) ***3-Oxynaphtochinon(1,4)-Essigsäure(2)*** $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.OH\\ \vdots\\ CO.C.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Schütteln von Bromnaphtochinonmalonester (S. 1180) mit 10%iger Alkalilauge, Fällen nach 12-stdg. Stehen mit Alkohol und Zerlegen des ausgeschiedenen gelbrothen Kaliumsalzes mit 15%iger Schwefelsäure (C. LIEBERMANN, *B.* **33**, 572). — Gelbe Platten oder hellgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 206—207°. Löslich in kalten, verdünnten Alkalien und Bicarbonaten mit rothgelber Farbe. — $Na_2.C_{12}H_6O_5$. — $Pb.C_{12}H_6O_5$. Ziegelrothes, krystallinisches Pulver. — Aethylaminsalz $C_{12}H_8O_5 + 2C_2H_7N$. Rother, krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_{13}H_{10}O_5 = C_{10}H_4O_2(OH).CH_2.CO_2.CH_3$. Hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 144—145° (L., *B.* **33**, 573). — $Pb(C_{13}H_9O_5)_2$.

3) ***Indon(1)-Malonsäure(3)*** $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \gg CH\\ C.CH(CO_2H)_2\end{matrix}$. **Aethylester des Halbnitrils, Indoncyanessigsäureäthylester** $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \gg CH\\ C.CH(CN).CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus γ-Brom-α-Indon und Natriumcyanessigester in stark gekühlter, alkoholischer Lösung (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2431). — Hellbraune Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 124°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Lösung in Natriumalkoholat schön roth.

Die nachfolgend aufgeführten Verbindungen sind wahrscheinlich Derivate der Indon(1)-Malonsäure(3), können sich aber auch von der Indon(1)-Malonsäure(2) ableiten.

Chlorindonmalonsäurediäthylester $C_{16}H_{15}O_5Cl = C_6H_4:C_3OCl.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dichlorindon und Malonester bei Gegenwart von Natriumäthylat (C. LIEBERMANN, *B.* **32**, 262). — Krystalle aus Alkohol. Durch Kochen mit Ag_2O in Alkohol entsteht Bischlorindonmalonsäurediäthylester (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2419). Mit Aethylamin in Alkohol entsteht schon in der Kälte Aethylaminochlorindon (L., W., *B.* **33**, 2422).

Chlorindoncyanessigsäureäthylester $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_4:C_3OCl.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Dichlorindon und Natrium-Cyanessigester (LIEBERMANN, *B.* **32**, 916). — Nadeln. Schmelzp.: 118°. Lösung in alkoholischem und wässerigem Alkali roth.

Chlorindoncyanacetamid $C_{12}H_7O_2N_2Cl = C_6H_4:C_3OCl.CH(CN).CO.NH_2$ *B.* Aus Dichlorindon und Natrium-Cyanacetamid in Alkohol (LA., W., *B.* **33**, 2419). — Weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Gelbe Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 208—209°. Alkalische Lösung roth.

Chlorindonmalonitril $C_{12}H_5ON_2Cl = C_6H_4:C_3OCl.CH(CN)_2$. *B.* Aus Dichlorindon und Natrium-Malonitril in Alkohol (LA., W., *B.* **33**, 2418). — Röthlichbraune Nädelchen aus Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 159° unter Aufschäumen.

Bromindonmalonsäurediäthylester $C_{16}H_{15}O_5Br = C_6H_4:C_3OBr.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dibromindon und Malonester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (LI., *B.* **31**, 2082). — Gelbliche Blättchen aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 129° bis 130°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und heissem Alkohol. Färbt sich mit Alkalien purpurroth.

Bromindoncyanessigester $C_{14}H_{10}O_3NBr = C_6H_4:C_3OBr.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Dibromindon und Natrium-Cyanessigester, neben Indonbiscyanessigester (Spl. zu Bd. II, S. 2092) (LI., *B.* **32**, 917). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 134—135°. Alkalische Lösung carminroth.

Bromindonmalonitril $C_{12}H_5ON_2Br = C_6H_4:C_3OBr.CH(CN)_2$. *B.* Aus Dibromindon und Malonitril bei Gegenwart von Natriumäthylat (LI., *B.* **32**, 261). — Gelbliche Säulchen aus Benzol und Ligroïn. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. Färbt Wolle rothbraun.

S. 1970, Z. 21 v. o. statt: „1-Phenylcyclohexenon(3)-Dimethylsäure(2,5)“ lies: „1-Phenylcyclopentenon(3)-Dimethylsäure(2,5)“.

3. *Säuren $C_{14}H_{12}O_5$ (*S. 1970—1971*).

2) ****Dioxydiphenylcarbinolcarbonsäure(2)*** $(HO)_2C_6H_3.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$

(*S. 1971*). *Anhydrid, Resorcylphtalid $C_{14}H_{10}O_4$ (*S. 1971*). Constitution (wahrscheinlich): $C_6H_4<\frac{CO}{CH.C_6H_3(OH)_2^{2,4}}>O$ (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2792).

3) ***1-Aethanoylsäure-2-Phenylcyclohexandion(4,6), Phenylhydroresorcyloxalsäure*** $C_6H_5.CH<\frac{CH_2 \text{———} CO}{CH(CO.CO_2H).CO}>CH_2$. Aethylester $C_{16}H_{16}O_5 = C_{14}H_{11}O_5.C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Benzalaceton (Hptw. Bd. III, S. 160) mit dem Natriumsalz des Oxalessigesters (Spl. Bd. I, S. 372) (VORLÄNDER, *A.* **294**, 291). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 131°.

4) ***4′,5,6-Trioxydiphenylmethancarbonsäure(2)*** $CO_2H.C_6H_2(OH)_2.CH_2.C_6H_4.OH$. Trimethyläthersäure $C_{17}H_{18}O_5 = HO_2C.(CH_3O)_2C_6H_2.CH_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Reduction von in Eisessig gelöster 4′,5,6-Trimethoxybenzophenoncarbonsäure(2) (S. 1181) mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2798). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 122—124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger leicht in Benzol und $CHCl_3$. Wird von conc. Schwefelsäure in 1,2,6-Trimethoxydihydroanthron(10) (Spl. zu Bd. III, S. 246) umgewandelt.

4. *Säuren $C_{15}H_{14}O_5$ (*S. 1971*).

1) ****Phenyldioxytolylcarbinolcarbonsäure*** $(HO)_2C_6H_2(CH_3).CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1971*). *Anhydrid, Orcylphtalid $C_{15}H_{12}O_4$ (*S. 1971*). Constitution (wahrscheinlich): $C_6H_4<\frac{CO}{CH}>O$ — $C_6H_2(OH)_2(CH_3)$ [Ring mit OH, OH, CH_3] (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2792).

S. 1971, Z. 13 v. o. statt: „2639" lies: „2368".

2) ****1-Methyl-5-Phenylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6), Dehydrobenzylidenbisacetessigsäure*** $\frac{CH_3—C{=}CH\text{———}CO}{CO_2H.CH.CH(C_6H_5).CH.CO_2H}$ (*S. 1971*). *Diäthylester $C_{19}H_{22}O_5 = C_{15}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 1971*). *B.* {.... (KNOEVENAGEL, VIETH, ...}; D.R.P. 73793; *Frdl.* **III**, 893).

1-Methyl-5-p-Chlorphenylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6)-Diäthylester $C_{19}H_{21}O_5Cl = C_{15}H_{11}ClO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in mit absolutem Alkohol angerührten p-Chlorbenzylidenbisacetessigester (S. 1176) (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 255). — Weisse Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 100—101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Ligroïn. Giebt mit Hydroxylamin nicht das bei 187—188° schmelzende Oxim (s. u.).

Oxim $C_{19}H_{22}O_5NCl = \frac{CH_3.C:CH\text{———}C:N.OH}{C_2H_5.O_2C.CH.CH(C_6H_4Cl).CH.CO_2.C_2H_5}$. *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Chlorbenzylidenbisacetessigester (S. 1176) in alkoholisch-wässeriger Lösung (KN., *A.* **303**, 254). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—188°.

3) ****Solorinsäure*** (*S. 1971*). Optisch inactiv (SALKOWSKI, *A.* **314**, 110).

4a. 2,3-Dimethyl-5-Methylsäure-7-Phenylheptatrien(2,4,6)-ol(4)-säure(1)

$C_{16}H_{16}O_5 = C_6H_5.CH:CH.C(CO_2H):C(OH).C(CH_3):C(CH_3).CO_2H$. Anhydrosäure, Cinnamylidendimethylcrotonlactoncarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4 = \frac{C_6H_5.CH:CH.C(CO_2H):C.O.CO}{CH_3.C\text{——}C.CH_3}$. *B.* Entsteht neben Cinnamylidendimethylcrotonlacton (S. 991) bei ½-stdg. Erhitzen von (6 g) β-benzalpropionsaurem Natrium und (4 g) Pyrocinchonsäureanhydrid mit (6 g) Acetanhydrid auf 140—150° (THIELE, *A.* **306**, 244). — Gelbe Nadeln (aus 70%igem Alkohol). Schmelzp.: 216°.

5. *Säuren $C_{17}H_{18}O_5$ (*S. 1971*).

2) ***2,5-Diphenylpentantriol(2,3,4)-säure(1), 2,5-Diphenyltrioxyvaleriansäure*** $C_6H_5.C(OH)(CO_2H).CH(OH).CH(OH).CH_2.C_6H_5$. — Barymsalz. *B.* Beim Kochen des 2-Phenyl-2,3-Dioxy-4-Benzylbutanolids (s. u.) mit überschüssigem Barytwasser (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 222). Blättchen (aus wenig heissem Wasser + dem dreifachen Vol. absolutem Alkohol). Die wässerige Lösung liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure Phenyldioxybenzylbutanolid. — Silbersalz $Ag.C_{17}H_{17}O_5$. Amorpher, weisser, sehr hygroskopischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Kochen, langsam am Licht.

Lacton, 2-Phenyl-2,3-Dioxy-4-benzylbutanolid(1,4) $C_{17}H_{16}O_4$ =
$C_6H_5.C(OH).CH(OH).CH.CH_2.C_6H_5$
CO ——— O
. *B.* Aus 2-Phenyl-4-Benzylbuten(2)-olid(1,4) (S. 1013) durch Oxydation mit $2^1/_2$ %iger, $MgSO_4$-haltiger Permanganatlösung (TH., ST., *A.* **319**, 221). — Weisse Nadeln (aus Chloroform). Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Chloroform und Wasser, fast unlöslich in CS_2 und Petroleumäther.

Diacetat des Lactons $C_{21}H_{20}O_6 = C_{17}H_{14}O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus dem Lacton und Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure (TH., ST., *A.* **319**, 221). — Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 137°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und CS_2.

6. 1-Methyl-5-Cumylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6) $C_{18}H_{20}O_5$ =

$CH_3.C{=}CH$ ——————— CO
$CO_2H.CH.CH[C_6H_4.CH(CH_3)_2].CH.CO_2H$

. **Diäthylester** $C_{22}H_{28}O_5 = C_{18}H_{18}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in mit absolutem Alkohol angerührten Cuminalbisacetessigester (S. 1177) (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 242). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Geht beim Verseifen mit Kalilauge in 1-Methyl-3-Cumylcyclohexen(6)-on(5) (Spl. zu Bd. III, S. 173) über. Giebt beim Behandeln mit Hydroxylamin ein Oxim (vgl. unten) vom Schmelzp.: 188° (unter Zersetzung).

Oxim des Diäthylesters $C_{22}H_{29}O_5N = C_{22}H_{28}O_4(:NOH)$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Cuminalbisacetessigester (S. 1177) und $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wässeriger Lösung (KN., *A.* **303**, 241). — Krystalle (aus 80 % Alkohol). Schmelzpunkt: 188—189°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in kaltem Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Derselbe Körper bildet sich wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf 1-Methyl-5-Cumylcyclohexenon(3)-Dicarbonsäurediäthylester (s. o.).

G. *Säuren $C_nH_{2n-18}O_5$ (*S. 1972—1975*).

2. *Säuren $C_{14}H_{10}O_5$ (*S. 1972*).

1) ****Dioxybenzoylbenzoësäure, 2,4-Dioxybenzophenoncarbonsäure(2')*** $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 1972*). *B.* Neben anderen Producten beim Schmelzen von Fluoresceïnchlorid (Hptw. Bd. II, S. 2061) mit NaOH (R. MEYER, CONZETTI, *B.* **30**, 970). — Vereinigt sich mit alkylirten m-Aminophenolen (S. 394) zu Farbstoffen der Form

$$C_6H_4{<}^{CO.O}{>}C{<}^{C_6H_3.OH}_{C_6H_3.NR_2}{>}O$$

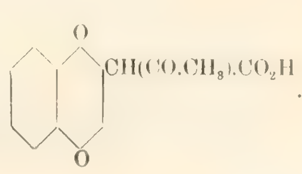
(Rhodolen, Spl. zu Bd. III, S. 737) (BAYER & Co., D.R.P. 54085; *Frdl.* **II**, 84; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 54684; *Frdl.* **II**, 86).

***3,5-Dibromderivat** $C_{14}H_8O_5Br_2 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6HBr_2(OH)_2$ (*S. 1972, Z. 11 v. o.*). *B.* Durch Eintragen von 1 Thl. technischem Eosinkalium (Hptw. Bd. II, S. 2063) in 2 Thle. auf 140° erhitzte Natronlauge von 50 % (R. u. H. MEYER, *B.* **29**, 2624). — Tafeln aus Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen auf 230—240° in Phtalsäure (S. 1047) und Eosin.

6) ***Naphtochinon(3,4)-Acetessigsäure(1):***
2-Chlornaphtochinon(3,4)-Acetessigsäure(1)-Aethylester $C_{16}H_{13}O_5Cl = C_6H_4{<}^{CO}_{C[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]}{>}^{CO}CCl$. *B.* Aus 3,4-Dichlor-1,2-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 390) und Natriumacetessigester in Alkohol (H. HIRSCH, *B.* **33**, 2415). — Rothe Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 175°. Alkalische Lösung grün.

O
O
$CH(CO.CH_3).CO_2H$

7) ***Naphtochinon(1,4)-Acetessigsäure(2):***
3-Chlornaphtochinon(1,4)-Acetessigsäure(2)-Aethylester $C_{16}H_{13}O_5Cl = C_{10}H_4O_2Cl.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 2,3-Dichlor-1,4-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 372) und Natriumacetessigester in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2404). — Gelbe, stark lichtbrechende Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 106—107°. Färbt sich mit Natriumalkoholat violett. Giebt mit wässerigem Kali gelbgrüne Fluorescenz.



3-Bromnaphtochinon(1,4)-Acetessigsäure(2)-Aethylester $C_{16}H_{13}O_5Br$ = $C_6H_4<^{CO.CBr}_{CO.\ddot{C}.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5}$. *B.* Aus 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 373) und Natriumacetessigester in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **32**, 263). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 98°. Lösung in alkoholischen Alkalien blau.

Acetonylbromnaphtochinon(?) $C_{13}H_9O_3Br$ = $C_6H_4<^{CO.CBr}_{CO.\ddot{C}.CH_2.CO.CH_3}$ oder $C_6H_4<^{CO.CBr}_{C-\ddot{C}.CH_2}$ (HO CH:C.OH). *B.* Durch Zufügen des 1—1½-fachen Vol.-Gew. conc. Aetzalkalis zur Lösung von 2 g Bromnaphtochinonacetessigester (s. o.) in ca. 22 ccm Alkohol (L., *B.* **33**, 573). — Gelbe, krystallinische Masse. Schmelzp.: ca. 134°. Löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol, leicht löslich in Aetzalkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit intensiv grüner Fluorescenz. Färbt die Haut und thierische Faser intensiv gelb, Seide mit grünlicher Fluorescenz an.

Acetonylbromnaphtochinonmethyläther $C_{14}H_{11}O_3Br$ = $C_{13}H_8BrO_3(CH_3)$. *B.* Analog der Aethylverbindung (s. u.) (L., *B.* **33**, 575). — Hellgelbe, krystallbenzolhaltige Prismen aus Benzol, die bei 80° verwittern und bei 158° schmelzen.

Acetonylbromnaphtochinonäthyläther $C_{15}H_{13}O_3Br$ = $C_{13}H_8BrO_3(C_2H_5)$. *B.* Durch Kochen von Acetonylbromnaphtochinon (s. o.) mit Alkohol und 15%iger Schwefelsäure, bis die Fluorescenz der Lösung verschwunden ist (L., *B.* **33**, 575). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Soda, löslich in verdünntem Aetzalkali mit gelber Farbe.

Anhydrid des 3-Aethylaminonaphtochinon(1,4)-Acetessigsäure(2)-Aethylamids, Methyl-Aethylnaphtindolchinoncarbonsäureäthylamid $C_{18}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_4<^{CO.C\text{———}N(C_2H_5)}_{CO.\ddot{C}.C(CO.NH.C_2H_5)}>C.CH_3$. *B.* Aus 3-Bromnaphtochinon(1,4)-Acetessigester (s. o.) und 33%iger Aethylaminlösung (Spl. Bd. I, S. 600) in Alkohol (L., *B.* **33**, 571). — Stahlblaue Nadeln aus Alkohol + etwas Wasser. Unlöslich in Wasser.

3. *Säuren $C_{15}H_{12}O_5$ (*S. 1972—1973*).

S. 1973, Z. 14 v. u. statt: „Dinitrobenzhydrolcarbonsäure" lies: „Dinitrobenzhydroldicarbonsäure".

5) ***Benzhydroldicarbonsäure(4,4')*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Benzophenondicarbonsäure(4,4') (S. 1148) durch Reduction mittels Zinkstaub und Ammoniak (LIMPRICHT, CLAUS, *A.* **312**, 98). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 286° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in siedendem Wasser.

6) ***2-Phen(2¹)-äthenylol-3,5-Dioxybenzoësäure(1)*** $(HO)_2^{3,5}C_6H_2(CO_2H)^1.[C(C_6H_5):CH.OH]^2$. **Anhydrid, Dioxyphenylisocumarin** $C_{15}H_{10}O_4$ = $(HO)_2C_6H_2<^{CO-O}_{C(C_6H_5)}>CH$. *B.* Durch Einwirkung von kalter, conc. Schwefelsäure auf das 3,5-Dioxybenzoat des 1²-Oxyacetophenons (Spl. zu Bd. III, S. 133) (FRITSCH, D.R.P. 73700; *Frdl.* **III**, 970). — Schmelzp.: 293°.

7) ***2,4,6-Trioxy-β-Phenylzimmtsäure*** $(OH)_3C_6H_2.C(C_6H_5):CH.CO_2H$. **Anhydrid, m-Dioxy-β-Phenylcumarin** $C_{15}H_{10}O_4$ = (Formel: HO–C₆H₂(OH)<O—CO / C(C₆H₅):CH>). *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Benzoylessigester (S. 958) mit Phloroglucin (S. 614), $ZnCl_2$ und etwas Eisessig auf dem Wasserbade (KOSTANECKI, WEBER, *B.* **26**, 2907). — Siehe auch S. 1142 das Methylätheracetat. — Aus dem Dimethyläther (s. u.) durch HJ (POLLAK, *M.* **18**, 743). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp: 234—235° (K., W.); 227—229° (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Löst sich in Natron mit intensiv gelber Farbe.

Methyläther $C_{16}H_{12}O_4$ = $C_{15}H_9O_4(CH_3)$. *B.* Beim Kochen des Methylätheracetates (S. 1145) mit Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 420). — Weisse Krystalle aus Alkohol (BRUNI, *G.* **27** I, 574). Schmelzp.: 207°.

Dimethyläther $C_{17}H_{14}O_4$ = $C_{15}H_8O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrocotoïn (Hptw. Bd. III, S. 203) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (POLLAK, *M.* **18**, 743). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166—167°. Wird durch HJ zu m-Dioxyphenylcumarin gespalten.

Methylätheracetat $C_{18}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_2(O.CH_3)(O.CO.CH_3)$. *B.* Entsteht neben Diacetylcotoïn (Hptw. Bd. III, S. 203) beim Kochen von Cotoïn (Hptw. Bd. III, S. 202) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (C., S., *B.* **27**, 419). — Weisse Nadeln (Bruni, *G.* **27** I, 574). Schmelzp.: 142° (C., S.); 143° (B.).

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_4(C_2H_3O)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 180—181° (Kostanecki, Weber).

8) ***α-o-Oxyphenyl-β-m,p-Dioxyphenylacrylsäure, 2,3',4'-Trioxystilbencarbonsäure(?)*** HO(HO)C_6H_3.CH:C(CO$_2$H)C_6H_4(OH). **2,3'-Dimethoxy-4'-Acetoxy-2'-Nitrostilbencarbonsäure(?), o-Methoxyphenyl-v-o-Nitroacetvanillylidenessigsäure** $C_{19}H_{17}O_8N = (CH_3.CO.O)(CH_3.O)(NO_2)C_6H_2.CH:C(C_6H_4.O.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch 20—22-stdg. Erhitzen von 19 g bei 120° getrocknetem o-methoxyphenylessigsaurem Natrium (S. 916) mit 24 g 2-Nitroacetvanillin (Spl. zu Bd. III, S. 104) und 95 ccm Essigsäureanhydrid in Druckflaschen auf 100° (Pschorr, *B.* **33**, 178). — Gelbliche Prismen aus ca. 250 Thln. Toluol. Sintert von 210°; schmilzt bei 217—218° (corr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Aether.

2,3'-Dimethoxy-4'-Oxy-2'-Aminostilbencarbonsäure(?), o-Methoxyphenyl-v-o-Aminovanillylidenessigsäure $C_{17}H_{17}O_5N = (HO)(CH_3O)(NH_2)C_6H_2.CH:C(C_6H_4.O.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Reduction von o-Methoxyphenyl-v-o-Nitroacetvanillylidenessigsäure (s. o.) mit $FeSO_4 + NH_3$ (P., *B.* **33**, 179). — Gelbe, spröde Masse, die bei 60° sintert und gegen 90° schmilzt. Geht durch mehrstündiges Kochen mit Toluol in 3-o-Methoxyphenyl-7-Oxy-8-Methoxycarbostyril (Spl. zu Bd. IV, S. 428) über.

9) ***2-Acetonylnaphtochinon(1,4)-Essigsäure(3)*** $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.CH_2.CO.CH_3\\CO.C.CH_2.CO_2H\end{matrix}$.

Aethylester $C_{17}H_{16}O_5 = C_{15}H_{11}O_5.C_2H_5$. *B.* Durch 24-stdg. Stehenlassen einer Mischung von 1 Mol.-Gew. 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 373) und je 2 Mol.-Gew. Acetessigester und Natriumäthylat in Alkohol (Liebermann, *B.* **33**, 578). Durch 10 Minuten langes Kochen von 2,3-Dichlor-α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 372) mit 4—5 Mol.-Gew. Natracetessigester in Alkohol (L.; Michel, *B.* **33**, 2404). — Granatrothe, grünschimmernde Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 154—155° (M.); 155° (L.).

4. *Säuren $C_{16}H_{14}O_5$ (*S. 1973—1974*).

2) ****?-Oxydiphenyläthandicarbonsäure(2,2'), Toluylenhydrat-o-Dicarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1974*).

S. 1974, Z. 19 v. o. statt: „$C_{20}H_{20}O_5 = C_{16}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$" lies: „$C_{20}H_{22}O_5 = C_{16}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$".

***Anhydrid, Hydrodiphtallactonsäure** $C_{16}H_{12}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH.C_6H_4.CO$ (with O bridging CH and CO) (*S. 1974*). *Darst.* Man erhitzt Homophtalsäure auf 210—230° (Gräbe, Truempy, *B.* **31**, 376).

3) ***Methylolbenzoïncarbonsäure*** $CH_2(OH).C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.CO_2H$. *Ein Anhydrid der entsprechenden Thiosäure ist die* **Verbindung** $C_{16}H_{10}S_3$ *Hptw. Bd. II, S. 1561, Z. 5 v. o. und Spl. Bd. II, S. 927.*

5. *Säuren $C_{17}H_{16}O_5$ (*S. 1974*).

S. 1974, Z. 18 v. u. statt: „97—98°" lies: „197—198°".

3) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1974, Z. 11 v. u. aufgeführte* ****Lobarsäure*** *ist als Gemenge von Stereocaulsäure* (Spl. Bd. II, S. 933) *mit Atranorsäure* (Spl. zu Bd. II, S. 2083) *erkannt und daher zu streichen* (Zopf, *A.* **306**, 314).

4) ***γ,γ-Diphenyl-γ-Oxybrenzweinsäure*** $(C_6H_5)_2C(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Anhydrosäure des Bromderivates, γ,γ-Diphenyl-β-Bromparaconsäure** $C_{17}H_{13}O_4Br = (C_6H_5)_2C.CBr(CO_2H).CH_2.CO$ (with O bridging C and CO). *B.* Durch Einwirkung von 2 At.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Diphenylitaconsäure bei Gegenwart von Wasser, neben geringen Mengen einer, wahrscheinlich durch CO_2-Abspaltung entstehenden Säure $C_{16}H_{13}O_2Br$ vom Schmelzp.: 141° (Stobbe, Nötzel, *A.* **308**, 104). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 171—172° unter Gasentwickelung und Braunfärbung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther, schwerer in CS_2. Durch Kochen mit Wasser entsteht γγ-Diphenylaconsäure $C_{17}H_{12}O_4$ (S. 1150), dann Diphenylcrotonlacton $C_{16}H_{12}O_2$.

$\gamma\gamma$-Diphenyl-β-Bromparaconsäureäthylester $C_{19}H_{17}O_4Br$ = $(C_6H_5)_2C.CBr(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO$ (O-Brücke). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf $\gamma\gamma$-Diphenylitaconsäure-Monoäthylester bei Gegenwart von Wasser (St., *A.* **308**, 92). — Prismen (aus niedrig siedendem Petroleumäther). Schmelzp.: 95,5—96,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Petroleumäther. Lässt sich durch Kochen mit Wasser nicht in den zugehörigen Aconsäureester überführen. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Diphenylaconsäure (S. 1150).

5a. γ-Phenyl-γ-Benzylolbrenzweinsäure $C_{18}H_{18}O_5$ = $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Anhydrosäure des Bromderivates, β,γ-Diphenyl-β-Brombutyrolacton-α-essigsäure** $C_{18}H_{15}O_4Br$ = $C_6H_5.CH.CBr(C_6H_5).CH.CH_2.CO_2H$ (O—CO). *B.* Durch Einwirkung von Brom (2 At.-Gew.) auf γ-Benzyliden-γ-Phenylbrenzweinsäure in Chloroformlösung (Stobbe, Russwurm, *A.* **308**, 163). — Blättchen (aus Chloroform). Schmelzp.: 141° bis 143° bezw. 144—145° je nach Erhitzen (schwache Gelbfärbung, Entwickelung von HBr). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroleumäther. Spaltet beim Kochen mit Wasser, bei Einwirkung kalter Natronlauge oder Sodalösung, sowie beim Schmelzen HBr ab und geht in ein Gemenge der stabilen β,γ-Diphenylcrotonlactonessigsäure (S. 1151) und des Lactons der β,γ-Diphenyl-β-Oxybutyrolactonessigsäure (S. 1183) über.

6. *Säuren $C_{19}H_{20}O_5$ (*S. 1974—1975*).

1) **Guajakonsäure* (*S. 1794—1975*). Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}O_5$ (Döbner, Lücker, *C.* **1897** I, 167). Amorph. Schmelzp.: 74—76° (D., L.). Leicht löslich in Soda und Alkalien. Wird durch Vitriolöl blutroth gefärbt. Wird durch Ozon und ähnliche Agentien gebläut (Bildung von Guajakonblau). Bei der trockenen Destillation entstehen CO_2, CH_4, Tiglinaldehyd, Guajakol und Pyroguajacin (S. 1086). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Protokatechusäure, Homobrenzkatechin(?), wenig Essigsäure u. a.

Diacetylderivat $C_{24}H_{28}O_7$ = $C_{20}H_{22}O_5(C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 61—63° (D., L.).

Dibenzoylderivat $C_{34}H_{32}O_7$ = $C_{20}H_{22}O_5(C_7H_5O)_2$. Schmelzp.: 81—83° (D., L.).

2) ***4,6-Diphenyl-3-Methylsäure-Hexanol(6)-säure(1)*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Anhydrosäure, β,δ-Diphenyl-δ-valerolacton-α-essigsäure** $C_{19}H_{18}O_4$ = $C_6H_5.CH.CH_2.CH(C_6H_5).CH.CH_2.CO_2H$ (O—CO). *B.* Durch Reduction von γ-Phenyl-γ-Phenacylbrenzweinsäure (S. 1152) (Stobbe, *A.* **314**, 134). — Nadeln, die bei 170° erweichen und bei 185—187° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heissem Wasser. Beim Kochen mit Barytwasser wird das Salz der zweibasischen Oxysäure — $Ba.C_{19}H_{18}O_5$ — gebildet.

3) ***γ-Benzyl-γ-Benzylolbrenzweinsäure*** $C_6H_5.CH(OH).CH(CH_2.C_6H_5)CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Anhydrosäure des Bromderivates, γ-Phenyl-β-Benzyl-β-Brombutyrolacton-α-essigsäure** $C_{19}H_{17}O_4Br$ = $C_6H_5.CH.CBr(CH_2.C_6H_5).CH.CH_2.CO_2H$ (O—CO). *B.* Durch Einwirkung von 2 At.-Gew. Brom auf eine Lösung von γ-Benzyliden-γ-Benzylbrenzweinsäure in Chloroform (Stobbe, Russwurm, Schultz, *A.* **308**, 180). — Spiesse (aus heissem Benzol). Schmilzt bei 157—159° unter Gelbfärbung und starker Gasentwickelung.

7. Säuren $C_{20}H_{22}O_5$.

1) ***1,7-Diphenyl-3-Methylsäureheptanon(4)-diol(1,7)*** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.CH(CO_2H).CH_2.CH(OH).C_6H_5$. **Anhydrosäure, Diphenyloxetoncarbonsäure** $C_{20}H_{20}O_4$ =

$CH_2.CH_2.CH.C_6H_5$ | O; C< —O (?); $CH(CO_2H).CH_2.CH.C_6H_5$

B. Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von Diphenyldibutolacton (s. u.), gelöst in verdünntem Alkohol, mit Natronlauge (Lesser, *A.* **288**, 198). — Pulver. Schmilzt bei 145° bis 148° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Aether und Ligroïn, fast unlöslich in CS_2. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in CO_2 und Diphenyloxeton (Spl. zu Bd. III, S. 250). — $Ca(C_{20}H_{19}O_4)_2$. Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrolacton der Enolform, Diphenyldibutolacton $C_{20}H_{18}O_3$ =
$C_6H_5.CH.CH_2.CH_2.C:C.CO.O.CH.C_6H_5$ (O-Brücke zwischen CH und C; CH_2-Brücke zwischen C und CH). *B.* Bei 15-stdg. Erwärmen von 10 g γ-Phenylbutyrolacton mit der Lösung von 1,5 g Natrium in 20 g absolutem Alkohol (L., *A.* **288**, 193). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und CS_2, fast unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht Diphenyloxetoncarbonsäure (S. 1146). Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in CO_2 und Diphenyloxeton (Spl. zu Bd. III, S. 250). Brom + CS_2 erzeugt zwei Monobromderivate (s. u.).

Bromderivate des Diphenyldibutolactons $C_{20}H_{17}O_3Br$. a) α-Derivat. *B.* Entsteht neben dem β-Derivat (s. u.) durch allmähliches Eintragen bei —15° von 1 Mol.-Gew. Brom, gelöst in CS_2, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Diphenyldibutolacton in CS_2 (L.). Man lässt den Rückstand nach Verdunsten des CS_2 im Vacuum stehen, krystallisirt das Product aus Alkohol um und behandelt die ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem CS_2, in dem das β-Derivat fast unlöslich ist. — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 108—109°. Sehr leicht löslich in CS_2, leicht in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol.

b) β-Derivat. *B.* Siehe oben das α-Derivat (L.). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, fast unlöslich in kaltem CS_2.

2) ***Säure*** $C_{20}H_{22}O_5$. Anhydrid $C_{20}H_{20}O_4$ (einbasische Lactonsäure) *s. polymere Phenylcrotonsäure Hptw. Bd. II, S. 1425 u. Spl. Bd. II, S. 858.*

H. *Säuren $C_nH_{2n-20}O_5$ (*S. 1975—1979*).

I. *Säuren $C_{15}H_{10}O_5$ (*S. 1975—1977*).

4) *Die unter dieser Nummer im Hptw. S. 1976 aufgeführten Säuren sollten die Constitution der* ***Benzophenondicarbonsäure(2,3)*** *besitzen und identisch mit der im Spl. Bd. II, S. 1148, sub Nr. 9 aufgeführten Säure sein.*

5) ****Benzophenondicarbonsäure(2,4')*** $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1976*). *B.* Durch Oxydation von p-Toluyl-o-Benzoësäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bei 100° (Limpricht, *A.* **309**, 98; D.R.P. 80407; *Frdl.* **IV**, 335). Durch Oxydation von Diphenylmethandicarbonsäure(2,4') (L., *A.* **309**, 116). — Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus verdünntem Alkohol; trikline Säulen aus Eisessig; Tafeln aus Toluol. Schmilzt wasserfrei bei 235°. Bei 30 mm Druck zum Theil unzersetzt destillirbar. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol. Giebt beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure und Terephtalsäure, mit H_2SO_4 bei 170° Anthrachinon-β-Carbonsäure. — $(NH_4)_2C_{15}H_8O_5 + 2H_2O$. Sechsseitige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 190—195° (unter Zersetzung). — $Ba.C_{15}H_8O_5 + 2^1/_2H_2O$. Weisses Pulver. — $Ag_2.C_{15}H_8O_5$. Weisser Niederschlag.

***Chlorid** $C_{15}H_8O_3Cl_2 = CO(C_6H_4.COCl)_2$ (*S. 1976*). *B.* Aus der Säure und Phosphorpentachlorid (L., *A.* **309**, 101). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 102°. Unter 20—30 mm Druck unzersetzt destillirbar.

Tetrachlorid $C_{15}H_8O_2Cl_4 = CCl_2(C_6H_4.COCl)_2$ (?) oder $CCl_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.COCl$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen der Säure mit Phosphorchlorid auf 150° (L., *A.* **309**, 102). — Citronengelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 198°.

Anhydrid $C_{15}H_8O_4 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.CO}{C_6H_4.CO}>O$? *B.* Bei vorsichtiger Destillation der Säure im Kohlensäurestrom (L., *A.* **309**, 103). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 184°.

***Gemischtes Anhydrid der Essigsäure und Benzophenondicarbonsäure** $C_{19}H_{14}O_7 = CO(C_6H_4.CO_2.CO.CH_3)_2$ (?) (*S. 1976, Z. 18 v. u.*). *B.* Benzophenondicarbonsäure wird 4 Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht (L., *A.* **309**, 103). — Krystallpulver aus Eisessig. Schmelzp.: 177°.

Amid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = CO(C_6H_4.CO.NH_2)_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: über 285°. Unlöslich in allen Solventien, ausser Alkohol (L., *A.* **309**, 104).

Imid $C_{15}H_9O_3N = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.CO}{C_6H_4.CO}>NH$ (?). *B.* Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes (s. o.) auf 205° (L., *A.* **309**, 105). — Weisses Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 251°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Aceton. — $Ba(C_{15}H_8O_3N)_2$. Weisses Krystallpulver.

Monoanilid $C_{21}H_{15}O_4N = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 210° (L., *A.* **309**, 105). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol. — $Ba(C_{21}H_{14}O_4N)_2$. Weisses Pulver. — Ag.Ā. Weisses, lichtempfindliches Pulver.

Dianilid $C_{27}H_{20}O_3N_2 = CO(C_6H_4.CO.NH.C_6H_5)_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 227°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether und Benzol (L., *A.* **309**, 107).

Dimethylesteroxim $C_{15}H_{15}O_5N = C(:NOH)(C_6H_4.CO.O.CH_3)_2$. *B.* Aus Benzophenondicarbonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 1976) und Hydroxylaminchlorhydrat beim Stehen in methylalkoholischer Lösung (L., *A.* **309**, 109). — Sechsseitige Nadeln. Schmelzp.: 190°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether.

Oximanhydrid, Benzophenon-o,p-Dicarbonsäure-δ-Isoxazolon $C_{15}H_9O_4N = CO_2H.C_6H_4.C.C_6H_4.CO$ (N O). *B.* Beim Erwärmen von Benzophenondicarbonsäure in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (L., *A.* **309**, 107). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 300°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien.

Benzophenon-o,p-Dicarbonhydroxamsäureanhydrid (?) $C_{15}H_{10}O_4N_2 =$

$$CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.C:N.OH\\ \\C_6H_4.C:N.OH\end{matrix}\right\rangle O$$

(?). *B.* Aus Benzophenondicarbonsäurechlorid (S. 1147) und Hydroxylamin in wässeriger Lösung (L., *A.* **309**, 108). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 213°.

Nitrobenzophenondicarbonsäure $C_{15}H_9O_7N = (CO_2H)^2C_6H_4.CO.C_6H_3(NO_2)(CO_2H)^4$. *B.* Durch Oxydation von Nitro-p-toluyl-o-Benzoësäure (S. 1005) in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat (LIMPRICHT, *A.* **309**, 113). — Farblose Warzen aus Wasser. Schmelzp.: 230°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether. — $Ag_2.C_{15}H_7O_7N$. Krystallinischer Niederschlag.

6) ****Benzophenon-p-Dicarbonsäure*** $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$ von BRÖMME (*S. 1976*). Vgl. LIMPRICHT, *A.* **312**, 97.

7 u. 8) *Die im Hptw. Bd. II, S. 1976 sub Nr. 7 und Nr. 8 aufgeführten Säuren sind identisch und als* ***Benzophenondicarbonsäure(4,4')*** $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$ *erkannt worden.* *B.* Neben p-Toluyl-p-Benzoësäure bei der Oxydation des pp-Ditolylketons mittels CrO_3 in Eisessiglösung (LIMPRICHT, CLAUSS, *A.* **312**, 96). — Mikroskopische Nadeln und Säulen (aus siedendem Alkohol). Schmilzt über 360°, dabei fast gleichzeitig unzersetzt sublimirend. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in Eisessig. — *$Ag_2.C_{15}H_8O_5$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer methylalkoholischen Lösung der pp-Benzophenondicarbonsäure mit wenig Schwefelsäure (L., CL., *A.* **312**, 97). — Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 224°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{15}H_8O_3Cl_2 = CO(C_6H_4.COCl)_2$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf pp-Benzophenondicarbonsäure in CS_2-Lösung (L., CL., *A.* **312**, 98). — Schwach gelbliche, rhombische Säulen (aus heissem Toluol). Schmelzp.: 133°. Wird durch Wasser langsam zersetzt.

Amid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = CO(C_6H_4.CO.NH_2)$. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: über 300° (L., CL., *A.* **312**, 98).

9) ***3-Benzoylphtalsäure(1,2), Benzophenondicarbonsäure(2,3)*** (vgl. die Bemerkung S. 1147 sub Nr. 4) $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Entsteht neben 2.6-Dibenzoylbenzoësäure beim Schütteln von 1 Thl. Hemimellithsäureanhydrid (S. 1167) mit 1—1,5 Thl. $AlCl_3$ und 4—5 Thln. Benzol (GRÄBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 230). — *Darst.* Man erhitzt 1 Thl. Hemimellithsäureanhydrid mit 20—25 Thln. Benzol zum Sieden, lässt etwas erkalten, giebt vorsichtig, jedoch möglichst rasch 1—1½ Thl. $AlCl_3$ hinzu und kocht dann noch 20—25 Minuten (GR., BLUMENFELD, *B.* **30**, 1115). — Nadeln aus Wasser. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Benzol. Geht beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 145—150° in Anthrachinoncarbonsäure(1) über.

Anhydrid $C_{15}H_8O_4$. *B.* Beim Erhitzen der Säure (GR., L.). — Schmelzp.: 183°.

10) ***2-Benzoylisophtalsäure(1,3), Benzophenondicarbonsäure(2,6)*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. des Kaliumsalzes vom Hemimellithsäureanhydrid (S. 1167) mit 4—5 Thln. Benzol und 0,5 Thln. $AlCl_3$ (GRÄBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 232). — Nadeln oder Säulen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 260°. Leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 145° entsteht Anthrachinoncarbonsäure(1).

11) ***3,4,8-Trioxyphenanthrencarbonsäure(9)***: **4,8-Dimethyläthersäure, α-Pseudothebaolcarbonsäure** $C_{17}H_{14}O_5 = C_{14}H_6(O.CH_3)_2(OH).CO_2H$. *B.* Durch Diazotiren von o-Methoxyphenyl-v-o-Aminovanillylidenessigsäure (S. 1145) in schwefelsaurer Lösung und Verkochen unter Zusatz von Kupferpulver (PSCHORR, *B.* **33**, 180). — Sechsseitige Täfelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 231° (corr.). Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser und Aether.

CO₂H
OH
OH OH

Acetyl-α-Pseudothebaolcarbonsäure $C_{19}H_{16}O_6 = C_{14}H_6(O.CH_3)_2(O.CO.CH_3)(CO_2H)$. Stäbchen aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol. Schmelzp.: 220—227° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Toluol und Aether (P., *B.* **33**, 180).

Anhydrid der Acetyl-α-Pseudothebaolcarbonsäure $C_{38}H_{30}O_{11}$. *B.* Durch Erwärmen von α-Pseudothebaolcarbonsäure (S. 1148) mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von conc. Schwefelsäure (P., *B.* **33**, 181). — Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 236° bis 238° (corr.). Leicht löslich in Eisessig, weniger in heissem Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

2. * Säuren $C_{16}H_{12}O_5$ (*S. 1977—1978*).

2) * ***Phtalylphenylessigsäure, 7-Oxystilbendicarbonsäure(2,7′)*** $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1977*). ***Nitril der Anhydrosäure, Cyanbenzylidenphtalid***

$$C_{16}H_9O_2N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:C(C_6H_5).CN\\ \rangle O\\ CO\end{matrix}\right.$$

(*S. 1977, Z. 12 v. o.*). *B.* Aus Phtalsäureester (S. 1047) durch Benzylcyanid (S. 814) und Natriumäthylat (Walther, Schickler, *J. pr.* [2] **55**, 330).

3) * ***7′-Oxystilbendicarbonsäure(2,7)*** $CO_2H.C_6H_4.C(CO_2H):C(OH).C_6H_5$ (*S. 1977*). **Nitril der 3′-Nitroanhydrosäure, 3-m-Nitrophenyl-4-Cyanisocumarin** $C_{16}H_8O_4N_2$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_4.NO_2\\ CO \quad\quad O\end{matrix}\right.$$

B. Man schmilzt 15 g o-Cyanbenzylcyanid (S. 1067) mit 26 g m-Nitrobenzoylchlorid (S. 772) auf dem Wasserbade zusammen, versetzt das Gemisch allmählich unter Kühlung mit 300 ccm Natronlauge von 10% und kocht die erhitzte und mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung 5 Minuten (Harper, *B.* **29**, 2543). Man wäscht das nach dem Erkalten abfiltrirte Product mit verdünntem Ammoniak und Wasser. — Gelbes Krystallpulver aus Eisessig. Schmelzp.: 210—211°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht 3-Nitrophenyl-4-Cyanisocarbostyril (vgl. unten). Mit conc. Salzsäure + Eisessig entsteht bei 180° m-Nitrophenylisocumarin (S. 1004—1005).

3-m-Nitrophenyl-4-Cyanisocarbostyril $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_4.NO_2\\ CO \quad\quad NH\end{matrix}\right.$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 432.*

4) * ***Desoxybenzoïndicarbonsäure(2,2′)*** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1977 bis 1978*). Beginnt schon unterhalb 180° zu sintern, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder, sintert oberhalb 210° von Neuem und schmilzt zwischen 230—240° zu einer gelben Flüssigkeit; verflüssigt sich beim Eintauchen in ein auf 210° vorgewärmtes Bad unter Aufschäumen und Abspaltung von Wasser und erstarrt dann wieder krystallinisch. Liefert beim Erhitzen auf 240° zwei isomere Verbindungen $C_{16}H_{10}O_4$ (s. u.), eine einbasische Lactonsäure und ein indifferentes Product (Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 2653).

***Anhydrid oder Dilacton** $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 \quad CO\\ CO.O.OC\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ oder

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.C\text{——}\\ \diagup\diagdown\\ CO.O \quad O.OC\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

(*S. 1978, Z. 1 v. o.*). *B.* Durch Reduction der Tetramethylverbindung $C_{16}H_8O_2(O\,CH_3)_2(S.CH_3)_2$ (aus Dithiodiphtalyl, vgl. S. 1183—1184) mit HJ + Phosphor oder durch Erhitzen von Desoxybenzoïndicarbonsäure(2,2′) auf 240°. In beiden Fällen entsteht daneben die isomere Lactonsäure (s. u.) (G., L., *B.* **31**, 2652). — Nädelchen aus Eisessig, die oberhalb 200° sintern und bei 255—257° schmelzen.

Lactonsäure $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\text{——}HC\\ \rangle O \quad\quad \rangle C_6H_4\\ CO \quad HO_2C\end{matrix}\right.$ (Benzalphtalid-o-Carbonsäure)

oder $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.C_6H_4.CO_2H\\ CO.O\end{matrix}\right.$ (3-o-Carboxyphenylisocumarin). *B.* Durch 1-stdg. Kochen der Tetramethylverbindung $C_{16}H_8O_2(O.CH_3)_2(S.CH_3)_2$ (aus Dithiodiphtalyl, vgl. S. 1183—1184) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) + rothem Phosphor oder durch Erhitzen von Desoxybenzoïndicarbonsäure(2,2′) auf 240°. In beiden Fällen entsteht daneben das isomere indifferente Anhydrid (s. o.) (G., L., *B.* **31**, 2652). — Wasserklare, schief abgeschnittene Prismen oder Rhomben aus Alkohol + Wasser, die um 200° erweichen und bei 228—229° schmelzen. — $Ag.C_{16}H_9O_4$. Weisser Niederschlag.

5) ***2^2-Benzoyl-2-vinyl-5,6-Dioxybenzoësäure(1)*** $(HO)_2C_6H_2(CO_2H).CH:CH.CO.C_6H_5$. **Methylester der Dimethyläthersäure, Mekoninmethylphenylketonmethyl-**

ester $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3O)_2C_6H_2(CO_2.CH_3).CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz, das aus Meconinmethylphenylketon (S. 1182) durch Kochen der alkoholischen Lösung mit K_2CO_3 entsteht, durch CH_3J (FULDA, *M.* **20**, 710). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 97—98°.

3. *Säuren $C_{17}H_{14}O_5$ (*S. 1978*).

1) ****Benzylbenzoylmalonsäure*** $(C_6H_5.CO)(C_6H_5.CH_2)C(CO_2H)_2$ (*S. 1978*). Nitril $C_{17}H_{12}ON_2 = (C_6H_5.CO)(C_6H_5.CH_2)C(CN)_2$. *B.* Man behandelt Natrium-Benzylmalonitril (S. 1069) mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in kalter, ätherischer Lösung (HESSLER, *Am.* **22**, 192). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn.

4) ***7-Oxy-4-Methylstilbendicarbonsäure(2',7')*** $CO_2H.C_6H_4.C(CO_2H):C(OH).C_6H_4.CH_3$. Nitril der Anhydrosäure, 3-p-Tolyl-4-Cyanisocumarin $C_{17}H_{11}O_2N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_4.CH_3\\ \dot{C}O \quad\quad \dot{O}\end{matrix}$. *B.* Man schmilzt 1 g o-Cyanbenzylcyanid (S. 1067) mit 0,5 g p-Toluylsäurechlorid (S. 827) und schüttelt die noch heisse Schmelze mit überschüssiger, conc. Natronlauge; man löst das entstandene 4-Methyl-2,7'-dicyan-7-oxystilben unter Umschütteln und Erwärmen in 1 Vol. Wasser, versetzt die noch heisse Lösung vorsichtig mit überschüssiger, conc. Salzsäure und kocht 5 Minuten (HARPER, *B.* **29**, 2546). Man wäscht das nach dem Erkalten abfiltrirte Product mit Wasser und verdünntem Ammoniak. — Citronengelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 193—195°. Löslich in heissem Aether, Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol. Beim Erhitzen mit 2 Thln. Eisessig + 1 Thl. rauchender Salzsäure entstehen p-Methyldesoxybenzoïn-β-o-Carbonsäure (S. 1011) und 3-p-Tolylisocumarin (S. 1008). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht 3-p-Tolyl-4-Cyanisocarbostyril (S. 1100).

Acetylderivat des Dinitrils $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CN).C(CN):C(O.C_2H_3O).C_6H_4.CH_3$. *B.* Man erwärmt 0,6 g o-Cyanbenzylcyanid (S. 1067) mit 0,8 g p-Toluylsäurechlorid (S. 827) auf 100°, versetzt das Product mit 3 ccm conc. Kalilauge und schüttelt durch; man erhitzt je 6 g des so entstandenen Kaliumsalzes vom 4-Methyl-2,7'-dicyan-7-oxystilben 15 Minuten mit 20 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (H., *B.* **29**, 2547). — Rhombische Krystalle aus wasserfreiem Xylol. Schmelzp.: 186—188°. Unlöslich in Alkohol und Aether.

5) ***Diphenylmethylol-Fumarsäure*** $(C_6H_5)_2C(OH).C(CO_2H):CH.CO_2H$. Anhydrosäure, γγ-Diphenylaconsäure $C_{17}H_{12}O_4 = \overline{(C_6H_5)_2C.C(CO_2H):CH.CO}$ (O-Brücke zwischen C und CO). *B.* Entsteht bei nicht zu langem Kochen feingepulverter γγ-Diphenyl-β-Bromparaconsäure (S. 1145) mit der 300-fachen Menge Wasser oder dem 30-fachen Gewicht 3%iger Natronlauge (STOBBE, NÖTZEL, *A.* **308**, 106). — Nadelförmige Krystalle, aus Wasser mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 100—101°, wasserfrei bei 138—139°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in kaltem Benzol und CS_2, sehr wenig in kaltem Wasser und Petroleumäther. Addirt in wässeriger Suspension und in Chloroformlösung sehr leicht Brom; sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung wird sofort entfärbt. Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge wird der Lactonring gesprengt, die neutrale Lösung des oxydicarbonsauren Salzes spaltet bei längerem Stehen unter Rückbildung des Lactonringes Alkali ab. Beim Erwärmen der wässerigen Säurelösung mit den Carbonaten und Hydraten der Erdalkimetalle entstehen nur die wasserlöslichen Salze der einbasischen Lactonsäure. — $Ca(C_{17}H_{11}O_4)_2$. Nadeln oder Schuppen (aus Wasser). In kaltem Wasser ebenso leicht löslich wie in heissem. — $Ba(C_{17}H_{11}O_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_{17}H_{11}O_4$. Schuppen (aus Wasser). Ziemlich lichtbeständig.

6) ***7'-Oxy-2-Methylstilbendicarbonsäure(2',7)*** $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(CO_2H).C_6H_4.CH_3$. Nitril der Anhydrosäure, α-Cyan-o-Xylalphtalid $C_{17}H_{11}O_2N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C:C(CN).C_6H_4.CH_3\\ >O\\ CO\end{matrix}$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 5 g o-Tolylessigsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1373) mit 6 g Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und sehr geringen Mengen geschmolzenen Natriumacetats auf 240—245° (GOLDBERG, *B.* **33**, 2823). — Krystallinische Masse aus Alkohol. Schmelzp.: 191—192°.

3a. Säuren $C_{18}H_{16}O_5$.

1) ***β-Phenyl-β-Phenacylisobernsteinsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Benzalacetophenon und Natriummalonsäureester (VORLÄNDER,

Knötzsch, *A.* **294**, 332). — Schmilzt gegen 144°, dabei in CO_2 und β-Phenyl-γ-Benzoylbuttersäure zerfallend.

2) ***Benzylphenacylmalonsäure*** $(C_6H_5.CO.CH_2)(C_6H_5.CH_2)C(CO_2H)_2$. Halbnitril, Benzylphenacylcyanessigsäure $C_{18}H_{15}O_3N = (C_6H_5.CO.CH_2)(C_6H_5.CH_2)C(CN).CO_2H$. *B.* Analog der Methylphenacylcyanessigsäure (S. 1135) (Klobb, *Bl.* [3] **15**, 777). — Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen.

Methylester $C_{19}H_{17}O_3N = C_{18}H_{14}NO_3.CH_3$. *B.* Aus Natrium-Phenacylcyanessigsäuremethylester (S. 1133) und Benzylchlorid (K., *A. ch.* [7] **10**, 203). — Schmelzp.: 133° bis 134°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

3) ***1,2-Diphenyl-3-Methylsäure-Penten(1)-ol(1)-säure(5)*** $C_6H_5.C(OH):C(C_6H_5).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Anhydrosäure. Labile βγ-Diphenylcrotonlactonessigsäure $C_{18}H_{14}O_4 = \frac{C_6H_5.C:C(C_6H_5).CH.CH_2.CO_2H}{O \quad\quad CO}$ (?). *B.* Entsteht neben der Säure $C_{18}H_{16}O_5$ vom Schmelzp.: 169—171,5° (βγ-Diphenyl-β-Oxybutyrolactonessigsäure?, s. u. Nr. 5) durch Erwärmen der beim Bromiren der γ-Benzyliden-γ-Phenylbrenzweinsäure in Chloroformlösung ausser βγ-Diphenyl-β-Brombutyrolactonessigsäure (S. 1146) sich bildenden, nicht krystallisirenden, gelben, zähflüssigen Verbindung mit Wasser (Stobbe, Russwurm, *A.* **308**, 171). — Nadeln (aus Benzol) mit 1 oder 1½ Mol. C_6H_6. Schmelzp.: 95° (vorher Erweichen). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in warmem CS_2. Wird beim Kochen mit Wasser in ein Gemisch der stabilen βγ-Diphenylcrotonlactonessigsäure (s. u.) und des Lactons der βγ-Diphenyl-β-Oxybutyrolactonessigsäure (S. 1183) umgewandelt. — Natriumsalz. Krystalle. Schwer löslich in conc. Sodalösung.

4) ***1,2-Diphenyl-3-Methylsäure-Penten(2)-ol(1)-säure(5)*** $C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Anhydrosäure. Stabile βγ-Diphenylcrotonlactonessigsäure $C_{18}H_{14}O_4 = \frac{C_6H_5.CH.C(C_6H_5):C.CH_2.CO_2H}{O \quad\quad CO}$. *B.* Aus dem isomeren Lacton der βγ-Diphenyl-β-Oxybutyrolactonessigsäure (S. 1183) durch siedendes Wasser oder n/10 Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, bezw. aus der labilen Lactonsäure $C_{18}H_{14}O_4$ vom Schmelzp.: 95° (s. o.) beim Kochen mit Wasser (Stobbe, Russwurm, *A.* **308**, 168). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 210—213° (bei 195° Röthung, beim Schmelzen Rubinrothfärbung und starke Gasentwickelung). Enthält 1½ Mol. Krystallwasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Benzol und heissem Wasser, fast unlöslich in Petroleumäther. — $Ca(C_{18}H_{13}O_4)_2$. Braune, amorphe Masse. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln (aus conc., wässeriger Lösung). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; heisses Wasser zersetzt unter Rothfärbung.

5) ***Säure*** $C_{18}H_{16}O_5$ (βγ-Diphenyl-β-Oxybutyrolactonessigsäure?) $\frac{C_6H_5.CH.C(OH)(C_6H_5).CH.CH_2.CO_2H}{O \quad\quad CO}$ (?). *B.* Neben der labilen βγ-Diphenylcrotonlactonsäure (s. oben Nr. 3) beim Erwärmen der durch Einwirkung von Brom auf γ-Benzyliden-γ-Phenylbrenzweinsäure ausser der βγ-Diphenyl-β-Brombutyrolactonessigsäure (S. 1146) entstehenden nicht krystallisirenden Verbindung mit Wasser (Stobbe, Russwurm, *A.* **308**, 173). — Krystalle (aus Benzol) mit ½ Mol. C_6H_6. Schmelzp.: 169—171,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, sehr wenig in heissem Benzol, fast unlöslich in CS_2 und Chloroform. Reagirt nicht mit Semicarbazid und wird durch wasserentziehende Mittel wahrscheinlich in stabile βγ-Diphenylcrotonlactonessigsäure (s. o.) umgewandelt.

4. *Säuren $C_{19}H_{18}O_5$ (*S. 1978*).

1) *α,α′-**Dibenzyl-Acetondicarbonsäure, 2,4-Dibenzyl-Pentanon(3)-disäure*** $CO_2H.CH(CH_2.C_6H_5).CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 1978*).

Diäthylester des 2¹,4¹-Dianilinoderivats, Dibenzalanilinacetondicarbonsäurediäthylester $C_{35}H_{36}O_5N_2$. Ketoform $C_2H_5.CO_2.CH[CH(C_6H_5)(NH.C_6H_5)].CO.CH[CH(C_6H_5)(NH.C_6H_5)].CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäureester und 2 Mol.-Gew. Benzalanilin in Benzollösung bei Gegenwart von etwas Piperidin (R. Schiff, *B.* **31**, 1390). — Mikrokrystallinische Masse. Schmelzp.: 117—118°.

Keto-Enol-Form. *B.* Aus Acetondicarbonsäureester (1 Mol.-Gew.) und Benzalanilin (2 Mol.-Gew.) beim Stehen in Benzollösung (S., *B.* **31**, 1391). — Weisse Masse. Schmelzp.: 134°. Sehr wenig löslich.

Enolform $C_2H_5.CO_2.CH[CH(C_6H_5)(NH.C_6H_5)].C(OH):C[CH(C_6H_5)(NH.C_6H_5)].CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Stehenlassen äquimolekularer Mengen Benzalanilin und Acetondicarbon-

säureester in Benzollösung (S., *B.* **31**, 1391). — Mikrokrystallinische Masse. Schmelzpunkt: 139°.

2) ***1-Phenyl-2-Benzyl-3-Methylsäure-Penten(2)-ol(1)-säure(5)*** $C_6H_5.CH(OH).C(CH_2.C_6H_5):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Anhydrosäure, γ-Phenyl-β-Benzylcrotonlacton-α-essigsäure** $C_{19}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH \end{matrix}$>C:C.CH₂.CO₂H (O— ·CO ring). *B.* Bildet sich neben dem Lacton der γ-Phenyl-β-Benzyl-β-Oxybutyrolacton-α-Essigsäure (S. 1183) beim Digeriren der durch Einwirkung von Brom auf γ-Benzyliden-γ-Benzylbrenzweinsäure (S. 1102) entstehenden bromhaltigen, nicht krystallisirbaren, in Benzol leicht löslichen Substanz mit Wasser (STOBBE, RUSSWURM, SCHULZ, *A.* **308**, 181). — Nadeln (aus heissem Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: 115—117°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und CS_2. — $Ca(C_{19}H_{15}O_4)_2$. Gelbliche, amorphe Masse. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

3) ***γ-Phenyl-γ-Phenacylbrenzweinsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Benzylidenacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 246) und Bernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 283) in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat [neben einer wahrscheinlich stereoisomeren Säure $C_{19}H_{18}O_5$ und einer bei 224—227° schmelzenden Verbindung $C_{29}H_{26}O_4$] (STOBBE, *A.* **314**, 125). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 175° 177°. Löslich in heissem Wasser, in 10 Thln. Aether und in 500 Thln. heissem Benzol, leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ β-Benzoylpropionsäure (S. 965) und Benzoylameisensäure (S. 940). Salpetersäure erzeugt Benzoësäure, Nitrobenzoësäure u. s. w. Durch Natriumamalgam entsteht βδ-Diphenylvalerolactonessigsäure (S. 1146). — $Na_2.C_{19}H_{16}O_5 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln aus Alkohol. — $Ca.C_{19}H_{16}O_5$. Amorph. — $Ba.C_{19}H_{16}O_5$ + 3 (oder $2^1/_2$)H_2O. Nädelchen. — $Ag_2.C_{19}H_{16}O_5$.

Dimethylester $C_{21}H_{22}O_5 = C_{19}H_{16}O_5(CH_3)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 13 g Säure mit 20 g conc. Schwefelsäure und 100 g Methylalkohol (ST., *A.* **314**, 128). — Tafeln (aus Aether + Petroleumäther). Schmelzp.: 77—79°. Wird durch Natriummethylat in 2-Phenyl-3-Benzoylcyclopentanon(4)-Carbonsäure(1)-Methylester (S. 1104) übergeführt.

Diäthylester $C_{23}H_{26}O_5 = C_{19}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. Platten von rhombischem Habitus (aus Aether + Petroleumäther). Schmelzp.: 60—62° (ST., *A.* **314**, 129).

Anhydrid $C_{19}H_{16}O_4$ = $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH.CH_2.CO$ (CH und CO über CO——O verbunden). *B.* Beim Erwärmen der Säure mit Acetylchlorid (ST., *A.* **314**, 129). — Nadeln aus Benzol + Petroleumäther. Schmelzp.: 119—121,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig in CS_2, unlöslich in Petroleumäther. Beim Kochen mit Wasser wird die Säure zurückgebildet.

Semicarbazon der γ-Phenacyl-γ-Phenylbrenzweinsäure $C_{20}H_{21}O_5N_3 = C_6H_5.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Krystalle aus verdünntem Alkohol, die zwischen 194° und 198° unter Zersetzung schmelzen und an der Luft verwittern (ST., *A.* **314**, 132). — $Na.C_{20}H_{20}O_5N_3$. Nadeln, die sich bei 200° gelb färben und zwischen 245° und 250° vollständig zersetzen.

Oxim $C_{19}H_{19}O_5N = C_6H_5.C(:N.OH).CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen der sodahaltigen Lösung von 5 g Säure mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und etwas Natronlauge (ST., *A.* **314**, 131). — Krystallisirt aus Benzol in Blättchen, die Krystallbenzol enthalten und bei 131—133° schmelzen. Aus Wasser erhält man Krystalle vom Schmelzp.: 180—184° (bei 170° Rosafärbung).

I. *Säuren $C_nH_{2n-22}O_5$ (*S. 1979—1982*).

S. 1979, Z. 21 v. u. Die Formel muss lauten: $CO_2H.C_6H_4—CO—C_6H_4.CO_2H$ (Strukturformel: zwei Benzolringe über CO verbunden, CO_2H oben am ersten, CO_2H unten am zweiten Ring).

3. *Säuren $C_{17}H_{12}O_5$ (*S. 1981*).

1) ****Desylenmalonsäure*** $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):C(CO_2H)_2$ (*S. 1981*). **Diäthylester** $C_{21}H_{20}O_5 = C_6H_5.CO.C(C_6H_5):C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Malonsäureester und Benzil (Hptw. Bd. III, S. 280) durch Condensation mittels heisser Natriumäthylatlösung (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 179). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Wird durch alkoholische Kalilauge glatt zu Desylenmalonsäure (Hptw. Bd. II, S. 1981) verseift.

2) ***Methylacetylnaphtindenchinoncarbonsäure*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C.CH(CO_2H)}{CO.C.C(CO.CH_3)}>C.CH_3$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C.C(CO_2H)}{CO.C.CH(CO.CH_3)}>C.CH_3$. Aethylester $C_{19}H_{16}O_5 = C_{17}H_{11}O_5(C_2H_5)$. *B.* Durch 24-stdg. Stehenlassen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Chlornaphtochinon(1,4)-Acetessigester(2) (S. 1143) mit 2 Mol.-Gew. Natrium-Acetylaceton (Hptw. Bd. I, S. 1016) in Alkohol (Michel, *B.* **33**, 2406). — Granatrothe Nadeln aus Alkohol + wenig Eisessig. Schmelzp.: 177°.

4. *Säuren $C_{18}H_{14}O_5$ (*S. 1981*).

1) **Carboxylcornicularsäure* (*S. 1981*). Chlorirtes Lacton des Enol-Halbnitrils $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.C:CCl.C:C(C_6H_5)}{CO \;-\; O \;\; CN}$ s. *Chlorid $C_{18}H_{10}O_2NCl$, Hptw. Bd. II, S. 2032.*

5) ***α,γ-Dibenzoylacetessigsäure (Ketoenolform)*** $C_6H_5.C(OH):CH.CO.CH(CO.C_6H_5).CO_2H$. Anhydrosäure *s. Dehydrobenzoylessigsäure, Hptw. Bd. II, S. 1909.*

6) ***α-Benzoyl-β-Phenylglutaconsäure (Enolform)*** $CO_2H.CH:C(C_6H_5).C(CO_2H):C(OH).C_6H_5$. Anhydrosäure, α'γ-Diphenyl-α-Pyron-β'-Carbonsäure $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H.C:C.C_6H_5}{HC.CO}>O$. Aethylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_{18}H_{11}O_4(C_2H_5)$. *B.* Durch Erwärmen von Benzoylessigester und Phenylpropiolsäureäthylester mit Natriumäthylat auf dem Wasserbade (Ruhemann, *Soc.* **75**, 253). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—121°.

γ-p-Nitrophenyl-α'-Phenyl-α-Pyron-β'-Carbonsäureäthylester $C_{20}H_{15}O_6N = NO_2.C_6H_4.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2.C_2H_5):C(C_6H_5)}{CH \;—\; CO}>O$. *B.* Benzoylessigester (11 g) wird mit Natriumäthylat (0,5 g) gemischt und mit p-Nitrophenylpropiolsäureester (12 g) auf dem Wasserbad erhitzt (Ruhemann, Cunnington, *Soc.* **75**, 782). — Gelbe Platten. Schmelzp.: 150°.

S. 1982, Z. 5 v. o. statt: „Tioxim" lies: „Trioxim".
S. 1982, Z. 6 v. o. statt: „$C_{16}H_{13}BrO_4$" lies: „$C_{16}H_{13}BrO$".
S. 1982, Z. 8 v. o. statt: „3225" lies: „3231".

K. *Säuren $C_nH_{2n-24}O_5$ (*S. 1982—1988*).

2. *Säuren $C_{20}H_{16}O_5$ (*S. 1982—1987*).

Aminoderivate des Complexes $C_6H_4.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>O$ (mit $CO—O$) — inneres Anhydrid einer Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure — s. Rhodamine im Spl. zu Bd. III, S. 737 unter Fluoranderivaten.

1) ***Phenolphtaleïnsäure, 4',4''-Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure(2)*** $(HO.C_6H_4)_2C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1982—1986*). *Phenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4 = [OH\langle\;\rangle—]_2C.C_6H_4$ (mit $O.CO$) (lactoïde Form) bezw. $O:\langle\;\rangle:C(C_6H_4.OH).C_6H_4.CO_2H$ (chinoïde Form) (*S. 1982—1983*). Constitution in alkalischer Lösung: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C_6H_4.OH}{CO.C_6H_4.OH}$? (H. Meyer, *M.* **20**, 337). Liefert durch Einwirkung von NH_3 sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch unter Druck bei 170° als krystallisirtes Hauptproduct Iminophenolphtaleïn (S. 1155). Durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali auf 280—300° entsteht ein direct färbender Baumwollfarbstoff (Soc. fr. de coul. d'anil. Pautin, D.R.P. 114268; *C.* **1900** II, 931). Mit Benzoylchlorid + Kalilauge entsteht Dibenzoylphenolphtaleïn (S. 1154).

4',4''-Dimethylätherphenolphtaleïnsäure $C_{22}H_{20}O_5 = (CH_3O.C_6H_4)_2C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *B.* Siehe S. 1154 das Lacton (Grande, *G.* **26** I, 227). Man kocht das Lacton mit Kalilauge von 30%. — K.Ä. Nadeln. Säuren scheiden das Lacton ab.

Lacton, Phenolphtaleïndimethyläther $C_{22}H_{18}O_4 = (CH_3O.C_6H_4)_2C<^{C_6H_4}_{O}>CO$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen eines Gemenges aus 150 g Anisol (S. 354), 125 g Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und 125 g $AlCl_3$ (GRANDE, *G.* **26** I, 223). Aus Phenolphtaleïn (S. 1153), CH_3J und alkoholischem Kali (HERZIG, MEYER, *M.* **17**, 430; vgl. BAEYER, *A.* **202**, 75). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 97—99° (H., M.); 100—101° (G.). Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in verdünnten Alkalien, löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Bei der Reduction mit Zinkstaub + Kalilauge entsteht 4′,4″-Dimethoxytriphenylmethancarbonsäure(2) (S. 1106).

S. 1983, Z. 28 v. u. statt: „Phenolphtaleïndiacetet $C_{20}H_{18}O_6$“ lies: „Phenolphtaleïndiacetat $C_{24}H_{18}O_6$“.

Dibenzoylphenolphtaleïn $C_{34}H_{22}O_6 = \begin{matrix} C_6H_4.C(C_6H_4.O.C_7H_5O)_2 \\ CO—O \end{matrix}$. *B.* Aus 5,6 g Benzoylchlorid und 2,3 g Phenolphtaleïn (S. 1153), gelöst in 5 g KOH + 70 ccm Wasser (BISTRZYCKI, NENCKI, *B.* **29**, 132). — Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Prismen. Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in heissem Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn.

Bisbenzolsulfonylphenolphtaleïn $C_{32}H_{22}O_8S_2 = (C_6H_5.SO_2.O.C_6H_4)_2C.C_6H_4.CO.O$. *B.* Durch Einwirkung von $C_6H_5.SO_2Cl$ (S. 69) auf Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543). — Schmelzp.: 112—113°.

***Fluoran** $C_{20}H_{12}O_3$ (*S. 1983—1984*). Bezifferung: (R. MEYER, FRIEDLAND, *B.* **31**, 1740). Ist im Hauptwerk fälschlich unter den Derivaten der gewöhnlichen Phenolphtaleïnsäure $[OH\langle\quad\rangle—]_2C.C_6H_4$ / O.CO aufgeführt, während es das Anhydrid der 2′,2″-Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure(2) $[\langle\quad\rangle—]_2C.C_6H_4$ (OH; O.CO) ist.

(Strukturformel: $C_6H_4.CO$ — C O — Ringe mit Bezifferung 1–8 — O)

B. Durch Kochen der Diazoverbindungen des Amino- und Isodiaminofluorans (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit Wasser (R. M., F., *B.* **32**, 2109, 2111). Durch Kochen von diazotirtem 2,7-Diaminofluoran (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit Alkohol (R. M., F., *B.* **31**, 1743). — Liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,5) 2,7-Dinitrofluoran, bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure bei 0° ein Trinitro-, in der Wärme ein Pentanitro-Fluoran (Spl. zu Bd. III, S. 737) (R. M., F., *B.* **31**, 1741).

Derivate des Fluorans [ausser dem Anilid (Hptw. Bd. II, S. 1984, Z. 16 v. o.) und dem Dibromfluoran (Hptw. Bd. II, S. 1984)] *s. Spl. zu Bd. III, S. 737.*

Dibromphenolphtaleïndimethyläther $C_{22}H_{16}O_4Br_2 = \begin{matrix}(CH_3.O.C_6H_3Br)_2C.C_6H_4.CO \\ O\end{matrix}$

B. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïndimethyläther (S. 1153 bis 1154) mit einer Lösung von Brom in Eisessig (GRANDE, *G.* **26** I, 230). Aus o-Bromanisol (S. 372) und Phtalylchlorid (S. 1048) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (G., *G.* **27** II, 67). — Schmelzp.: 160—161°. 100 Thle. Wasser lösen 16,4—17,2 Thle.

***Tetrabromphenolphtaleïn** $C_{20}H_{10}O_4Br_4 = \begin{matrix}(HO.C_6H_2Br_2)_2C.C_6H_4.CO \\ O\end{matrix}$ (*S. 1984*).

Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit conc. Salpetersäure entsteht Dibromdinitrophenolphtaleïn (S. 1155). Beim Behandeln mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat (2—3 Mol.-Gew.) entsteht neben dem Oxim (S. 1156) Dibrom-p-Oxyphenylphtalimid (S. 1056) (H. MEYER, *M.* **21**, 263).

S. 1984, Z. 28 v. u. statt: „C:Br:Br:OH = 1:3:4:5“ lies: „C:Br:OH:Br = 1:3:4:5“.

Monoäthyläther des Tetrabromphenolphtaleïns $C_{22}H_{14}O_4Br_4$. a) ***Lactoïder Monoäthyläther*** $\begin{matrix}OH.C_6H_2Br_2.C(C_6H_2Br_2.O.C_2H_5).C_6H_4.CO \\ O\end{matrix}$. *B.* Durch Verseifung des chinoïden Diäthyläthers (S. 1155) (NIETZKI, BURCKHARDT, *B.* **30**, 178). — Farblose Nadeln aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 237°. Lösung in verdünnter Kalilauge farblos.

b) ***Chinoïder Monoäthyläther*** $O:C_6H_2Br_2:C(C_6H_2Br_2.OH).C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus seinem Kaliumsalz (s. u.) durch vorsichtige Zersetzung mit Essigsäure (N., B., *B.* **30**, 177). — Krystallisirt aus Benzol in gelben, benzolhaltigen Nadeln, aus Alkohol in blutrothen Prismen. Schmelzp.: 210—215°. Färbt Wolle und Seide violettstichigblau. Wird leicht von verdünnten Säuren, schwerer von Alkalien zu Tetrabromphenolphtaleïn

verseift. — $K.C_{22}H_{13}O_4Br_4$. Durch Oxydation einer alkalischen Tetrabromphenolphtalinäthylester-Lösung (S. 1106) mittels Ferricyankalium (N., B., *B.* 30, 176). Dunkelblaue, grünschillernde Nadeln aus Alkohol. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Diäthyläther des Tetrabromphenolphtaleïns $C_{24}H_{18}O_4Br_4$. a) ***Lactoïder Diäthyläther*** $C_2H_5.O.C_6H_2Br_2.C(C_6H_2Br_2.O.C_2H_5).C_6H_4.CO$ (—O—). *B.* Durch Einwirkung von Alkali und C_2H_5Br auf Tetrabromphenolphtaleïn (S. 1154) (N., B., *B.* 30, 179). — Schmelzpunkt: 175°.

b) ***Chinoïder Diäthyläther*** $O:C_6H_2Br_2:C(C_6H_2Br_2.O.C_2H_5).C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des chinoïden Monoäthyläthers (S. 1154) durch C_2H_5J (N., B., *B.* 30, 178). — Gelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 150—151°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol und Benzol. Geht in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in den lactoïden Monoäthyläther (S. 1154) über.

Acetylderivat des lactoïden Tetrabromphenolphtaleïnmonoäthyläthers $C_{24}H_{16}O_5Br_4 = C_2H_3O_2.C_6H_2Br_2.C(C_6H_2Br_2.O.C_2H_5).C_6H_4.CO$ (—O—). Schmelzp.: 110—111° (N., B., *B.* 30, 178).

***Bromrosochinon** $C_{12}H_4O_2Br_4$ und ***Bromhydrorosochinon** $C_{12}H_6O_2Br_4$ (*S. 1984*). *Vgl. Tetrabrombiphenol und Tetrabrombiphenylchinon Spl. Bd. II, S. 602.*

***Tetrajodphenolphtaleïn** $C_{20}H_{10}O_4J_4 = (HO.C_6H_2J_2)_2C.C_6H_4.CO$ (—O—). (*S. 1984—1985*). *B.* {.... (CLASSEN, LÖB, ...}; vgl. D.R.P. 85930, 87785, 88390, 86069; *Frdl.* IV, 1090 bis 1094).

***Dinitrophenolphtaleïn** $C_{20}H_{12}O_8N_2 = C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_4$ (*S. 1985*). {*B.* .... (HALL, *P. Ch. S.* Nr. 118}; vgl. ERRERA, *G.* 26 I, 265; Clayton Anil. Co., D.R.P. 52211; *Frdl.* II, 89). — Schmelzp.: 195°. Löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe (GATTERMANN, *B.* 32, 1131).

Monomethyläther $C_{21}H_{14}O_8N_2 = [CH_3.O.C_6H_3(NO_2)][HO.C_6H_3(NO_2)]C.C_6H_4.CO$ (—O—). *B.* Entsteht neben dem Dimethyläther (s. u.) aus Dinitrophenolphtaleïnsilber, vertheilt in viel Alkohol, und CH_3J (ERRERA, BERTÈ, *G.* 26 I, 271). Man trennt die beiden Aether durch Soda, worin sich nur der Monomethyläther löst. — Gelb. Amorph. Schmelzpunkt: 90—92°.

Dimethyläther $C_{22}H_{16}O_8N_2 = [CH_3.O.C_6H_3(NO_2)]_2C<^{C_6H_4}_{O}>CO$. *B.* Siehe oben den Monomethyläther (E., B.). — Gelbe Nädelchen aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 130—132°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Benzol.

***Tetranitrophenolphtaleïn** $C_{20}H_{10}O_{12}N_4 = C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_4$ (*S. 1985*). *B.* {.... (HALL}; Clayton Anil. Co., D.R.P. 52211; *Frdl.* II, 89).

5′5″-Dibrom-3′,3″-Dinitrophenolphtaleïn $C_{20}H_{10}O_8N_2Br_2 = [OH.C_6H_2Br(NO_2)]_2C<^{C_6H_4}_{O}>CO$. *B.* Beim Eintröpfeln von 15 g Salpetersäure (D: 1,45) in eine heisse, alkoholische Lösung von 5 g Tetrabromphenolphtaleïn (S. 1154) (ERRERA, BERTÈ, *G.* 26 I, 267). — Gelbe, mikroskopische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 235—236°. Unlöslich in Ligroïn, schwer in Alkohol.

Diacetat $C_{24}H_{14}O_{10}N_2Br_2 = C_{20}H_8O_6N_2Br_2(C_2H_3O_2)_2$. Gelbes, amorphes Pulver. Schmilzt gegen 145° (E., B.). Unlöslich in Ligroïn, sehr leicht löslich in Benzol.

Diaminophenolptaleïn $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_{20}H_{12}(NH_2)_2O_4$. *B.* Durch Reduction von Dinitrophenolphtaleïn (s. o.) mit $SnCl_2$ + HCl oder alkoholischer KSH-Lösung (GATTERMANN, *B.* 32, 1131). — Hellgraues, krystallinisches Pulver aus Alkohol + Wasser. Löslich in Alkalien mit intensiv blauer, sehr unbeständiger Farbe.

Dimethyläther $C_{22}H_{20}O_4N_2 = [CH_3.O.C_6H_3(NH_2)]_2C<^{C_6H_4}_{O}>CO$. *B.* Aus Dinitrophenolphtaleïndimethyläther (s. o.) mit Sn + HCl (ERRERA, BERTÈ, *G.* 26 I, 272). — Amorph. Salpetrige Säure erzeugt Dinitrogujakolphtaleïn(?).

5′,5″-Dibrom-3′,3″-Diaminophenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4N_2Br_2 = [OH.C_6H_2Br(NH_2)]_2C<^{C_6H_4}_{O}>CO$. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Dibromdinitrophenolphtaleïns (s. o.) mit Sn + HCl (E., B., *G.* 26 I, 269). — Amorphes Pulver. Löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $C_{20}H_{14}O_4N_2Br_2 + 2HCl$. Täfelchen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

***Iminophenolphtaleïn, Phenolphtaleïnimid** $C_{20}H_{15}O_3N = \overset{(HO.C_6H_4)_2C.C_6H_4.CO}{\underset{NH\text{———}}{\cdot}}$ (*S. 1985, Z. 12 v. o.*). Zur Constitution vgl.: HERZIG, H. MEYER, *M.* **17**, 438; H. M., *M.* **20**, 361). *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtaleïn (S. 1153) (H. MEYER, *M.* **20**, 358).

Phenolphtaleïnanilid *und seinen* **Dimethyläther** *s. Hptw. Bd. II, S. 1984.*

***Phenolphtaleïnoxim** $C_{20}H_{15}O_4N$ (*S. 1985, Z. 6 v. u.*). Constitution: $OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.C(:N.OH).C_6H_4.OH$? (H. MEYER, *M.* **20**, 347). Durch Einwirkung von überschüssiger, salzsaurer Hydroxylaminlösung entsteht p-Oxyphtalanil, durch Einwirkung von Phenylhydrazin das N-Phenyl-p-Oxyphenylphtalazon (H. M.). {Bei der Reduction mit Zinkstaub + Schwefelsäure entsteht ein Körper} $C_{20}H_{15}O_3N$ (s. u.) (HERZIG, MEYER, *M.* **17**, 439).

Die im Hptw. Bd. II, S. 1986, Z. 5 v. o. mit der Formel $C_{20}H_{17}O_3N$ aufgeführte **Verbindung** *hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}O_3N$ und die Constitution* $C_6H_4<\overset{CH.C_6H_4.OH}{\underset{CO}{}}>N.C_6H_4.OH$ (H. M., *M.* **20**, 361). *B.* Aus Oxyphenylphtalid und p-Aminophenol (H. M.). — Nadeln vom Schmelzp.: 252—256°. Enthält, im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet, 1 Mol. Krystallalkohol (H., H. M., *M.* **17**, 436).

Diacetylderivat $C_{24}H_{19}O_5N = C_{20}H_{13}NO_3(C_2H_3O)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 205—208° (H., H. M., *M.* **17**, 437).

Dibenzoylderivat $C_{34}H_{23}O_5N = C_6H_4<\overset{CH(C_6H_4.O.C_7H_5O)}{\underset{CO}{}}>N.C_6H_4.O.C_7H_5O$. Schmelzp.: 242—244° (H. M.).

***Tetrabromphenolphtaleïnoxim** $C_{20}H_{11}O_4NBr_4 = C_{20}H_{10}Br_4O_3:N.OH$ (*S. 1986*). Wird in alkalischer oder neutraler, alkoholisch-wässeriger Lösung durch Hydroxylaminchlorhydrat in Dibrom-p-Oxyphenylphtalimid übergeführt (H. M., *M.* **21**, 263).

5) ***2',2''-Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure(2)*** $[C_6H_4(OH)]_2C(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrolacton, Fluoran** $C_{20}H_{12}O_3 = O<\overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_4}{}}>C<\overset{C_6H_4}{\underset{O}{}}>CO$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1983 u. Spl. Bd. II, S. 1154.*

Fluorananilid $O<\overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_4}{}}>C<\overset{C_6H_4}{\underset{N(C_6H_5)}{}}>CO$ *s. Phenolphtaleïnanhydridanilid, Hptw. Bd. II, S. 1984.*

Dibromfluoran $C_{20}H_{10}O_3Br_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1984.*

Andere Derivate des Fluorans *s. Spl. zu Bd. III, S. 737.*

3. *Kresolphtaleïnsäuren $C_{22}H_{20}O_5 = [CH_3.C_6H_3(OH)]_2C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1987*).

2) ***p-Kresolphtaleïnsäure*** (*S. 1987*). ***Anhydrolacton, p-Kresolphtaleïn** $C_{22}H_{16}O_3 = O<\overset{C_6H_3(CH_3)}{\underset{C_6H_3(CH_3)}{}}>\underset{O\text{———}}{C}.C_6H_4.CO$ (*S. 1987*). Löst sich in conc. Schwefelsäure mit starker, grüngelber Fluorescenz (R. MEYER, *Ph. Ch.* **24**, 478).

3) ***4',4''-Dimethyl-x',x''-Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure(2)*** $[HO.C_6H_3(CH_3)]_2C(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Lacton, Bisoxytolylphtalid** $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_4<\overset{C[C_6H_3(OH).CH_3]_2}{\underset{CO}{}}>O$. *B.* Die saure Lösung des Diaminoditolylphtalids (S. 1021) in verdünnter Schwefelsäure wird mit $NaNO_2$ versetzt und unter Zusatz von Kupferpulver schwach erwärmt (LIMPRICHT, *A.* **299**, 294). — Gelbgefärbt; in Natronlauge löslich, wird daraus durch Salzsäure in rothbraunen Flocken gefällt. Beim Erhitzen sich zersetzend.

3a. Säure $C_{23}H_{22}O_5 = [HO.C_6H_3(CH_3)]_2C(OH).C_6H_3(CH_3).CO_2H$.

Lacton, Homo-o-Kresolphtaleïn(?) $C_{23}H_{20}O_4 = \overset{[HO.C_6H_3(CH_3)]_2C.C_6H_3(CH_3).CO}{\underset{O}{\cdot}}$?. *B.* 50 g Di-o-kresylcarbonat werden mit 200 g Natronkalk gemischt und 1 Stunde auf 150° erhitzt (CAZENEUVE, *C. r.* **127**, 1021). — Amorphes, braunes Product. Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, in Alkalien mit weinrother Farbe, in Ammoniak mit gelber Farbe. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein amorpher Ester.

L. *Säuren $C_nH_{2n-26}O_5$ bis $C_nH_{2n-36}O_5$ (*S. 1988–1989*).

Vor I. Säuren $C_{19}H_{12}O_5$.

1) ***Naphtochinon(3,4)-Benzoylessigsäure(1)*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C[CH(CO.C_6H_5).CO_2H]}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{}>CH$.
2-Chlornaphtochinon(3,4)-Benzoylessigsäure(1)-Methylester $C_{20}H_{13}O_5Cl$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C[CH(CO.C_6H_5).CO_2.CH_3]}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{}>CCl$. *B.* Aus 3,4-Dichlornaphtochinon(1,2) und Natrium-Benzoylessigsäuremethylester in Alkohol (H. Hirsch, *B.* **33**, 2416). — Ziegelrothes, mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 173°. Alkalische Lösung olivgrün.

2) ***Naphtochinon(1,4)-Benzoylessigsäure(2)*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH}{CO.C.CH(CO.C_6H_5).CO_2H}$.
3-Chlornaphtochinon(1,4)-Benzoylessigsäure(2)-Methylester $C_{20}H_{13}O_5Cl = C_{10}H_4O_2Cl.CH(CO.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* Aus 2,3-Dichlornaphtochinon(1,4) und Natrium-Benzoylessigsäuremethylester in Alkohol (Michel, *B.* **33**, 2405). — Gelbes Krystallpulver aus viel Methylalkohol. Schmelzp.: 172—173°.

Ia. 3,4-Diphenyl-3-Benzoylbutanol(4)-on(2)-säure(I) $C_{23}H_{18}O_5 = C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5)(CO.C_6H_5).CO.CO_2H$.

Anhydrid, α-Oxo-β,γ-Diphenyl-β-Benzoylbutyrolacton $C_{23}H_{16}O_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CO}{C_6H_5}>C$ — $CH.C_6H_5$ ($OC.CO.O$). *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf α-Oxo-β,γ-Diphenylbutyrolacton bei Gegenwart von Alkali (Erlenmeyer jun., Lux, *B.* **31**, 2223). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 137°. Unlöslich in Wasser.

2. *Tribenzoylessigsäure $C_{23}H_{16}O_5$ (*S. 1989*).

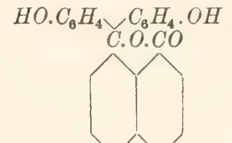
Tribenzoylacetonitril *s. S. 1099.*

2a. 3,5-Diphenyl-3-Benzoylpentanol(4)-on(2)-säure(I) $C_{24}H_{20}O_5 = C_6H_5.CH_2.CH(OH).C(C_6H_5)(CO.C_6H_5).CO.CO_2H$.

Anhydrid, α-Oxo-β-Phenyl-γ-Benzyl-β-Benzoylbutyrolacton $C_{24}H_{18}O_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CO}{C_6H_5}>C$ — $CH.CH_2.C_6H_5$ ($OC.CO.O$). *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf mit Aetznatron zu einem Brei angerührtes α-Oxo-β-Phenyl-γ-Benzylbutyrolacton (Erlenmeyer jun., Lux, *B.* **31**, 2222). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 137°.

S. 1989, Z. 17 v. o. die Formel muss lauten:

HO.C₆H₄ C₆H₄.OH → $HO.C_6H_4\diagdown\diagup C_6H_4.OH$ / $C.O.CO$



3a. α-Desylen-γ-Methyl-γ-Phenylitaconsäure $C_{26}H_{20}O_5 = (C_6H_5)(CH_3)C:C(CO_2H).C(CO_2H):C(C_6H_5).CO.C_6H_5$.

B. Aus Methylphenylitaconsäureäthylester und Benzil in Gegenwart von Natriumalkoholat (Stobbe, *B.* **30**, 96). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 227—230° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol, heissem Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Scheint durch Belichtung der ätherischen Lösung in eine stereoisomere Form überzugehen. — $K_2.C_{26}H_{18}O_5$. Sehr wenig löslich in Alkohol.

4. *Säuren $C_{28}H_{20}O_5$ (*S. 1989*).

1) ****α-Naphtolphtaleïnsäure*** $(HO.C_{10}H_6)_2C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1989*). ***Anhydrid, α-Naphtofluoran** $C_{20}H_{16}O_3$ = $O(C_{10}H_6)_2C.C_6H_4.CO$ (O) (*S. 1989, Z. 14 v. u.*). Fluorescenz: R. Meyer, *Ph. Ch.* **24**, 479.

XXVII. *Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff (*S. 1990—2040*).

A. *Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ bis $C_nH_{2n-6}O_6$ (*S. 1990*).

4. Norrangiformsäure $C_{20}H_{34}O_6 = C_{18}H_{31}(CO_2H)_3$. *B.* Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf Rangiformsäure (s. u.) (Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 279). Weisse Nadeln, mit 1 bezw. 2 Mol. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Eisessig. Schmelzp.: 119° (exsiccator-trocken). — $Ba_3(C_{20}H_{31}O_6)_2$. Unlöslich in Wasser.

Monomethylester, Rangiformsäure $C_{21}H_{36}O_6 = C_{20}H_{33}O_5(O.CH_3)$. *V.* In Cladonia rangiformis, neben Atranorin (Spl. zu Bd. II, S. 2083) (Paternò, *G.* **12**, 259). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Schmelzp.: 102°. Krystallisirt zuweilen mit $2H_2O$ in Blättchen vom Schmelzp.: 184°. Geht durch Einwirkung von HJ in Norrangiformsäure (s. o.) über (H., *J. pr.* [2] **57**, 275). — $K_2.C_{21}H_{34}O_6$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ca.C_{21}H_{34}O_6 + 1^1/_2H_2O$. Unlöslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_{21}H_{34}O_6 + 2H_2O$. Weisse Brocken. Unlöslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_{21}H_{34}O_6 + 2H_2O$. Unlöslich in Wasser. — $Cu.C_{21}H_{34}O_6 + 1^1/_2H_2O$. Grünlichblauer flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_{21}H_{34}O_6$. Niederschlag.

B. *Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$ (*S. 1990—1993*).

2. *Säuren $C_7H_6O_6$ (*S. 1991*).

1) ****2,3,4,5-Tetraoxybenzoësäure(1)*** $(HO)_4C_6H.CO_2H$ (*S. 1991*). **3,4,5-Trimethyläthersäure** $C_{10}H_{12}O_6 = (CH_3.O)_2^{3,4,5}(HO)^2C_6H(CO_2H)^1$. *B.* Aus dem Aminotrimethyläthergallussäuremethylester durch Diazotirung in salzsaurer Lösung und Aufkochen (neben dem Methylester, s. u.) (Hamburg, *M.* **19**, 606). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 191°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Gallussäure.

Methylester $C_{11}H_{14}O_6 = (CH_3.O)_3(HO)C_6H.CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Aminotrimethyläthergallussäuremethylester durch Diazotirung in salzsaurer Lösung und Aufkochen (H., *M.* **19**, 604). — Fast farblose Krystalle. Schmelzp.: 85°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in Kalilauge.

Tetramethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_6 = (CH_3.O)_4C_6H.CO_2H$. *B.* Hauptproduct bei der alkalischen Oxydation der Fraction Kp: 277—283° des Petersilienöls mittels $KMnO_4$; daneben entstehen Trimethyläthergallussäure, Myristicinsäure (S. 1111) und Apiolsäure (s. u.) (Bignami, Testoni, *G.* **30** I, 245). — Weisse Krystalle aus Petroleumäther oder CS_2. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol, siedendem Wasser und Benzol. Liefert durch CO_2-Abspaltung Tetramethylapionol (S. 628). — $Ba.C_{22}H_{26}O_{12} + 2H_2O$. Farblose Rhomboëder.

***2,5-Dimethyläther-3,4-Methylenäthersäure, Apiolsäure** $C_{10}H_{10}O_6 = CH_2{:}O_2{:}C_6H(O.CH_3)_2.CO_2H$ (*S. 1991*). *B.* Bei der Oxydation der Fraction Kp: 277—283° des Petersilienöls (B., T., *G.* **30** I, 245).

Dillölapiolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = CH_2{:}O{:}C_6H(O.CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Dillölapiolaldehyd und Dillölapionylglyoxylsäure (S. 1194) bei der Oxydation von Dillölisapiol mit $KMnO_4$ (Ciamician, Silber, *B.* **29**, 1805). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 151° bis 152°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in heissem Alkohol u. s. w. Mit Brom + Eisessig entsteht Dillöldibromapion (S. 628). Beim Schmelzen mit KOH entsteht Dillöldimethylapionolcarbonsäure, die bei der Destillation in CO_2 und Dillöldimethylapionol (S. 628) zerfällt.

4. *Säuren $C_9H_{10}O_6$ (*S. 1992*).

1) ****1-Methylcyclohexandion(3,5)-Dicarbonsäure(2,6)*** $CH_2<\begin{matrix}CO.CH(CO_2H)\\CO.CH(CO_2H)\end{matrix}>CH.CH_3$ (*S. 1992*). ***Diäthylester** $C_{13}H_{18}O_6 = C_9H_8O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 1992*). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. frisch dargestellten Natriumäthylates in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Aethylidenmalonsäureester und 1 Mol.-Gew. Acetessigester (Knoevenagel, *A.* **289**, 170). — Schmelzp.: 80°. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht m-Methyldihydroresorcin.

4a. 1-Methylcyclohexen(3)-Tricarbonsäure(1,3,5), Methyltetrahydrotrimesinsäure $C_{10}H_{12}O_6 = \frac{CH_3}{CO_2H}>C<\frac{CH_2.CH(CO_2H)}{CH_2-C(CO_2H)}\geqslant CH$. *B.* Durch Reduction von Methyldihydrotrimesinsäure (S. 1165) mittels Natriumamalgam (Wolff, Heip, *A.* **305**, 149). — Nadeln oder Wärzchen (aus heissem Wasser), manchmal 1 Mol. H_2O enthaltend. Schmilzt bei 220—222° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heissem Wasser. Reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme. Giebt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure sehr wenig Uvitinsäure und spaltet durch Wasser von 95—98° kein CO_2 ab. Beim Erhitzen auf 230—240° geht sie unter CO_2-Verlust in α-Tetrahydrouvitinsäure (Schmelzp.: 179—180°) über.

S. 1993, Z. 7 v. o. statt: „$C_{11}H_{12}O_5$“ lies: „$C_{12}H_{12}O_5$“.

C. *Säuren $C_nH_{2n-10}O_6$ (*S. 1993—2008*).

2. *Säuren $C_8H_6O_6$ (*S. 1993—2004*).

1) ****Phendiol(3,4)-Dicarbonsäure(1,2), Norhemipinsäure*** $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (*S. 1993—1999*). Salze (Salzer, *B.* **30**, 1102): $(NH_4)C_8H_5O_6$. Krystallisirt wasserfrei. Giebt zwischen 135—180° 1 Mol. H_2O unter Anhydridbildung ab. — $Ca(C_8H_5O_6)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in ca. 400 Thln. kalten Wassers. Verhält sich dem sauren Baryumsalz (s. u.) ganz ähnlich. — Das *Salz $Ca.C_8H_4O_6 + 3H_2O$ konnte Salzer nicht erhalten. — $Ba.C_8H_4O_6$. Enthält wahrscheinlich nur 1 Mol. H_2O. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_5O_6)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° bis 125° das Krystallwasser und bei 135—180° weitere 2 Mol.-Gew. H_2O unter Bildung eines gelben Anhydridsalzes.

S. 1994, Z. 6 v. o. statt: „Methyläthernorhemipinsäure“ lies: „4-Methyläthernorhemipinsäure“.

***Dimethyläthersäure, Hemipinsäure** $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (*S. 1994*). *B.* {Bei der Oxydation von Corydalin.... (Dobbie, Lauder, *Soc.* **67**, 18}; **75**, 676). Aus diazotirter 2-Aminoveratrumsäure (S 1029—1030) durch Einwirkung von Kupfercyanür und Verseifung des erhaltenen Nitrils mit verdünnter Salzsäure (Pschorr, Sumuleanu, *B.* **32**, 3411). — Schmilzt, rasch erhitzt, bei 177° (corr.). Molekulare Verbrennungswärme: 1024,6 Cal. (constanter Druck) (Leroy, *C. r.* **130**, 510). Leitfähigkeit: K = 0,110 (Kirpal, *M.* **18**, 462). *Das Citat im Hptw. Bd. II, S. 1995, Z. 24 v. u. „Ostwald, Ph. Ch. **3**, 268“ ist hier zu streichen!* Bei kurzer Einwirkung eines Gemisches gleicher Volumina Methylalkohol und H_2SO_4 auf Hemipinsäure entsteht Hemipinsäureanhydrid (S. 1160), bei längerer Einwirkung in höherer Temperatur tritt fast völlige Veresterung zum Dimethylester (s. u.) ein. Beim Erwärmen mit Methylalkohol in Gegenwart von wenig Schwefelsäure entsteht der 1-Monomethylester (Hptw. Bd. II, S. 1995), beim Erhitzen mit Methylalkohol allein auf 100° hauptsächlich der 2-Monomethylester (s. u.) (Wegscheider, *M.* **18**, 629). Hemipinsäure giebt mit nicht zu verdünnter Bleizuckerlösung einen voluminösen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst und beim Kochen als schweres Pulver wieder ausfällt (W., *M.* **3**, 363; **9**, 771).

S. 1994, Z. 26 v. u. statt: „165—166°“ lies: „160—161°“.

***Hemipinsäuremethylester, Hemipinmethylestersäure** $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2H).CO_2.CH_3$ (*S. 1995*). a) *2-Methylester (*S. 1995*). Existirt in zwei physikalisch isomeren Formen; die *bisher beschriebene (Schmelzp.: 121—122°), ist die labile Form. Die andere, durch Umkrystallisiren aus der ersten erhaltene, schmilzt bei 138° (W., *M.* **18**, 422) und entsteht auch beim Verreiben der niedrigschmelzenden Form mit Spuren der hochschmelzenden; sie ist bei Zimmertemperatur die stabilere Modification und krystallisirt aus Aether mit 1 Mol. Krystallwasser; beim Umkrystallisiren aus Wasser geht sie in die niedrigerschmelzende Form über (W., *M.* **18**, 589—597). Die Krystallformen der beiden Modificationen sind verschieden (Grosch).

S. 1995, Z. 26 v. o. hinter: „Gelbfärbung“ füge hinzu: „und milchige Trübung“.
*S. 1995, Z. 27 v. u. statt: „M. **18**, 102“ lies: „M. **3**, 366; **16**, 102.“*
S. 1995, Z. 26 v. u. statt: „135“ lies: „155“.

***Dimethylester** $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2.CH_3)_2$ (*S. 1995*). *Darst.* 4,68 g Hemipinsäure werden in das frisch bereitete Gemisch von 25 ccm Methylalkohol und 25 ccm conc. Schwefelsäure eingetragen; man erhitzt ½ Stunde am Wasserbade, lässt 5/4 Stunden stehen und giesst dann in Wasser (Wegscheider, *M.* **18**, 647).

S. 1995, Z. 18 v. u. statt: „M. 16, 80" lies: „M. 16, 90".
S. 1995, Z. 17 v. u. statt: „16" lies: „90".

***Monoäthylester, Hemipinäthylestersäure** $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2H).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1995*).

S. 1995, Z. 13 v. u. statt: „31" lies: „115".
S. 1995, Z. 11 v. u. statt: „31" lies: „115".

b) *1-Aethylester (*S. 1995, Z. 5 v. u.*). Wässeriges oder alkoholisches Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur in geringem Grade verseifend ein. Bei höherer Temperatur wird nicht Hemipinamidsäure, sondern Hemipinimid (Hptw. Bd. II, S. 1996) gebildet (W., *M.* **23**, 381).

S. 1995, Z. 3 v. u. statt: „38" lies: „112".
S. 1995, Z. 2 v. u. statt: „41" lies: „115".

***Diäthylester** $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 1996*). *Darst.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (Landau, *B.* **31**, 2090). — Schmelzp.: 72°.

S. 1996, Z. 2 v. o. statt: „529" lies: „539".

***Propylester** $C_{13}H_{16}O_6 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2H).CO_2.C_3H_7$ (*S. 1996*). a) *2-Propylester (*S. 1996*). K = 0,0144 (Wegscheider. *M.*, **23**, 327).

b) *1-Propylester (*S. 1996*). K = 0,093 (W., *M.* **23**, 327).

S. 1996, Z. 7 v. o. statt: „48" lies: „122".

***Hemipinsäureanhydrid** $C_{10}H_8O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_2<{CO \atop CO}>O$ (*S. 1996*). *B.* Bei kurzer Einwirkung eines Gemisches gleicher Volume Methylalkohol und conc. Schwefelsäure auf Hemipinsäure (W., *M.* **18**, 649). — Schmelzp.: 169° (uncorr.) (W., *M.* **3**, 351 Anm.). Giebt bei der Einwirkung von Natriummethylat in Methylalkohol oder Benzol sowohl den 1- wie den 2-Monomethylester (Hptw. Bd. II, S. 1995 u. Spl. Bd. II, S. 1159) (W., *M.* **18**, 420).

Hemipinamidsäure $C_{10}H_{11}O_5N = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO.NH_2).CO_2H$. a) 2-Amidsäure $(CH_3.O)_2^{3,4}C_6H_2(CO.NH_2)^2(CO_2H)^1$. *B.* Entsteht neben wenig 1-Amidsäure (s. u.) beim gelinden Erwärmen von 15 g Hemipinsäureanhydrid (s. o.) mit 60 ccm Ammoniak von 6% (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **14**, 271). — Nadeln mit $2H_2O$. Wird bei 80° wasserfrei. Schmilzt bei 160—162° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht Dimethylätherdioxycyanbenzoësäure (S. 1161). — Ag.Ā. Krystalle.

Methylester der Isoform $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3.O)_2C_5H_2<{CO \atop C(O.CH_3)(NH_2)}>O$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen unter Kühlung von salzsaurem Hemipin-2-Isoimid — erhalten aus der 2-Amidsäure (s. o.) + Acetylchlorid — mit absolutem Methylalkohol (van der Meulen, *R.* **15**, 336). Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung von 5,6-Dimethoxy-1-Cyanbenzoësäure(2) (S. 1161), gelöst in 10 Thln. Methylalkohol (v. d. M.). — Das Hydrochlorid $C_{11}H_{13}O_5N.HCl$ bildet Nadeln vom Schmelzp.: 141° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser. Alkoholisches Ammoniak spaltet kein NH_4Cl ab. KNO_2 erzeugt Hemipinsäure-2-Methylester (S. 1159). — $(C_{11}H_{13}O_5N.HCl)AuCl_3$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

b) 1-Amidsäure $(CH_3.O)_2^{3,4}C_6H_2(CO.NH_2)^1(CO_2H)^2$. *B.* Bei 16-stdg. Kochen von 4 g Hemipinimid (Hptw. Bd. II, S. 1996) mit 16 ccm Natronlauge von 10% (H., D.). Man entfernt aus der Lösung durch CO_2 unverändertes Imid. — Täfelchen mit $1H_2O$. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 142°. Wird schon durch heisses Wasser in Hemipinimid umgewandelt. — Ag.Ā. Schwer löslich. Nadeln.

Methylester $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO.NH_2).CO_2.CH_3$. *B.* Man behandelt die 1-Amidsäure (s. o.) mit Acetylchlorid und löst das so entstandene Isoimidchlorhydrat unter Kühlung in absolutem Methylalkohol (v. d. M., *R.* **15**, 338). Man sättigt die Lösung von 2 g 3,4-Dimethoxy-1-Cyanbenzoësäure(2) (S. 1161) in 15 g Methylalkohol mit Salzsäuregas, filtrirt und versetzt das Filtrat unter Kühlung mit Wasser (v. d. M.). — Krystalle aus Alkohol. Schmilzt bei 173—174° unter Bildung von Hemipinimid (Hptw. Bd. II, S. 1996). Fast unlöslich in trockenem Aether, sehr wenig löslich in Chloroform. Geht in kochendem Wasser in Hemipinimid über.

Aethylester $C_{12}H_{15}O_5N = C_{10}H_{10}NO_4.O.C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.) (v. d. M.). — Prismen aus Alkohol. Schmilzt bei 180—181° unter Bildung von Hemipinimid (Hptw. Bd. II, S. 1996). Sehr wenig löslich in absolutem Aether und Chloroform.

Hemipinbenzylamidsäure $C_{17}H_{17}O_5N = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2H).CO.NH.CH_2.C_6H_5$. a) 2-Amidsäure. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 10 g Hemipinsäureanhydrid (s. o.) mit 14 g Benzylamin und 70 g Wasser (v. d. M., *R.* **15**, 283). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 171—172°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Geht beim Schmelzen

in Hemipinbenzylimid (s. u.), beim Behandeln mit Acetylchlorid aber in Hemipinisobenzylimid (s. u.) über.

Methylester $C_{18}H_{19}O_5N = C_{17}H_{16}NO_5(CH_3)$. *B.* Man löst salzsaures 2-Hemipinbenzylisoimid (s. u.) unter Kühlung in Methylalkohol und fügt Aether und darauf Wasser zu (v. D. M., *R.* **15**, 340). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 96—97°.

b) 1-Amidsäure. *B.* Man erwärmt Hemipinbenzylimid (s. u.) mit Natronlauge von 5% auf dem Wasserbade und fällt dann bei 80° durch Salzsäure (v. D. M.). — Schmelzp.: 161—162°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{18}H_{19}O_5N = C_{17}H_{16}NO_5(CH_3)$. *B.* Aus salzsaurem 1-Hemipinbenzylisoimid (s. u.) und absolutem Methylalkohol (v. D. M.). — Schmelzp.: 113°.

Berberilsäure $(CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2H).CO.NH.CH_2.CH_2.C_6H_2(CO_2H){<}{}^{O}_{O}{>}CH_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 801.*

S. 1996, Z. 22 v. u. statt: „KNO_3" lies: „HNO_3".

S. 1996, Z. 9 v. u. statt: „**Hemipinisoimid**" *lies:* „**m-Hemipinimid**". Die Verbindung ist ein Derivat der Phendiol(4,5)-Dicarbonsäure(1,2) und daher im Hptw. Bd. II, S. 1999 sub Nr. 2 zu registriren.

S. 1996, Z. 2 v. u. statt: „Hemipinisoimid" lies: „m-Hemipinimid".

S. 1997, Z. 4 v. o. statt: „Hemipinsäure" lies: „m-Hemipinsäure".

Hemipinbenzylimid $C_{17}H_{15}O_4N$. a) Normalderivat $(CH_3.O)_2C_6H_2(CO)_2N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Hemipin-2-Benzylamidsäure (S. 1160) (v. D. M., *R.* **15**, 284). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 128—132°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

b) 2-Hemipinisobenzylimid $(CH_3.O)_2^{2,4}C_6H_2{<}\begin{matrix}C^2{:}N.C_7H_7\\ >O \\ CO^1\end{matrix}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 7 Minuten langem Erhitzen von Hemipin-2-Benzylamidsäure (S. 1160) mit 15 g Acetylchlorid (v. D. M.). Man fällt durch CS_2. — Nadeln. Schmelzp.: 99—100°.

c) 1-Hemipinisobenzylimid $(CH_3.O)_2^{3,4}C_6H_2{<}\begin{matrix}C^1{:}N.C_7H_7\\ >O \\ CO^2\end{matrix}$. *B.* Aus Hemipin-1-Benzylamidsäure (s. o.) und Acetylchlorid (v. D. M.). — Tafeln. Schmelzp.: 80—82°.

Hemipinsäurehalbnitrile, Dimethylätherdioxycyanbenzoësäuren $C_{10}H_9O_4N = (CH_3.O)_2C_6H_2(CN).CO_2H$. a) 5,6-Dimethoxy-1-Cyanbenzoësäure(2). *B.* Bei 5 Minuten langem Erwärmen von 1 Thl. Hemipin-2-Amidsäure (S. 1160) mit 5 Thln. Acetylchlorid auf 55° entsteht das Chlorhydrat des Hemipin-2-Isoimids; dieses löst man in Ammoniak und fällt dann mit Salzsäure (HOOGEWERFF, v. DORP, *R.* **14**, 272). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 207—208°.

b) 3,4-Dimethoxy-1-Cyanbenzoësäure(2) $C_{10}H_9O_4N + 2H_2O$. *B.* Aus Hemipin-1-Amidsäure (S. 1160) und Acetylchlorid, vgl. oben sub a (H., v. D., *R.* **14**, 274). — Nadeln. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 82°, dabei in Hemipinsäureimid (Hptw. Bd. II, S. 1996) übergehend.

S. 1997, Z. 14 v. o. statt: „3-Methyläther-6-Nitronorhemipinsäure" lies: „4-Methyläther-6-Nitronorhemipinsäure".

Imid der **4-Methyläther-6-Nitronorhemipinsäure** *s. Hptw. Bd. II, S. 1944, Z. 5 v. o.*

S. 1998, Z. 17 v. o. Die Bezeichnung: „**Azoopiansäure**" *ist zu streichen.*

S. 1998, Z. 24 u. 29 v. o. statt: „Azoopiansäure" lies: „Anhydro-Aminohemipinsäure".

S. 1998, Z. 33 v. o. statt: „Acetylazoopiansäure" lies: „Anhydro-Acetaminohemipinsäure".

S. 1998, Z. 22 v. u. statt: „Azoopiansäure" lies: „Anhydro-Aminohemipinsäure".

S. 1998, Z. 15 v. u. statt: „**Propionylazoopiansäure**" *lies:* „**Anhydro-Propionaminohemipinsäure**".

S. 1998, Z. 14 v. u. statt: „Acetylazoopiansäure" lies: „Anhydro-Acetaminohemipinsäure".

Die im Hptw. S. 1998, Z. 8 v. u. bis 1999, Z. 17 v. o. aufgeführten **Hemipinimid- und Hemipinamidsäure-Derivate** *gehören nicht hierher, sondern sind Derivate der m-Hemipinsäure, Hptw. Bd. II, S. 1999 (sub Nr. 2) und Spl. Bd. II, S. 1162.*

*Aethylimid der m-Hemipinsäure $C_{12}H_{13}O_4N = C_{10}H_8O_4{:}N.C_2H_5$ (*S. 1998, Z. 8 v. u.*). Schmelzp.: 227° (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **75**, 677).

S. 1998, Z. 8 v. u. statt: „Aethyl-m-Hemipinisoimid" lies: „Aethyl-m-Hemipinimid".

S. 1998, Z. 4 v. u. statt: „Aethylhemipinamidsäure" lies: „Aethyl-m-Hemipinamidsäure".

S. 1998, Z. 1 v. u. statt: „Aethylhemipinisoimid" lies: „Aethyl-m-Hemipinimid".

S. 1999, Z. 2, 3, 8, 13 v. o. statt: „-m-Hemipinisoimid“ lies: „-m-Hemipinimid“.
S. 1999, Z. 15 v. o. statt: „Benzylhemipinisoimid“ lies: „Benzylhemipinimid“.

2) ***Phendiol(4,5)-Dicarbonsäure(1,2), 4,5-Dioxyphtalsäure*** $(HO)_2^{4,5}C_6H_2(CO_2H)_2^{1,2}$ (*S. 1999—2000*). *Die Bildungsweise durch Oxydation von Laudanin nach Goldschmiedt, M.* ***13***, *695, bezieht sich auf die Dimethyläthersäure und ist daher hier zu streichen.*

*Dimethyläthersäure, m-Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (*S. 1999*). *B.* Durch Oxydation von Laudanin (Hptw. Bd. III, S. 912) mit alkalischer Permanganatlösung (Goldschmiedt, *M.* **13**, 695). Bei der Oxydation von Corydinsäure (Spl. zu Bd. III, S. 877) mit Permanganat (Dobbie, Marsden, *Soc.* **71**, 664). Bei der Oxydation von Corydalin (Hptw. Bd. III, S. 875) (D., Lauder, *Soc.* **75**, 677). — Schmelzp.: 189—190° (D., L.). Molekulare Verbrennungswärme: 1024,6 Cal. (bei const. Druck) (Leroy, *A. ch.* [7] **21**, 134). Leitfähigkeit K = 0,145 (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 268; vgl. Kirpal, *M.* **18**, 462). — Saures NH_4-Salz $C_{10}H_{10}O_6 + C_{10}H_9O_6.NH_4 + 3H_2O$. Sechsseitige Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 175—180° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser (D., L., *Soc.* **65**, 57; **75**, 672).

*N-Aethyl- und N-Benzyl-Derivat der m-Hemipinamidsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1998, Z. 2 v. u. und Hptw. Bd. II, S. 1999, Z. 12 v. o., sowie Berichtigungen dazu im Spl. Bd. II, S. 1161—1162.*

m-Hemipinsäureimid $C_{10}H_9O_4N$ *siehe Hemipinisoimid Hptw. Bd. II, S. 1996—1997 und Spl. Bd. II, S. 1161.*

N-Aethyl- und N-Benzyl-Derivat des m-Heminpinimids *s. Hptw. Bd. II, S. 1998, Z. 8 v. u. und Hptw. Bd. II, S. 1999, Z. 3 v. o., sowie Berichtigungeu und Zusätze dazu im Spl. Bd. II, S. 1161—1162.*

3) ***Phendiol(3,5)-Dicarbonsäure(1,2), 3,5-Dioxyphtalsäure*** $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (*S. 2000*). Die folgenden Verbindungen sind Derivate der β-Resodicarbonsäure, falls letztere 3,5-Dioxyphtalsäure ist.

3,5-Dimethoxy-o-Phtalsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 4,6-Dimethoxyphtalid (S. 1114) (Fritsch, *A.* **296**, 357). — Schmelzp.: 158°. Krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Molekül Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_8O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO)_2O$. Schmelzp.: 147° (Fr., *A.* **296**, 358).

3,5-Diäthoxyphtalsäure $C_{12}H_{14}O_6 = (C_2H_5.O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus 4,6-Diäthoxyphtalid (S. 1114) durch Oxydation (Fr., *A.* **296**, 357). — Schmelzp.: 182°.

Anhydrid $C_{12}H_{12}O_5 = (C_2H_5.O)_2C_6H_2(CO)_2O$. Schmelzp.: 130° (Fr., *A.* **296**, 358).

7) ***Phendiol 2,5)-Dicarbonsäure(1,4), p-Dioxyterephtalsäure, Hydrochinon-p-Dicarbonsäure*** $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (*S. 2001—2004*).

S. 2002, Z. 4 v. u. statt: „Diacetyltetrathylester“ lies: „Diacetyldiäthylester“.
S. 2003, Z. 7 v. o. statt: „Dibenzoyltetrathylester“ lies: „Dibenzoyldiäthylester“.

Dijodhydrochinondicarbonsäurediäthylester $C_{12}H_{12}O_6J_2 = C_6(OH)_2J_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus der entsprechenden Dibromverbindung (Hptw. Bd. II, S. 2004, Z. 3 v. o.) durch Jodkalium in (nicht absolutem) Alkohol beim Kochen (Guinchard, *B.* **32**, 1742). — Weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 167° (unter Zersetzung). Der Schmelzfluss und die Lösungen in Benzol, Chloroform und Aether sind intensiv grün; die Lösung in Alkohol ist bei niederer Temperatur farblos, färbt sich aber beim Erwärmen. Durch conc. Salpetersäure entsteht Dijodchinondicarbonsäureester (S. 1166).

8) ****α-Resodicarbonsäure*** (*S. 2004*). Constitution: $(HO)_2^{2,4}C_6H_2(CO_2H)_2^{1,3}$ oder $(HO)_2^{4,6}C_6H_2(CO_2H)_2^{1,3}$. *B.* Durch Kochen des Dioxytrimesinsäuretriäthylesters (Spl. zu Bd. II, S. 2070) mit überschüssiger Natronlauge (Errera, *B.* **32**, 2796; *G.* **31 I**, 166). Durch Erhitzen der β-Resorcylsäure mit $NaHCO_3$-Lösung auf 160° (E.). — Blättchen aus viel Wasser. Schmelzp.: 304—305°. Liefert beim Kochen mit 3%iger, alkoholischer Salzsäure ein Gemisch von Monoäthyl- und Diäthyl-Ester. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Zersetzt sich mit siedendem Wasser in das neutrale Salz und freie Säure.

Monoäthylester $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_2(OH)_2(CO_2H).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen der Säure mit der 20-fachen Menge 3%iger, alkoholischer Salzsäure, neben dem Diäthylester (s. u.) (E., *B.* **32**, 2798). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 202—203°.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_2(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Siehe oben den Monoäthylester (E., *B.* **32**, 2798; *G.* **31 I**, 169). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137°. Unlöslich in verdünnter Sodalösung.

9) ***Phendiol(3,6)-Dicarbonsäure(1,2), 3,6-Dioxyphtalsäure*** $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. Imid, p-Dioxyphtalimid $C_8H_5O_4N = (OH)_2C_6H_2(CO)_2NH$. *B.* Durch 15 bis 20 Minuten langes Erwärmen einer Lösung von 5 g wasserhaltigem Dicyanhydrochinon

(s. u.) in 20 ccm conc. Schwefelsäure (Thiele, Meisenheimer, *B.* **33**, 676; D.R.P. 117005; *C.* **1901** I, 236). — Gelbe Nadeln mit $3H_2O$ aus Wasser oder compacte, wasserfreie Krystalle aus sehr conc., wässeriger Lösung, die sich unter kaltem Wasser oder an der Luft rasch gelb färben. Schmilzt noch nicht bei 240°. In kaltem Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz schwer löslich. Die orangefarbenen Lösungen in Alkalien fluoresciren intensiv gelbgrün, die fast farblosen sauren Lösungen blaugrün. Beim Kochen mit starker Salzsäure entsteht 2,5-Dioxybenzoësäure.

Nitril, Dicyanhydrochinon $C_8H_4O_2N_2 = (HO)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Durch Zufügen vom conc. Cyankaliumlösung zu in alkoholischer Schwefelsäure gelöstem Chinon, bis die braun gewordene Flüssigkeit grün fluorescirt und alkalisch reagirt (Th., M., *B.* **33**, 675; D.R.P. 117005; *C.* **1901** I, 236). — Gelbliche Blättchen mit $2H_2O$ aus Wasser, die im Vacuum wasserfrei werden und sich bei etwa 230° schwärzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform, sonst leicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung intensiv blauviolett. Die wässerige Lösung fluorescirt schwach blau, nach Zusatz von Leitungswasser stark himmelblau, von Säuren schwach violett. Alkalien lösen leicht mit gelber Farbe und starker, grüner Fluorescenz. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht p-Dioxyphtalimid (s. o.).

3. *Säuren $C_9H_8O_6$ (*S. 2004—2006*).

3) ****2,6-Dimethylpyrondicarbonsäure(3,5)**** $O<\begin{matrix}C(CH_3):C(CO_2H)\\C(CH_3):C(CO_2H)\end{matrix}>CO$ (*S. 2004 bis 2006*). ***Diäthylester** $C_{13}H_{16}O_6 = C_9H_6O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 2005*). Liefert bei der Trockendestillation CO_2, CO, C_2H_4 (?) und Acetessigester (Oliveri-Tortorici, *G.* **30** I, 523). Durch Reduction entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{18}O_6$ (s. u.), durch Einwirkung von Semicarbazid eine Verbindung $C_{14}H_{19}O_6N_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{13}H_{18}O_6$ [Dimethyldihydropyrondicarbonsäureester (?)]. *B.* Durch Reduction des Dimethylpyrondicarbonsäureesters mittels Zink und Salzsäure oder mittels Natriumamalgam und überschüssiger Essigsäure (O.-T., *G.* **30** I, 518). — Schweres, gelbes Oel. Sehr leicht löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser, mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. Giebt mit $FeCl_3$ eine intensive rothe Färbung. Entfärbt in alkoholischer Lösung sogleich verdünnte $KMnO_4$-Lösungen. Reagirt nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid. Liefert bei der Trockendestillation im Vacuum Acetessigester, CO_2 und C_2H_4 (?).

Verbindung $C_{14}H_{19}O_6N_3 = NH_2.NH.CO.N<\begin{matrix}C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5)\\C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5)\end{matrix}>CO$?. *B.* Bei der Einwirkung von 1,2 g Semicarbazid in 3—4 ccm Wasser und 0,9 g geschmolzenem Natriumacetat auf eine Lösung von 2,7 g Dimethylpyrondicarbonsäureester in 7 ccm Alkohol (O.-T., *G.* **30** I, 524). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 270° unter Zersetzung Unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Aether, löslich in kalten concentrirten und in warmen verdünnten Säuren. Krystallisirt aus letzteren wieder unverändert aus.

Die beiden Artikel S. 2005, Z. 23—21 v. u. und Z. 20—16 v. u. betreffen eine und dieselbe Substanz.

S. 2006, Z. 20 v. o. statt: „Thiodimethylphenylpyridindicarbonsäureester" lies: „Thiodimethylphenyl-1,4-Dihydropyridindicarbonsäureester".

4) ***Orcindicarbonsäure, Dioxyphenylessig-o-Carbonsäure, 1-Methylsäure-2-Aethylsäurephendiol(4,6)*** $(HO)_2^{4,6}C_6H_2(CO_2H)^1(CH_2.CO_2H)^2$. *B.* Aus dem Triäthylester oder dem Diäthylester der Orcintricarbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2070) durch Kalischmelze (Jerdan, *Soc.* **75**, 822). — Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmelzp.: 198° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung blau, nach Wasserzusatz purpurroth. — $Ag_2.C_9H_6O_6$.

Eso-(1)-Monäthylester $C_{11}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Man kocht den Diäthylester (s. u.) 2 Minuten mit Kalilauge (J.). — Nadeln. Schmelzp.: 144° bis 146°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung schwach grün, nach Wasserzusatz schwach purpurroth.

Exo-(2²)-Monäthylester $C_{11}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2H).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man kocht die Säure mit 3%iger, alkoholischer Salzsäure (J., *Soc.* **75**, 823). — Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in Benzol. Löst sich beim Kochen mit Wasser unter Verseifung auf. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung purpurroth.

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_6 = C_9H_6O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz mittels C_2H_5J (J.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46—47°. Unlöslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung schwach purpurroth.

Nitroorcindicarbonsäure, 1-Methylsäure-2-Aethylsäure-3-Nitro-Phendiol(4,6) $C_9H_7O_8N = (HO)_2C_6H(NO_2)(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung der Nitroorcintricarbonsäureester (Spl. zu Bd. II, S. 2070) (DOOTSON, *Soc.* **77**, 1201). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 197—198° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Chloroform.

5) ***Orcindicarbonsäure, Dioxyphenylessig-p-Carbonsäure, 1-Methylsäure-4-Aethylsäurephendiol(2,6)*** $(HO)_2^{2,6}C_6H_2(CO_2H)^1(CH_2.CO_2H)^4$. **Eso-(1)-Monäthylester** $C_{11}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Orcintricarbonsäure(1,4)-Diäthylester (Spl. zu Bd. II, S. 2070) mittels wässeriger Kalilauge (JERDAN, *Soc.* **75**, 819). — Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O, das bei 100° entweicht. Schmelzp.: 190°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ purpurroth. — $Ag.C_{11}H_{11}O_6$.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_6 = C_9H_6O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht den 1-Monäthylester (s. o.) mit 3%iger alkoholischer Salzsäure (J., *Soc.* **75**, 824). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 108°. Schwer löslich in heissem Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung braun.

6) ***m-Oxyphenyltartronsäure*** $HO.C_6H_4.C(OH)(CO_2H)_2$. **p-Amino-m-Methoxyphenyltartronsäure** $C_{10}H_{11}O_6N = NH_2^{(4)}.C_6H_3(O.CH_3)^{(3)}.C^{(1)}(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus o-Anisidinalloxan (s. u.) und Alkali (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Prismen. Zersetzt sich bei 187—188°.

p-Methylamino-m-Methoxyphenyltartronsäure $C_{11}H_{13}O_6N = CH_3.NH.C_6H_3(O.CH_3).C(OH)(CO_2H)_2$. Nadeln. Zersetzt sich bei 135° (B. & S.).

p-Amino-m-Aethoxyphenyltartronsäure $C_{12}H_{15}O_6N = NH_2.C_6H_3(O.C_2H_5).C(OH)(CO_2H)_2$. Nädelchen. Zersetzt sich bei 175° (B. & S.).

Carbonylderivat des Diamids der p-Amino-m-Methoxyphenyltartronsäure, o-Anisidinalloxan $C_{11}H_{11}O_5N_3 = CO\!<\!\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}\!>\!C(OH).C_6H_3(O.CH_3).NH_2$. *B.* Aus Alloxan und o-Anisidin (B. & S., D.R.P. 112174; *C.* **1900** II, 790). — Prismen. Schmelzp.: 240° bis 242° (unter Zersetzung).

Monomethyl-o-anisidinalloxan $C_{12}H_{13}O_5N_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 233—235° (B. & S.).

o-Phenetidinalloxan $C_{12}H_{13}O_5N_3 = CO\!<\!\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}\!>\!C(OH).C_6H_3(O.C_2H_5).NH_2$. Prismen. Schmelzp.: 223—225° unter Zersetzung (B. & S.).

7) ***p-Oxyphenyltartronsäure*** $HO.C_6H_4.C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus Alloxanphenol (vgl. unten) durch Verseifen mit Alkali (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 115817; *C.* **1901** I, 72). — Nädelchen (aus ätherischer Lösung durch Benzol). Schmilzt bei 118—120° unter Gasentwickelung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze. — $K_2.C_9H_6O_6$. Kryställchen.

Carbonylderivat des Oxyphenyltartronsäurediamids $OH.C_6H_4.C(OH)\!<\!\begin{smallmatrix}CO.NH\\CO.NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$ *ist das Alloxanphenol S. 354* (B. & S., D.R.P. 115817; *C.* **1901** I, 72).

8) ***2,3,4,6-Tetraoxyphenylacrylsäure*** $(OH)_4C_6H.CH\!:\!CH.CO_2H$. **Anhydrid der 2,3,4-Trimethyläthersäure, Trimethoxycumarin** $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3.O)_3C_6H\!<\!\begin{smallmatrix}CH:CH\\O\quad CO\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2,3,4-Trimethoxycumarin-β-Carbonsäure (Spl. zu Bd. II, S. 2070) mit Eisenpulver auf 250° (BIGINELLI, *G.* **25** II, 371). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 74—75°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

9) ***2-Aethylolsäure-5-Oxybenzoësäure(1), p-Oxymandelsäure-o-Carbonsäure*** $(HO)^5C_6H_3(CO_2H)^1[CH(OH).CO_2H]^2$. **Methylätheranhydrosäure, Methoxyphtalidcarbonsäure** $C_{10}H_8O_5 = CH_3.O.C_6H_3\!<\!\begin{smallmatrix}CO\\CH.CO_2H\end{smallmatrix}\!>\!O$. *B.* Durch Verseifen von Methoxytrichlormethylphtalid (S. 1036) mit 16%iger Natronlauge bei 80° (FRITSCH, *A.* **296**, 354). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 169—170°. Unlöslich in Benzin, schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Chloroform, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird durch Erhitzen auf 180—185° in Kohlensäure und Methoxyphtalid gespalten.

Methoxyphtalidcarbonsäuremethylester $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3.O.C_6H_3\!<\!\begin{smallmatrix}CO\\CH.CO_2.CH_3\end{smallmatrix}\!>\!O$. Schmelzp.: 95° (FR., *A.* **296**, 354).

Aethoxyphtalidcarbonsäure $C_{11}H_{10}O_5 = C_2H_5.O.C_6H_3\langle{}^{CO}_{CH.CO_2H}\rangle O$. Schmelzp.: 128° (Fr., *A.* **296**, 354). — Der Methylester schmilzt bei 79—80° (Fr.).

4. u. 5. *Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ (*S. 2006—2007*).

S. 2007, Z. 11 v. o. statt: „β-Methyldimethoxyloxycumarin" lies: „β-Methyldimethoxycumarin".

6) ***p-Oxybenzylolmalonsäure*** $OH.C_6H_4.CH(OH).CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Kochen von p-Oxy-α-Cyanzimmtsäureäthylester mit Natriumäthylat (Riedel, *J. pr.* [2] **54**, 539). — Gelbe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 232°. — $Na_2.C_{10}H_8O_6$. Gelb. Sehr leicht löslich in Wasser. — Das Kaliumsalz ist roth.

7) ***6-Oxy-3-Methylphenyltartronsäure:*** $(OH)(CH_3)C_6H_3.C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus Alloxan-p-Kresol (vgl. unten) durch Verseifung (Böhringer & Söhne, D.R.P. 115817; *C.* **1901** I, 72). — Das Kaliumsalz bildet eine alkalisch reagirende, schwach gelbliche Krystallmasse.

Carbonylderivat des Diamids $CH_3.C_6H_3(OH).C(OH)\langle{}^{CO.NH}_{CO.NH}\rangle CO$ *ist die Verbindung des p-Kresols mit Alloxan* (*S. 432*) (Böhringer & Söhne, D.R.P. 115817; *C.* **1901** I, 72).

8) ***Methyldihydrotrimesinsäure*** ${}^{CH_3}_{CO_2H}\rangle C\langle{}^{CH:C(CO_2H)}_{CH_2.C(CO_2H)}\rangle CH$ bezw. ${}^{CH_3}_{CO_2H}\rangle C\langle{}^{CH:C(CO_2H)}_{CH:C(CO_2H)}\rangle CH_2$. *B.* Durch Erwärmen von Brenztraubensäure mit Natronlauge oder Barytwasser auf dem Wasserbade: $4C_3H_4O_3 = C_{10}H_{10}O_6 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (Wolff, Heip, *A.* **305**, 135). — *Darst.* Eine Lösung von 200 g NaOH in 400 g Wasser wird nach Zusatz von 100 g Brenztraubensäure 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Aus dem gut gekühlten Filtrate wird durch Salzsäure (1:1) die Säure gefällt, welche dann mit Aether gewaschen, in 3—4 Thln. Alkohol bei 50—60° gelöst und durch das gleiche Volumen Wasser gefällt wird (W., H., *A.* **305**, 135). — Weisses, sandiges Pulver oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol), welche ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° entweicht, enthalten. Zersetzt sich bei etwa 195° unter CO_2-Entwickelung und schmilzt dann bei 245—250°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger leicht in Aether, schwer in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol. Reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung. Addirt kein Brom, dagegen leicht 2 Atome Wasserstoff. Geht beim Kochen mit Wasser oder Barytwasser unter CO_2-Abspaltung in Uvitinsäure und Tetrahydrouvitinsäuren über. Dieselben Säuren entstehen neben anderen Säuren, wenn Methyldihydrotrimesinsäure auf 200—220° und schliesslich auf 260° erhitzt wird. Beim Erhitzen mit Eisenalaunlösung, besser mit conc. Schwefelsäure erfolgt der Uebergang in Uvitinsäure quantitativ. — $Ba_3(C_{10}H_7O_6)_2 + 8^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Wasser. Verliert 6 Mol. Krystallwasser bei 105°, der Rest entweicht auch bei 200° nicht vollständig.

Trimethylester $C_{13}H_{16}O_6 = C_7H_7(CO_2.CH_3)_3$. *B.* Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von Methyldihydrotrimesinsäure mit HCl in der Kälte (W., H., *A.* **305**, 138). — Blättchen (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 76° (bei 72° sinternd). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aether und Alkohol, weniger leicht in Ligroïn.

9) ***Säure*** $C_{10}H_{10}O_6$. *B.* Entsteht neben Tetronsäure und Anhydrotetronsäure bei der Reduction von Bromtetronsäure, gelöst in Soda, mit Natriumamalgam (Wolff, Schwabe, *A.* **291**, 235). — Nadeln oder Prismen aus heissem Wasser. Schmilzt bei 209° unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Aether und Ligroïn. Wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt.

6. *Säuren $C_{11}H_{12}O_6$ (*S. 2007—2008*).

2) ****2-Butylol(2¹)-on(2³)-5,6-Dioxybenzoësäure(1)*** $(HO)_2^{5,6}C_6H_2(CO_2H)^1[CH(OH).CH_2.CO.CH_3]^2$ (*S. 2008*). ***Anhydrid der Dimethyläthersäure, Meconindimethylketon** $C_{13}H_{14}O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_2\langle{}^{CH.CH_2.CO.CH_3}_{CO}\rangle O$ (*S. 2008*). Verbraucht bei der Titration unter langsamer Neutralisation 1 Aeq. Alkali. Liefert beim Kochen der alkoholischen Lösung mit K_2CO_3 ein intensiv gelbes Kaliumsalz (Fulda, *M.* **20**, 703).

7. *Säuren $C_{12}H_{14}O_6$ (*S. 2008*).

2) ***γ-Methylol-γ-Phenyl-γ-Oxybrenzweinsäure*** $C_6H_5.C(OH)(CH_2.OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Dilacton $C_{12}H_{10}O_4$ = $\frac{C_6H_5}{H_2C}$>C.CH.CH₂.CO (ringförmig: C—O—CO und H₂C—O—CO). *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf die β-Phenyl-β-Brombutyrolactonessigsäure (S. 1127) (Stobbe, *A.* **308**, 151).. — Nadeln (aus Wasser); rhombisch (Reinisch). Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Aether. Wird durch Sodalösung (2%) kaum verändert. Barytwasser und Kalilauge wirken, letztere besonders bei Gegenwart von wenig Salzsäure, unter Sprengung zunächst eines Lactonringes ein. Das beim Erwärmen mit Kalilauge gebildete Salz der Dioxydicarbonsäure spaltet spontan wieder KOH ab.

D. *Säuren $C_nH_{2n-12}O_6$ (*S. 2008—2018*).

1. *Säuren $C_8H_4O_6$ (*S. 2009*).

1) ***Chinon(2,5)-Dicarbonsäure(1,4)*** $O_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (*S. 2009*). ***Dibromchinondicarbonsäurediäthylester** $C_{12}H_{10}O_6Br_2$ = $C_8Br_2O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 2009*). *B.* Aus dem Dibromhydrochinondicarbonsäureester (Hptw. Bd. II, S. 2004, Z. 3 v. o.) durch conc. Salpetersäure in Alkohol (Guinchard, *B.* **32**, 1743). — Schmelzp.: 225—226°.

Dijodchinondicarbonsäurediäthylester $C_{12}H_{10}O_6J_2$ = $C_8J_2O_2(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Hydrochinonester (S. 1162) durch conc. Salpetersäure in Alkohol (G., *B.* **32**, 1743). — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt bei 231° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Tauscht die Jodatome leicht gegen Aminreste aus.

2) ***Chinon(2,5)-Dicarbonsäure(1,3)*** s. Formel I. **4,6-Diaminochinonimid(5,2)-Dicarbonsäure(1,3)** $C_8H_7O_5N_3$ siehe Formel II. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Erwärmen der 4,6-Diamino-1-Cyanchinonimid(5,2)-Carbonsäure(3) (s. u.) mit Kali (Nietzki, Petri, *B.* **33**, 1795). — Dikaliumsalz. Krystalle. Löslich in Wasser mit blutrother Farbe. Aus der Lösung fällt Salzsäure das Monokaliumsalz, $K.C_8H_6O_5N_3$, als ziegelrothen, krystallinischen Niederschlag. Conc. Salzsäure zerlegt die Salze unter Bildung des Anhydrids $C_8H_5O_4N_3$ (s. u.).

I. O⟨ ⟩O mit zwei CO_2H (Ring)

II. O:⟨ ⟩:NH mit NH_2, CO_2H / NH_2, CO_2H (Ring)

Inneres Anhydrid $C_8H_5O_4N_3$. *B.* Durch Einwirkung conc. Salzsäure auf das Kaliumsalz der Säure (N., P., *B.* **33**, 1796). — Rothgelbe Krystalle aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxim der 4,6-Diaminochinonimid(5,2)-Dicarbonsäure(1,3) $C_8H_8O_5N_4$ = $(HO.N:)^5C_6(NH_2)_2^{4,6}(:NH)^2(CO_2H)_2^{1,3}$. Natriumsalz $Na.C_8H_7O_5N_4$. Gelbe Blättchen. Wird von $SnCl_2$ + HCl zu Tetraaminoisophtalsäure reducirt (N., P., *B.* **33**, 1797).

4,6-Diamino-1-Cyanchinonimid(5,2)-Carbonsäure(3) $C_8H_6O_3N_4$ = O:⟨ ⟩:NH mit NH_2, CN / NH_2, CO_2H (Ring). *B.* Durch Einwirkung von Weldon-Braunstein auf die Pottaschelösung des 3-Cyan-5-Oxy-2,4,6-Triaminobenzamids (S. 1118) und Zerlegen des sich abscheidenden Kaliumsalzes mit Salzsäure (N., P., *B.* **33**, 1793). — Dunkelgelbe Nadeln. Liefert mit $SnCl_2$ + HCl 3-Cyan-5-Oxy-2,4,6-Triaminobenzoësäure. — $K.C_8H_5O_3N_4$. Kupferrothe Krystalle.

Oxim, 4,6-Diamino-1-Cyanchinonimid(2)-oxim(5)-Carbonsäure(3) $C_8H_7O_3N_5$ = $(NH_2)_2(CN)(NH:)C_6(:N.OH).CO_2H$. Kaliumsalz $K.C_8H_6O_3N_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Dunkelrothe Krystalle. Geht durch Reduction in 3-Cyan-2,4,5,6-Tetraaminobenzoësäure über (N., P., *B.* **33**, 1794).

2. *Säuren $C_9H_6O_6$ (*S. 2009—2011*).

1) ***2-Aethylonsäure-5-Oxybenzoësäure(1), Oxyphtalonsäure*** $HO.C_6H_3(CO_2H).CO.CO_2H$ (*S. 2009*). **Methyläthersäure, Methoxyphtalonsäure** $C_{10}H_8O_6$ = $CH_3.O.C_6H_3(CO_2H).CO.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der Methoxyphtalidcarbonsäure (S. 1164) (Fritsch, *A.* **296**, 359). — $Ba.C_{10}H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln.

Condensationsproduct mit m-Dimethylaminophenol (vgl. S. 394) $C_{18}H_{17}O_6N$ = $CH_3.O.C_6H_3$⟨CO, >O, $C(CO_2H)[C_6H_3(OH).NH(CH_3)_2]$⟩ ? Farblose, an der Luft violett werdende Nadeln. Schmelzp.: 180° (F., *A.* **296**, 360).

4) ****Benzoltricarbonsäure(1,2,3), v-Hemimellithsäure*** $C_6H_3(CO_2H)_3$ (*S. 2010*). *B.* Durch Oxydation von 1,2-Dimethylbenzoësäure(3) (S. 839) mit alkalischer $KMnO_4$ Lösung, neben einer in Wasser schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden Dicarbonsäure(?) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2437). Bei mässigem Erwärmen von 1 Thl. o,o'-Dicarboxyphenylglyoxylsäure (S. 1198), gelöst in Wasser, mit 0,46 Thln. $KMnO_4$ (GRÄBE, BOSSEL, *A.* **290**, 211; vgl. Bo., *B.* **26**, 1798). Das Anhydrid entsteht neben Benzaldehyddicarbonsäure und dem Dilacton $C_9H_4O_4$ (S. 1120) beim Erhitzen von o,o'-Dicarboxyphenylglyoxylsäure (S. 1198) auf 250° (G., Bo.). — *Darst.* Man versetzt die Lösung von 10 Thln. Naphtalsäureanhydrid (S. 1087) und 4 Thln. NaOH in 40—50 Thln. Wasser mit der siedenden, conc. Lösung von 48 Thln. $KMnO_4$ und erwärmt 3—4 Stunden auf 100°; die vom überschüssigen $KMnO_4$ durch Alkohol befreite, heisse, filtrirte Lösung wird mit Schwefelsäure (19,8 Thle. H_2SO_4) neutralisirt und mit der Lösung von 5 Thln. $KMnO_4$ versetzt (G., LEONHARDT, *A.* **290**, 218). Die filtrirte Lösung wird auf 250 ccm eingedampft, wobei $K.C_9H_5O_6$ auskrystallisirt. Zur Reinigung wird das Baryumsalz dargestellt. — Tafeln mit $2H_2O$ aus Wasser. Schmilzt bei 190°, dabei in Wasser und das Anhydrid (s u.) zerfallend (G., Bo.). 100 Thle. Wasser halten bei 19° 3,15 g. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in Aether. Die sauren Salze krystallisiren gut und sind schwer löslich. — $K.C_9H_5O_6 + 2H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,587 g. Löslich in ca. 10 Thln. heissem Wasser. Wird bei 100° wasserfrei, verliert bei 200° noch 1 Mol. H_2O. — $K_3.C_9H_3O_6$. Nadeln. Sehr leicht löslich. — Neutrales Calciumsalz. Kleistrige, aus haarfeinen Nadeln bestehende Masse. — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + 6H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 0,36 Thle. — Kupfersalz. Nadelbüschel. — $Ag_2.C_9H_4O_6$. Schwer löslich. — Monoanilinsalz $C_6H_3(CO_2H)_3.(NH_2.C_6H_5)$ (LIEBERMANN, *B.* **30**, 695).

2-Methylester $C_{10}H_8O_6 = C_9H_5O_6.CH_3$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von Hemimellithsäureanhydrid mit Holzgeist (GRÄBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 226). — Nadeln aus Wasser. Schmilzt bei 203—205° unter Zersetzung.

1,3-Dimethylester $C_{11}H_{10}O_6 = C_9H_4O_6(CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen der Lösung von Hemimellithsäure in 20 Thln. Holzgeist mit Salzsäuregas (G., L.). — Nadeln. Schmelzpunkt: 145°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol.

Trimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_9H_3O_6(CH_3)_3$. *B.* Aus hemimellithsaurem Silber und CH_3J (G., L.). Bei mehrtägigem Stehen der mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von 1 Thl. Hemimellithsäure oder des Monomethylesters in 20 Thln. Holzgeist (G., L.). — Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_9H_3O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus dem dreibasischen Silbersalz (Hptw. Bd. II, S. 2010) und C_2H_5J in Aether (EPHRAIM, *B.* **31**, 2084). — Krystalle. Schmelzp.: 39°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_9H_4O_5 = CO_2H.C_6H_3(CO)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Hemimellithsäure auf 196—200° (G., L., *A.* **290**, 221). — Krystallinisch. Schmelzp.: 196°. Zerfällt oberhalb 300° in CO_2 und Phtalsäureanhydrid (S. 1048). Mit Benzol und $AlCl_3$ entstehen 3-Benzoylphtalsäure(1,2) (S. 1148), 2,3- und 2,6-Dibenzoylbenzoësäure (S. 1108). Das Kaliumsalz liefert mit Benzol und $AlCl_3$ 2-Benzoylisophtalsäure(1,3) (S. 1148). Beim Erhitzen mit Resorcin entstehen Fluoresceïncarbonsäure(3)-Anhydrid und Fluoresceïncarbonsäure(6) (Spl. zu Bd. II, S. 2089). Beim Erhitzen mit m-Dimethylaminophenol (S. 394) entsteht ein in Alkalien mit violettrother Farbe lösliches Rhodamin (G., L., *A.* **290**, 238).

Imid $C_9H_5O_4N = CO_2H.C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}NH$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in auf 210° erhitztes Hemimellithsäureanhydrid (s. o.) (G., L., *A.* **290**, 228). — Nadeln. Schmelzp.: 247° (corr.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig. — $Ca.C_9H_3O_4N + 1,5H_2O$. Blättchen. — $Ag_2.C_9H_3O_4N$ (bei 100°). Niederschlag.

5) ****Benzoltricarbonsäure(1,2,4), Trimellithsäure*** $C_6H_3(CO_2H)_3$ (*S. 2010 bis 2011*). *B.* Durch Oxydation von 2,6-Dimethyl-1,4-Naphtochinon (Spl. zu Bd. III, S. 398) mit $KMnO_4$ (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2445). — Schmelzp.: 224—225°.

2-Mononitril der Trimellithsäure $NC.C_6H_3(CO_2H)_2$ s. *Cyanterephtalsäure Hptw. Bd. II, S. 1838.*

6-Bromtrimellithsäure(1,2,4) $C_9H_5O_6Br = C_6H_2Br(CO_2H)_3$. *B.* Aus dem 4^2,5-Dibromanhydroderivat der 4-Propylol(4¹)-säure-Benzoldicarbonsäure(1,3) (S. 1198), gelöst in Wasser, mit $KMnO_4$ oder Chlorkalk (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 168). Aus 4-Trichloraceto-5-Bromisophtalsäure (S. 1132) mit Alkalien (Z., F., *A.* **293**, 151). Bei der Oxydation von 2,2-Dichlor-4-Brom-3-Keto-1-Oxyhydrindendicarbonsäure(1,6) (S. 1174) mit CrO_3 (Z., F., *A.* **293**, 144). — *Darst.* Aus 1 Thl. 6,4-Chlorbrom- oder 4,6-Dibrom-7-Oxynaphtochinon(5,8)-Carbonsäure(2) (S. 1139), gelöst in 30 Thln. Wasser + Natronlauge und $KMnO_4$-Lösung von 4%, entsprechend 4 At.-Gew. Sauerstoff (Z., Fr.). — Mikroskopische Spiesse aus Salpeter-

säure (D: 1,4). Schmilzt gegen 237°, nach dem Erstarren gegen 200°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und warmem Wasser, schwer in Salzsäure und Salpetersäure, fast unlöslich in Chloroform und Benzol.

Dimethylester $C_{11}H_9O_6Br = C_9H_3BrO_6(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten unter Kühlung von Salzsäuregas in die Lösung der Säure in Holzgeist (Z., F.). Man lässt einen Tag stehen. — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 130—131°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in heissem Wasser, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Benzol.

Trimethylester $C_{12}H_{11}O_6Br = C_9H_2BrO_6(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und CH_3J (Z., F.). — Nädelchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 110°. Zerfliesslich in Chloroform; leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, heissem Holzgeist und Ligroïn.

6) ****Benzoltricarbonsäure(1,3,5), Trimesinsäure*** $C_6H_3(CO_2H)_3$ (*S. 2011*). *B.* Der Triäthylester entsteht durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Chloressigester (Spl. Bd. I, S. 168) und Ameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 141) (wobei als Zwischenproduct Formylessigester anzunehmen ist, vgl. Blaise, *C. r.* **126**, 1809) (S. Reformatsky, *Ж.* **30**, 280; *C.* **1898** II, 473). — *Darst.* Zu einer Lösung von 1 Thl. s-Uvitinsäure (S. 1068) und 0,6 g calcinirter Soda in 20 Thln. Wasser giebt man 2 g gepulvertes $KMnO_4$ in 8—10 Portionen unter Umschütteln (bei Wasserbadtemperatur); die Säure wird über das Baryumsalz gereinigt (Wolff, Heip, *A.* **305**, 153). — Löslichkeit in Wasser von 22,5° = 2,69%, von 16° = 0,38%. — Salze: Natriumsalz. Leicht lösliche, feste Masse und Nadeln. Im Exsiccator getrocknet: $C_6H_3(CO_2.Na)_3 + 5H_2O$; bei 100°: $C_6H_3(CO_2.Na)_3 + H_2O$. — Kaliumsalz. Leicht lösliche Masse; lufttrocken: $C_6H_3(CO_2K)_3 + 2H_2O$; bei 100°: $C_6H_3(CO_2K)_3 + H_2O$; bei 145°: $C_6H_3(CO_2K)_3$. — Calciumsalz. Leicht lösliche Nadeln; lufttrocken: $[C_6H_3(CO_2)_3]_2Ca_3 + 12H_2O$; bei 100° oder im Exsiccator getrocknet: $[C_6H_3(CO_2)_3]_2Ca_3 + 3H_2O$; bei 125° behält es 2 Mol., bei 185° 1 Mol. Wasser. — Baryumsalz. Schwer lösliche Nädelchen; lufttrocken: $[C_6H_3(CO_2)_3]_2Ba_3 + 10H_2O$; bei 100°: $[C_6H_3(CO_2)_3]_2Ba_3 + 2H_2O$. — Saures Baryumsalz. Lufttrocken: $*(C_9H_5O_6)_2Ba + 4H_2O$; bei 100°: $(C_9H_5O_6)_2Ba$. — Bleisalz. Unlösliche, fettige Masse; im Exsiccator getrocknet: $(C_9H_3O_6)_2Pb_3 + 5H_2O$; bei 128°: $(C_9H_3O_6)_2Pb_3 + 2H_2O$.

S. 2011, Z. 21 v. o. statt: „oberhalb 300°" lies: „bei 345—350° (v. Pechmann, A. ***264****, 295)".*

*Triäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_9H_3O_6(C_2H_5)_3$ (*S. 2011*). *B.* Bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Monochloressigester (186 g) und Ameisensäureester (96 g) (vgl. oben bei der Säure) (R., *Ж.* **30**, 280; *C.* **1898** II, 473). — Hexagonale Krystalle aus Benzol; Nadeln aus Alkohol (Tarassenko, *Ж.* **30**, 283; *Z. Kr.* **32**, 432). Schmelzp.: 133,5—134,5°. Löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser.

*Trihydrazid $C_9H_{12}O_3N_6 = C_6H_3(CO.N_2H_3)_3$ (*S. 2011) ist zu streichen (Knorr, B.* ***29****, 252).*

3. *Säuren $C_{10}H_8O_6$ (*S. 2012—2013*).

1) ****2-Propylol(2¹)-on(2²)-säure-Benzoësäure(1)*** $(CO_2H)^1C_6H_4[CH(OH).CO.CO_2H]^2$ (*S. 2012*). *Aethylester der Anhydrosäure, Phtalidoxalester $C_{12}H_{10}O_5 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CO.CO_2.C_2H_5}{CO}>O$ (*S. 2012, Z. 14 v. o.*). Bleibt beim Erhitzen auf 300° grösstentheils unverändert (W. Wislicenus, Münzesheimer, *B.* **31**, 556).

7) ***p-Carboxyphenylmalonsäure*** $(CO_2H)^1C_6H_4[CH(CO_2H)_2]^4$. 3,5-Dinitroderivat $C_{10}H_6O_{10}N_2 = CO_2H.C_6H_2(NO_2)_2.CH(CO_2H)_2$. Diäthylester $C_{14}H_{14}O_{10}N_2 = CO_2H.C_6H_2(NO_2)_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Brom-3,5-Dinitrobenzoësäure und Natriummalonsäureester (Jackson, Ittner, *Am.* **19**, 12). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 176°. Mässig löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, CS_2 und Benzol, sehr leicht in Aceton, unlöslich in kaltem Ligroïn. — $Ag(NH_4).C_{14}H_{12}O_{10}N_2$. Niederschlag.

8) ***2,4-Dioxybenzalmalonsäure*** $(HO)_2C_6H_3.CH:C(CO_2H)_2$. Anhydrosäure, Umbelliferon-α-Carbonsäure $C_{10}H_6O_5 = (OH)^4C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^1:C.CO_2H}{O^2—CO}$. *B.* Der Aethylester entsteht durch 1—2-tägiges Stehenlassen einer Mischung von Resorcinaldehyd, Malonester und Piperidin (v. Pechmann, Gräger, *B.* **34**, 386). — Krystallpulver aus verdünntem Alkohol. Wird bei 105° wasserfrei. Schmilzt bei 262° unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von Umbelliferon. Die verdünnten Lösungen in Alkohol, Eisessig, Schwefelsäure und Alkalien fluoresciren blau.

Umbelliferon-α-Carbonsäureäthylester $C_{12}H_{10}O_5 = HO.C_9H_4O_2.CO_2.C_2H_5$. Nadeln oder Blättchen aus verdünntem Alkohol, die bei 100° wasserfrei werden, bei 165° sintern

und bei 170° geschmolzen sind. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol. Riecht cumarinartig. Die verdünnten Lösungen in organischen Solventien, Schwefelsäure und Alkalien fluoresciren blau (v. P., G., *B.* **34**, 385).

9) ***3,4-Dioxybenzalmalonsäure*** $(HO)_2^{3,4}C_6H_3[CH:C(CO_2H)_2]^1$. **Methylenäthersäure, Piperonylidenmalonsäure** $C_{11}H_8O_6 = CH_2<^O_O>C_6H_3.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. Piperonal und Malonsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 60—70° (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2608). Aus Piperonal und neutralem, malonsaurem Ammoniak in warmem Alkohol (KN.). — Flocken. Schmilzt bei 190—195° unter starker Zersetzung. Geht beim Kochen mit Alkohol in Methylendioxyphenylacrylsäure über.

Diäthylester $C_{15}H_{16}O_6 = CH_2:O:C_6H_3.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Piperonal mit 2 Mol.-Gew. Malonester auf 110—120° unter Zugabe von 60 Tropfen Piperidin innerhalb 23 Stunden (KN., *B.* **31**, 2594). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 63°. Kp_{11}: 216—219°. Sehr leicht löslich in warmem Aether und Alkohol, leicht in kaltem Benzol und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Ligroïn.

10) ***o-Oxybenzoylmalonsäure*** $HO.C_6H_4.CO.CH(CO_2H)_2$. **Aethylester der Anhydrosäure, β-Oxycumarin-α-Carbonsäureäthylester** $C_{12}H_{10}O_5 = C_6H_4<^{CO.CH.CO_2.C_2H_5}_{O-CO}$.
B. Durch Wechselwirkung von Acetylsalicylsäurechlorid und Natriummalonsäureester (in Aether) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 102096; *C.* **1899** I, 1261). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93°. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht direct β-Oxycumarin (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 102097; *C.* **1899** I, 1261).

3,5-Dichlor-β-Oxycumarin-α-Carbonsäureäthylester $C_{12}H_8O_5Cl_2$ = [Strukturformel: Benzolring mit Cl, Cl; CO, CH.CO₂.C₂H₅, CO, O]
B. Durch Wechselwirkung von 3,5-Dichlorsalicylsäurechlorid und Natriummalonsäureester (in Aether) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 102096; *C.* **1899** I, 1261). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 135°. Reagirt schwach sauer. — Das **Natriumsalz** ist in kaltem Wasser schwer löslich, das NH_4-**Salz** ist etwas leichter löslich; das **Silbersalz** (unlöslich) lässt sich alkyliren (das **Aethylderivat** bildet weisse Prismen vom Schmelzp.: 148°).

11) ***2,4-Dioxyphenylmaleïnsäure*** $\begin{matrix}(HO)_2C_6H_3.C.CO_2H\\ \ddot{}\\ HC.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Umbelliferon-β-Carbonsäure (s. u.) mit Barytwasser (v. PECHMANN, GRÄGER, *B.* **34**, 384). — Goldgelbe Blättchen. Schmilzt bei 187—188° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Wasser. Die rothe Lösung in Alkalien wird schnell gelb und nimmt beim Stehen grüne Fluorescenz an. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung gelbroth.

2,4-Bisacetoxyphenylmaleïnsäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_7 = \begin{matrix}(CH_3.CO.O)_2C_6H_3.C.CO\\ \ddot{}\\ HC.CO\end{matrix}>O$.
B. Durch Lösen von 2,4-Dioxyphenylmaleïnsäure in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat (v. P., G., *B.* **34**, 384). — Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Schmelzpunkt: 121—122°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

12) ***2,4-Dioxyphenylfumarsäure*** $\begin{matrix}(HO)_2C_6H_3.C.CO_2H\\ \ddot{}\\ CO_2H.C.H\end{matrix}$. **Anhydrosäure, Umbelliferon-β-Carbonsäure** $C_{10}H_6O_5 = (OH)^4C_6H_3<^{C^1(CO_2H):CH}_{O^2 \quad\quad -CO}$. *B.* Der Aethylester entsteht durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalessigester (Spl. Bd. I, S. 372) + Resorcin (S. 564) in Alkohol (v. PECHMANN, GRÄGER, *B.* **34**, 381). — Gelbe Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$. Warzen mit $2H_2O$ aus Wasser, die bei 110° wasserfrei werden. Schmelzpunkt: 247—248°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach grünlich. Die gelben, alkalischen Lösungen nehmen beim Stehen grüne Fluorescenz an. Fast unzersetzt destillirbar. Durch Erwärmen mit Barytwasser entsteht 2,4-Dioxyphenylmaleïnsäure (s. o.). Durch Natronschmelze entsteht 2,4-Dioxybenzoësäure(1) (S. 1026). Brom in Chloroform wirkt nicht addirend, sondern kernsubstituirend.

Methylester $C_{11}H_8O_5 = HO.C_9H_4O_2.CO_2.CH_3$. Grüngelbe Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp: 178° (v. P., G., *B.* **34**, 382).

Aethylester $C_{12}H_{10}O_5 = HO.C_9H_4O_2.CO_2.C_2H_5$. Gelbe Prismen mit grünlichem Reflex aus Alkohol. Gelbe, grünstichige Nadeln aus viel Wasser. Schmelzp.: 153—154°.

Die alkoholische Lösung fluorescirt gelbgrün. Die orangegelben bezw. gelben alkalischen Lösungen fluoresciren nach einiger Zeit grün (v. P., G., *B.* **34**, 381).

Umbelliferonmethyläther-β-Carbonsäure $C_{11}H_8O_5 = CH_3O.C_9H_4O_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Methylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali (v. P., G., *B.* **34**, 382). — Gelbe Nadeln aus viel Wasser. Schmelzp.: 219°. Die fast farblose alkalische Lösung fluorescirt nach einiger Zeit grün. Das Silbersalz giebt bei der Destillation Umbelliferonmethyläther (S. 1038).

Umbelliferonmethyläther-β-Carbonsäuremethylester $C_{12}H_{10}O_5 = CH_3O.C_9H_4O_2.CO_2.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf Umbelliferon-β-Carbonsäuremethylester (S. 1169) in Gegenwart von Natriumäthylat (v. P., G., *B.* **34**, 382). — Schwefelgelbes Krystallpulver aus Holzgeist. Schmelzp.: 115°. Die alkoholische Lösung fluorescirt gelbgrün, die Aceton- oder Benzol-Lösung blau.

Acetylumbelliferon-β-Carbonsäure $C_{12}H_8O_6 = CH_3.CO.O.C_9H_4O_2.CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 5 g Umbelliferon-β-Carbonsäure (S. 1169) mit 15 g Essigsäureanhydrid + 3 g Natriumacetat (v. P., G., *B.* **34**, 383). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 193°. Zerfällt bei 250° unter Abspaltung von Essigsäure und Hinterlassung einer unschmelzbaren, unlöslichen Substanz, die von warmer Sodalösung in umbelliferon-β-carbonsaures Natrium verwandelt wird. Das Silbersalz liefert bei der Destillation Acetylumbelliferon (S. 1039).

Aethylester $C_{14}H_{12}O_6 = CH_3.CO.O.C_9H_4O_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Acetyliren von Umbelliferon-β-Carbonsäureäthylester (S. 1169) (v. P., G., *B.* **34**, 383). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 118—119°. Die Eisessiglösung fluorescirt blau.

Benzoylumbelliferon-β-Carbonsäureäthylester $C_{19}H_{14}O_6 = C_6H_5.CO.O.C_9H_4O_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Umbelliferon-β-Carbonsäureäthylester (S. 1169) in Chloroform bei Gegenwart von Pottasche (v. P., G., *B.* **34**, 383). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 118°.

p-Brombenzoylumbelliferon-β-Carbonsäuremethylester $C_{18}H_{11}O_6Br = C_6H_4Br.CO.O.C_9H_4O_2.CO_2.CH_3$. Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 98° (v. P., G.).

Benzolsulfonylumbelliferon-β-Carbonsäuremethylester $C_{17}H_{12}O_7S = C_6H_5.SO_2.O.C_9H_4O_2.CO_2.CH_3$. Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 171,5° (v. P., G., *B.* **34**, 384).

3-Bromumbelliferon-β-Carbonsäure $C_{10}H_5O_5Br = (OH)^4C_6H_2Br^3 < \begin{matrix} C^1(CO_2H):CH \\ O^2 \quad\quad\quad CO \end{matrix}$. *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) mit Alkali (v. PECHMANN, GRÄGER, *B.* **34**, 385). — Hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 260°. Die alkalische Lösung ist gelb gefärbt.

Aethylester $C_{12}H_9O_5Br = HO.C_9H_3O_2Br.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelösten Umbelliferon-β-Carbonsäureester (S. 1169) (v. P., G., *B.* **34**, 385). — Goldgelbe Nadeln aus Alkohol oder Aceton. Schmelzp.: 203°. Die Eisessiglösung fluorescirt. Die rothbraune, alkalische Lösung wird schnell gelb.

13) ***1-Methylbenzoltricarbonsäure(2,3,6)*** $CH_3.C_6H_2(CO_2H)_3$. *B.* Aus Phtaliddicarbonsäure (S. 1196) beim Schmelzen mit Kali (DOEBNER, *A.* **311**, 142). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmilzt bei etwa 315°, sublimirt bei weiterem Erhitzen. Wird weder durch Chromsäure noch durch $KMnO_4$ angegriffen. Beim Destilliren mit Kalk entsteht wahrscheinlich Toluol. — $Ba_3(C_{10}H_5O_6)_2$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_3.C_{10}H_5O_6$. Niederschlag.

4. *Säuren $C_{11}H_{10}O_6$ (*S. 2013—2014*).

1) ****2-Methylsäure-3-Phenylbutandisäure, Phenylcarboxylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ (*S. 2013*).

S. 2013, Z. 25 v. u. statt: „$C_{17}H_{22}O_6(C_2H_5)_3$" *lies:* „$C_{17}H_{22}O_6$".

Diäthylester des 4-Mononitrils, Cyanobenzylmalonsäurediäthylester $C_{15}H_{17}O_4N = C_6H_5.CH(CN).CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von 11 g 33 %iger Salzsäure + 50 g Wasser zu der mit 6,5 g KCN, gelöst in 100 g Wasser, versetzten Lösung von 24,5 g Benzalmalonsäurediäthylester (S. 1075) in 250 ccm Alkohol (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 342). Man versetzt nach einigen Tagen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und lässt 24 Stunden stehen. — Nadeln. Schmelzp.: 48,5°. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Verseifen mit 1 Mol.-Gew. Barythydrat (+ verdünntem (Alkohol) in Alkohol, CO_2 und Phenylcyanpropionsäure (S. 1068).

2) ****3-Phenylpentanon(2)-ol(4)-disäure*** $CO_2H.CO.CH(C_6H_5).CH(OH).CO_2H$ (*S. 2013*). ***Anhydrid, Ketophenylparaconsäure** $C_{11}H_8O_5 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CH.CO_2H \\ | \quad\quad > O \\ CO.CO \end{matrix}$ (*S. 2013*). ***Aethylester** $C_{13}H_{12}O_5 = C_{11}H_7O_5.C_2H_5$ (*S. 2013*). — **Eisensalze.** Der Ester

giebt mit Ferrichlorid in Aether ein rothes Oel, das bei wochenlangem Stehen unter Aether krystallinisch (Schmelzp.: 146—147°) wird; durch Digeriren mit Salzsäure, Entfernen des HCl über Natronkalk im Vacuum und Zugeben von Aether erhält man aus dem Oel ein rothes, krystallinisches Pulver der Formel $FeCl_2.C_{13}H_{11}O_5$, daraus durch Wasser die Verbindung $Fe(OH)(C_{13}H_{11}O_5)_2$ (orangefarbene Nadeln aus Methylalkohol, Schmelzp.: 202° unter Zersetzung) (MORRELL, CROFTS, *Soc.* **73**, 347).

6) ***4-Propylsäure-Benzoldicarbonsäure(1,3), o,p-Dicarboxy-β-phenyl-Propionsäure*** $C_6H_3(CO_2H)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydroderivat der 5-Brom-4-Propylol(4¹)-säure-Benzoldicarbonsäure(1,3) (S. 1197), gelöst in Wasser, durch Reduction mit Natriumamalgam von 4% (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 171). — Körner aus Eisessig. Schmilzt bei 265—266° zu einem braunen Oel. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Salpetersäure (D: 1,4), sehr wenig in Aether, Benzol und Chloroform.

7) ***2-Benzyl-2-Methylsäure-Propandisäure, Benzyl-Methantricarbonsäure*** $C_6H_5.CH_2.C(CO_2H)_3$. **Aethylester des Dinitrils,** **α,α-Dicyan-β-Phenylpropionsäureäthylester** $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.C(CN)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* 4 g Natrium-Benzylmalonitril (S. 1069) werden zur ätherischen Lösung von 2,48 g Chlorkohlensäureester (Spl. Bd. I, S. 167) gegeben (HESSLER, *Am.* **22**, 193). — Prismen aus Aether und Ligroïn. Schmelzp.: 44—45°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, löslich in Aether.

Trinitril, Benzylcyanoform $C_{11}H_7N_3 = C_6H_5.CH_2.C(CN)_3$. *B.* Aus Cyanoform-Silber (Spl. Bd. I, S. 819) und Benzyljodid (S. 37) bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 649). — Gelbliche Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 138°. Sublimirt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien. Giebt mit heissem Wasser Benzylmalonitril (S. 1069).

8) ***p-Oxybenzaläpfelsäure*** $HO.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CH(OH).CO_2H$. **Methyläthersäure, Anisaläpfelsäure** $C_{12}H_{12}O_6 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CH(OH).CO_2H$. *B.* Aus α-p-Methoxybenzallävulinsäure (S. 1079) durch Einwirkung von Jod und Natronlauge (THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 186). — Weisse Nadeln (aus wenig Methylalkohol + überschüssigem, heissem Toluol), die sich bei 177° zersetzen (von 165° ab sintern). Sehr leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Essigester, sehr wenig in Benzol, löslich in Wasser.

5. *Säuren $C_{12}H_{12}O_6$ (*S. 2014—2015*).

1) ****1-Phenyl-2,2-Dimethylsäure-Butansäure(4)*** $C_6H_5.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 2014—2015*).

S. 2015, Z. 16 v. o. ist zu streichen.

Diäthylester des Mononitrils, Cyanbenzylbernsteinsäurediäthylester $C_6H_5.CH_2.C(CN)(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1854.*

2) ****2-Methylsäure-3-Phenylpentandisäure, β-Phenyl-α-Carboxylglutarsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2H)_2$ (*S. 2015*). ***Triäthylester** $C_{18}H_{24}O_6 = C_2H_5.O_2C.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 2015*). *B.* Aus Malonsäureester und Zimmtsäureester (S. 850) durch Natriumäthylat in der Wärme (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1014). — Kp_{14}: 216°.

Triamid $C_{12}H_{15}O_3N_3 = NH_2.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO.NH_2)_2$. *B.* Bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den Triäthylester (s. o.) nach längerer Zeit (4—5 Wochen) (R., *Soc.* **75**, 247). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 230° (unter Gasentwickelung). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Aethylester des Phenylcarboxylglutarsäureimids $C_{14}H_{15}O_4N =$
$C_6H_5.CH<{CH_2 \atop CH(CO_2.C_2H_5).CO}{CO \atop }>NH$. *B.* Durch Einwirkung von Zimmtsäureamid (S. 851) auf Natriummalonester in siedendem Alkohol und Zerlegen des entstandenen Natriumsalzes mit CO_2 (VORLÄNDER, HERMANN, *C.* **1899** I, 730). — Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 119°. Löslich in Alkalien, Sodalösung und überschüssiger Salzsäure. Siedende Salzsäure spaltet zu β-Phenylglutarsäure (S. 1071).

Aethylester des Phenylcarboxylglutarsäureanils, β-Phenylglutaranil-α-carbonsäureester $C_{20}H_{19}O_4N = C_6H_5.CH<{CH_2 \atop CH(CO_2.C_2H_5).CO}{CO \atop }>N.C_6H_5$. *B.* Aus Zimmtsäureanilid (S. 851) und Natriummalonester in siedendem Alkohol neben anderen Producten (V., H., *C.* **1899** I, 730). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 166°. Unlöslich in Ammoniak und Soda. Bei der Verseifung mit kalter Kalilauge entsteht die Anildicarbonsäure, die unter CO_2-Abspaltung in Phenylglutaranilsäure (S. 1071) übergeht.

S. 2015, Z. 25 v. o. statt: „$CH:CH(CO_2H)_2$“ lies: „$CH.CH(CO_2H)_2$“.

7) ***α-Methyl-α'-Phenyl-α-Carboxylbernsteinsäure*** $CO_2H.CH(C_6H_5).C(CH_3)(CO_2H)_2$. **Diäthylester des α-Mononitrils** $C_2H_5.CO_2.CH(C_6H_5).C(CH_3)(CN)(CO_2.C_2H_5)$ *siehe s-Methylphenylcyanbernsteinsäurediäthylester, Hptw. Bd. II, S. 1855.*

8) ***1-Phenyl-2-Methyl-2-Methylsäure-Butanol(1)-on(3)-säure(4)*** $C_6H_5.CH(OH).C(CH_3)(CO_2H).CO.CO_2H$. **Aethylester der Anhydrosäure, Methylphenylketoparaconsäureäthylester** $C_{14}H_{14}O_5 = \begin{matrix} C_2H_5.O_2C.C(CH_3).CO \\ C_6H_5.CH.O.CO \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein kaltes Gemisch äquimolekularer Mengen von Methyloxalessigester (Spl. Bd. I, S. 373—374) und Benzaldehyd (W. WISLICENUS, KIESEWETTER, *B.* **31**, 196). — Nicht destillirbares Oel. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Propionylameisensäure (Hptw. Bd. I, S. 590—591), Benzaldehyd, CO_2 und Alkohol.

9) ***2-Phenyl-3-Methylsäure-Pentandisäure, α-Phenyltricarballylsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus der 2-Phenylcyclopentanon(4)-Carbonsäure(1) (S. 987) durch Salpetersäure (D: 1,2) (STOBBE, R. FISCHER, *A.* **315**, 245). — Monokline Nädelchen aus Aceton und Benzol. Schmelzp.: 199°.

10) ***2-Phenacylbutanol(2)-disäure, Phenacyläpfelsäure*** $C_6H_5.CO.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (vgl. RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 805). *B.* Bei 4-stdg. Kochen von Benzoylaconitsäureester (S. 1200) mit alkoholischem Kali (R., WOLF, *Soc.* **69**, 1385). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 172° unter Zersetzung. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_6$. Niederschlag.

6. *Säuren $C_{13}H_{14}O_6$ (*S. 2016*).

2) ***3-Methylsäure-4-Phenylhexandisäure, β-Phenylbutan-α,γ,δ-Tricarbonsäure*** $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht aus Zimmtsäureester (S. 850) und Bernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 283) durch Natriumäthylat in Form von Estersäuren (STOBBE, R. FISCHER, *A.* **315**, 232). Aus 5-Phenylcyclopentanon(3)-Dicarbonsäuredimethylester (S. 1138) durch NaOH (ST., R. F.). β-Phenylbutan-γ-Cyan-α,γ,δ-Tricarbonsäureester (Mononitril-Triäthylester der 4-Phenyl-3,3-Dimethylsäure-Hexandisäure, s. Spl. zu Bd. II, S. 2076) wird erst mit alkoholischem Kali, dann mit conc. Salzsäure verseift (THORPE, UDALL, *Soc.* **75**, 907). — Die aus β-Phenylbutan-γ-Cyan-α,γ,δ-Tricarbonsäureester erhaltene Säure erwies sich als ein Gemisch (Krystallpulver aus Aceton und Benzol. Schmelzp.: 130—137° unter Zersetzung) von cis- und trans-Säure und enthält ½ Mol.-Gew. Benzol. Aus siedendem Wasser krystallisirt die

trans-Säure, Prismen — Schmelzp.: 195° (TH., U.); 199—200° (ST., R. F.) —, welche ½ Mol. H_2O enthalten (TH., U.). Die wasserfreie Säure (aus Aether) krystallisirt nicht. — $Ca_3(C_{13}H_{11}O_6)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (ST., R. F.). — $Ba_3(C_{13}H_{11}O_6)_2 + 5H_2O$ (ST., R. F.).

Die cis-Säure wird aus der Mutterlauge als Baryumsalz, das in heissem Wasser weniger löslich ist als in kaltem, isolirt. — Prismen ohne Krystallwasser aus Wasser. Schmelzp.: 178—180°. — $Ag_3.C_{13}H_{11}O_6$ (TH., U.).

Trimethylester $C_{16}H_{20}O_6 = C_{10}H_{11}(CO_2.CH_3)_3$. *B.* Aus der trans-Säure und Alkohol durch conc. Schwefelsäure (STOBBE, FISCHER, *A.* **315**, 236). — Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 54—55°. Durch Einwirkung von Natriummethylat entsteht 5-Phenylcyclopentanon(3)-Dicarbonsäuredimethylester (S. 1138).

Anhydrosäure $C_{13}H_{12}O_5 = \begin{matrix} CH_2-CH.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H \\ CO.O.CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der cis- oder trans-Säure mit Acetylchlorid (6 Stunden) (TH., U., *Soc.* **75**, 907). — Nadeln aus Aceton-Petroleumäther. Schmelzp.: 134—135°. Löst sich in siedendem Wasser unter Rückbildung der cis-Säure.

3) ***2-Methyl-2-Methylsäure-3-Phenyl-Pentandisäure, β-Phenylbutan-α,γ,γ-Tricarbonsäure*** $(CO_2H)_2C(CH_3).CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus den beiden α-Methyl-α-Cyan-β-Phenylglutarsäuren (s. u.) durch Kalilauge (CARTER, LAWRENCE, *P. Ch. S.* Nr. 227). — Krystalle (aus Chloroform + Aceton). Schmelzp.: 148° (unter Zersetzung).

γ-Mononitrile, α-Methyl-α-Cyan-β-Phenylglutarsäure $C_{13}H_{13}O_4N = CO_2H.C(CH_3)(CN).CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *B.* Man lässt Zimmtsäureäthylester (S. 850) auf Natrium-Cyanessigester (Hptw. Bd. I, S. 1218) in Alkohol einwirken und fügt dann allmählich CH_3J hinzu. Es entstehen die Diäthylester zweier stereoisomerer Säuren in fast gleicher Menge; aus den Estern erhält man die beiden Säuren durch Verseifung mit alkoholischem Kali (C., L., *P. Ch. S.* Nr. 227). — Beide Säuren geben mit Salzsäure das α-Methyl-β-Phenylglutarimid (S. 1072), bei längerem Kochen mit Kalilauge die β-Phenylbutan-α,γ,γ-Tricarbonsäure (s. o.).

$$\begin{array}{l} CO_2H.C(CH_3)\text{——}CO \\ \quad CH(C_6H_5)\ \ NH \\ \quad CH_2\ \text{——}\ CO \end{array}$$

a) α-Säure ? Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 161° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Acetylchlorid die Methylphenyl-N-Acetylglutarimidcarbonsäure (s. u.). — Der Diäthylester bildet Prismen vom Schmelzp.: 89°.

Acetylderivat, **α-Methyl-β-Phenyl-N-Acetylglutarimid-α-Carbonsäure**

$$C_{15}H_{15}O_5N = \begin{array}{l} CO_2H.C(CH_3)\text{——}CO \\ \quad CH(C_6H_5)\ \ N.CO.CH_3 \\ \quad CH_2\ \text{——}\ CO \end{array}$$

B. Aus der α-Form der α-Methyl-α-Cyan-β-Phenylglutarsäure (s. o.) und Acetylchlorid (C., L., *P. Ch. S.* Nr. 227). — Schmelzp.: 110°. Besitzt saure Eigenschaften. Wird von Wasser leicht zersetzt.

$$\begin{array}{l} CN.C(CH_3).CO_2H \\ \quad CH(C_6H_5) \\ \quad CH_2.CO_2H \end{array}$$

b) β-Säure ? Schmelzp.: 194°. Weniger löslich in Wasser. Giebt mit Acetylchlorid das Methyl-α-Cyan-β-Phenylglutarsäureanhydrid (s. u.). — Der Diäthylester ist ein Oel vom Kp_{100}: 260°.

Anhydrid des Mononitrils, **α-Methyl-α-Cyan-β-Phenylglutarsäureanhydrid**

$$C_{13}H_{11}O_3N = \begin{array}{l} CN.C(CH_3)\text{——}CO \\ \quad CH(C_6H_5)\ \ O \\ \quad CH_2\ \text{——}\ CO \end{array}$$

B. Aus der β-Form der α-Methyl-α-Cyan-β-Phenylglutarsäure (s. o.) und Acetylchlorid (C., L., *P. Ch. S.* Nr. 227). — Schmelzp.: 146°. Neutral. Sehr beständig gegen Wasser.

4) ***Phenylbutantricarbonsäure*** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CH(CO_2H).C_2H.CO_2H$ oder $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung grösserer Mengen Cyankalium auf Cinnamylidenmalonester (S. 1083) und Verseifung des entstandenen Dinitrils (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 263) — Farbloses Pulver (aus Wasser). Schmilzt unter Anhydridbildung unscharf bei 180—185°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heissem Wasser, schwer in Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform und CS_2. — Baryumsalz. Amorpher, weisser Niederschlag, getrocknet sehr hygroskopisch.

Trimethylester $C_{16}H_{20}O_6 = C_6H_5.C_4H_6(CO_2.CH_3)_3$. Prismen (aus Petroleumäther oder verdünntem Methylalkohol). Schmelzp.: 46°. Kp_{718}: 328—336° (TH., M., *A.* **306**, 265).

Anhydrid $C_{13}H_{12}O_5 = C_6H_5.C_4H_6(CO_2H){<}{CO \atop CO}{>}O$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen der Säure im Oelbade auf 190° (TH., M., *A.* **306**, 265). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 112°.

8. *Säuren $C_{18}H_{24}O_6$ (*S. 2016*).

2) ***Tetrahydrodicampherylsäure*** $C_{14}H_{18}(CH.OH)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduction von Dicampherylsäure (S. 1179) in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam (PERKIN jun., *Soc.* **75**, 184). — Vierseitige Tafeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 297—298° (unter Gasentwickelung). Schwer löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Essigsäure und siedendem Wasser. — $Ag_2.C_{18}H_{22}O_6$. Farblose Krystalle.

9. *Cholansäure (*S. 2016—2018*) $C_{24}H_{36}O_7$.

(Die Molekulargewichtsbestimmung wurde kryoskopisch in Phenollösung ausgeführt.) 100 ccm Wasser lösen bei 23°: 0,0043 g, bei 97°: 0,0930 g, 100 ccm Alkohol bei 23°: 4,624 g. [α] = +113° in ca. 0,3%iger alkoholischer Lösung (BULNHEIM, *H.* **25**, 311).

***Triäthylester** $C_{30}H_{48}O_7 = C_{24}H_{33}O_7(C_2H_5)_3$ (*S. 2017*). Giebt mit Phenylhydrazin eine krystallinische Verbindung von 4,20% Stickstoffgehalt (B., *H.* **25**, 314).

E. *Säuren $C_nH_{2n-14}O_6$ (*S. 2018—2020*).

Vor 1. 4,5-Dioxy-1,3-Diketohydrindencarbonsäure (2) $C_{10}H_6O_6 = (HO)_2C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}CH.CO_2H$.

4,5-Dimethoxy-1,3-Diketohydrindencarbonsäureäthylester $C_{14}H_{14}O_6 = (CH_3O)_2C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium und Essigester auf Hemi-

pinsäurediäthylester (S. 1160) (LANDAU, *B.* **31**, 2091, 2544). — Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 58° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Wasser und in heissem Ligroïn. Zerfällt leicht in Dimethoxydiketohydrinden, CO_2 und Alkohol. — $Na.C_{14}H_{13}O_6$. Gelbe, mikroskopische Krystalle aus Alkohol. Verändert sich bei 250° noch nicht. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

1. *Säuren $C_{11}H_8O_6$ (*S. 2018*).

2) ***2-Benzoylbutanon(3)-disäure*** $CO_2H.CH(CO.C_6H_5).CO.CO_2H$. **Imid des Nitrilesters**, Cyanimidobenzoylpropionsäureester $C_{13}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5.O_2C.CH(CO.C_6H_5).C(:NH).CN$. Monokline Säulen (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 88).

3) ***3-Keto-1-Oxyhydrindendicarbonsäure(1,6):*** 2,2-Dichlor-4-Bromderivat $C_{11}H_5O_6Cl_2Br + 3H_2O$ $= CO_2H.C_6H_2Br<^{C(OH)(CO_2H)}_{CO}>CCl_2 + 3H_2O$. *B.*

$$CO_2H\text{-}C_6H_3<^{C(OH)(CO_2H)}_{CO}>CH_2$$

Man löst 6,6-Dichlor-4-Brom-5,7,8-Triketotetrahydronaphtalincarbonsäure(2) (S. 1140) in verdünnter Soda oder Natriumacetatlösung und säuert sofort mit conc. Salzsäure an (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 142). — Tafeln aus verdünnter Salzsäure. Krystallisirt aus Salpetersäure (D: 1,4) mit 1 Mol. H_2O; Schmelzp.: 160° unter Aufschäumen. Verkohlt wasserfrei bei 215° unter Aufschäumen. Spaltet rasch beim Kochen mit Wasser Salzsäure ab. Ebenso wirken Alkalien. CrO_3 erzeugt 7-Brom-2,2-Dichlorindandion(1,3)-Carbonsäure(5) (S. 1081) und dann 6-Bromtrimellithsäure (S. 1167).

Dimethylester $C_{13}H_9O_6Cl_2Br = C_{11}H_3Cl_2BrO_6(CH_3)_2$. Krystalle aus Benzol. Schmelzpunkt: 168—169° (Z., F.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Löslich in Natronlauge unter Rothfärbung.

2. *Säuren $C_{12}H_{10}O_6$ (*S. 2018—2019*).

1) ****2-Methylsäure-3-Phenyl-Penten(3)-disäure*** $CO_2H.CH:C(C_6H_5).CH(CO_2H)_2$ (*S. 2018*). *Triäthylester $C_{18}H_{22}O_6 = C_2H_5.CO_2.CH:C(C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 2018*). *B.* Aus Phenylpropiolsäureester und Malonsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 73, 1015). — Gelbes Oel. Kp_{11}: 215—220° (unter Zersetzung). D^{27}_{27}: 1,1232.

2a. Säuren $C_{13}H_{12}O_6$.

1) ***2-Benzyl-2-Methylsäure-Penten(3)-disäure, Benzylisoaconitsäure*** $(CO_2H)_2C(CH_2.C_6H_5).CH:CH.CO_2H$. Triäthylester $C_{19}H_{24}O_6 = C_{13}H_9O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Aus dem Isoaconitsäureester (Spl. Bd. I, S. 415) durch Benzylchlorid und Natrium (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] 58, 406, 428). — Dickflüssiges Oel. Kp_{23}: 237—239°. Liefert, mit Baryt verseift, ziemlich glatt Benzylglutaconsäure.

2) ***Mesitylendiglyoxylsäure*** $C_6H(CH_3)_3(CO.CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von Diacetomesitylen mit $KMnO_4$ (BREED, *Bryn Mawr College Monographs* I, Nr. 1). — Krystallisirt aus Wasser mit $2H_2O$ in Nadeln, welche das Krystallwasser bei 40° abzugeben beginnen und bei 100° vollkommen geschmolzen sind. Sehr leicht löslich in heissem Wasser. Wird leicht verestert. K = 6,23 für v = 16, 3,50 für v = 256. — Saures Kaliumsalz. $K.C_{13}H_{11}O_6$. Fällt aus der mässig conc., alkalischen Lösung der Säure beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure (charakteristisch). Prismen. Schwer löslich in heissem Wasser. — $Ba.C_{13}H_{10}O_6$.

Dimethylester $C_{15}H_{16}O_6 = C_{13}H_{10}O_6(CH_3)_2$. Oktaëder (aus Aether). Schmelzp.: 103,5—104° (B.).

4. *Benzylidenbisacetessigsäure $C_{15}H_{16}O_6 = C_6H_5.CH[CH(CO_2H).CO.CH_3]_2$ (*S. 2019 bis 2020*).

*Diäthylester $C_{19}H_{24}O_6 = C_{15}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 2019—2020*). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzylidenbispiperidin und 2 Mol.-Gew. Acetessigester (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 747). Aus 2 Mol.-Gew. Acetessigester, $^{19}/_{20}$ Mol.-Gew. Benzaldehyd und $^{1}/_{20}$ Mol.-Gew. Benzylidenbispiperidin (K.). Aus Benzaldehyd und β-Piperidocrotonsäureester (K.). Aus Benzaldehyd, Acetessigester und β-Piperidocrotonsäureester (K.). Aus Benzalacetessigester und β-Piperidocrotonsäureester (K.). Durch Einwirkung geringer Mengen Diäthylamin auf Benzalacetessigester in alkoholischer Lösung (K., FABER, *B.* **31**, 2773).

Bei der Darstellung des Benzylidenbisacetessigesters sowohl durch Condensation von 2 Mol.-Gew. Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, als auch durch Anlagerung von Acetessigester an Benzylidenacetessigester, sowie durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzalanilinacetessigester (vgl. SCHIFF, *B.* **32**, 333) entsteht nicht nur ein Ester, sondern deren drei, welche als Doppelketo-Formen aufzufassen sind und als β_1, β_2, β_3 bezeichnet werden; in der Hauptmenge bildet sich der β_1-Benzylidenbisacetessigester, daneben erhält man in untergeordneter Menge den β_2-Ester und in ganz geringer Menge den β_3-Ester (RABE, *A.* **313**, 166). Die drei β-Ester sind durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol von einander zu trennen (R., *A.* **313**, 166). Sie geben mit alkoholischer $FeCl_3$-Lösung direkt keine Färbung; alle drei gehen durch Wasserentziehung in das gleiche cyclische Hexenonderivat, den 1-Methyl-5-phenylcyclohexen(1)-on(3)-Dicarbonsäure(4,6)-Diäthylester (S. 1142), bezw. ein Gemisch Isomerer desselben über.

Die drei β-Ester lassen sich weder durch Erhitzen noch durch Einwirkung von Acetanhydrid oder Natriumäthylat (in alkoholischer Lösung) in einander überführen. Ihre Stabilitätsgrenzen fallen mit der Schmelztemperatur zusammen. Im Schmelzflusse und in Lösungen liefern sie allelotrope Gemische, und zwar entspricht jedem Doppelketoester ein bestimmter Ketoenolester. Diese Ketoenolester (als α-Ester bezeichnet) lassen sich aus den Doppelketoestern durch die Natriumsalze hindurch erhalten; sie geben mit alkoholischem Eisenchlorid rothviolette Färbungen, sind aber im flüssigen oder gelösten Zustande nicht haltbar, sondern erleiden Ketisirung.

I. Doppelketoester (β-Ester) $C_6H_5.CH[CH(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3]_2$. β_1-Benzylidenbisacetessigester. (*Der im Hptw. aufgeführte Ester*). Nadeln. Schmelzp.: 149—150° (schwache Gasentwickelung). 1 g Ester löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 83 g absolutem Alkohol, 257,5 g absolutem Aether, 134 g wasserhaltigem Aether und 3,8 g Chloroform. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 0° in ein Gemisch von Diäthylester-α- und -β-Monoimid (s. u.) umgewandelt (RABE, *B.* **33**, 3803). Geht durch Kochen mit 70%iger Kalilauge in Bis-1-Methyl-3-phenylcyclohexenon(5) über (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 425).

β_2-Benzylidenbisacetessigester. Rhomben (aus Alkohol). Schmelzp.: 154° (Gasentwickelung). 1 g Ester löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 120 g absolutem Alkohol, 129 g absolutem und 65 g mit Wasser gesättigtem Aether.

β_3-Benzylidenbisacetessigester. Seine Bildung bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzalanilinacetessigester ist nicht ganz sicher, jedenfalls entsteht er immer nur in sehr geringer Menge. — Prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmilzt bei 90—93°, wasserfrei bei 107—108°.

II. Ketoenolester (α-Ester) $C_2H_5.CO_2.C[:C(OH).CH_3].CH(C_6H_5).CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. α_1-Benzylidenbisacetessigester. *B.* Aus seinem Natriumsalze durch überschüssige, alkoholische Schwefelsäure (RABE, *A.* **313**, 178). — Prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das beim Lösen in Chloroform, Benzol oder Ligroïn abgegeben wird. Schmelzp.: 68—70°. Der wasserfreie Ester schmilzt bei 60°, er geht gleich dem wasserhaltigen in geschmolzenem Zustande ziemlich schnell in den β_1-Ester (s. o.) über und zeigt daher doppelten Schmelzpunkt. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. — $Na.C_{19}H_{23}O_6 + C_2H_5.OH$. *B.* Aus β_1-Benzylidenbisacetessigester in alkoholischer Lösung und Natriumäthylat (R., *A.* **313**, 176). Weisse Blättchen. Schmelzp.: 132—135° (Zersetzung). Wird durch Wasser unter Abscheidung des β_1-Esters zerlegt.

α_2-Benzylidenbisacetessigester. *B.* Man lässt die durch Einwirkung von conc. Natriumäthylatlösung auf eine absolut-alkoholische Lösung des β_2-Esters (s. o.) entstehende Natriumsalzlösung in überschüssige, alkoholische Schwefelsäure fliessen und fällt mit Eiswasser (R., *A.* **313**, 186). — Farbloses, zähflüssiges Oel, das allmählich unter Rückbildung von β_2-Ester erstarrt. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroïn. — $Na.C_{19}H_{23}O_6$. *B.* Durch Einwirkung eines oder zweier Mol.-Gew. Natriumäthylat auf β_2-Benzylidenbisacetessigester in absolut-ätherischer Lösung (R., *A.* **313**, 187). Orange gefärbte, hygroskopische Krystallblättchen. Schmelzpunkt: 90—100° (Zersetzung). Wird durch Wasser unter Abscheidung von β_2-Ester theilweise zerlegt.

α_3-Benzylidenbisacetessigester. *B.* Durch Eintragen einer absolut-alkoholischen, mit 1 At.-Gew. Natrium, in Alkohol gelöst, versetzten Lösung des wasserfreien β_3-Benzylidenbisacetessigesters (s. o.) in gekühlte, überschüssige, alkoholische Schwefelsäure und sofortiges Fällen mit Eiswasser (R., *A.* **313**, 190). — Schmelzp.: 65—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Lagert sich in geschmolzenem Zustande sehr langsam in β_3-Ester um; quantitativ erfolgt die Rückbildung von β_3-Ester in alkoholischer Lösung.

Monoimide der Diäthylester $C_{19}H_{25}O_5N = C_6H_5.CH{<}{C(CO_2.C_2H_5):C(CH_3).NH_2 \atop CH(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3}$

und $C_6H_5.CH<^{CH(CO_2.C_2H_5).C(CH_3):NH}_{CH(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3}$ (?). *B.* Aus β_1-Benzylidenbisacetessigester (S. 1175) und alkoholischem Ammoniak bei 0° (RABE, *B.* **33**, 3805). — α-Form. Wollige Nädelchen aus Aether + Petroleumäther. Schmilzt bei 58° unter Umlagerung in die β-Form. — β-Form. Derbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 98°. — Hydrat $C_{19}H_{25}O_5N + H_2O$. *B.* Durch Zufügen von Wasser zur alkoholischen Lösung des α- oder β-Esters. Nadeln. Schmilzt bei ca. 72° nach vorhergehendem Sintern. Geht durch Trocknen über Schwefelsäure in den α-Ester über (R., *B.* **33**, 3806).

Diimid des Dinitrils (Benzylidenbisaminocrotonsäurenitril, Benzylidenbisiminobuttersäurenitril) $C_{15}H_{16}N_4 = C_6H_5.CH<^{CH(CN).C(CH_3):NH}_{CH(CN).C(CH_3):NH}$ oder $C_6H_5.CH[C(CN):C(CH_3).NH_2]_2$. *B.* Entsteht beim Verreiben von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol-Gew. Diacetonitril (Spl. Bd. I, S. 802) und etwas Alkohol und Stehen in der Kälte (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 125). — Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 190° (bei schnellem Erhitzen). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, schwer in Benzol und Aether. Spaltet beim Kochen mit conc. Salzsäure oder Schwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid Ammoniak ab und liefert 1,4-Dihydro-4-Phenyl-2,6-Dimethyl-3,5-Dicyanpyridin.

Bisoximanhydrid, Benzylidenbismethylisoxazolon $C_{15}H_{14}O_4N_2$ =

N.O.CO C_6H_5 OC.O.N
$CH_3.C$ CH—CH—HC—$C.CH_3$.

B. Beim Kochen von Benzylidenmethylisoxazolon mit verdünnter Natronlauge (SCHIFF, BETTI, *B.* **30**, 1338). — Gelbliche Krystalle aus kaltem Weingeist + Wasser. Schmelzp.: 145°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Aether und Benzol.

p-Chlorbenzylidenbisacetessigsäureäthylester $C_{19}H_{23}O_6Cl = C_6H_4Cl.CH[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* p-Chlorbenzaldehyd (1 Mol.-Gew.) (Hptw. Bd. III, S. 13) und Acetessigester (2 Mol.-Gew.) werden unter Zusatz von wenig Alkohol mittels Diäthylamins (Spl. Bd. I, S. 602) condensirt (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 253). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. Geht bei der Einwirkung trockener Salzsäure in 1-Methyl-5-p-Chlorphenylcyclohexenon(3)-Dicarbonsäure(4,6)-Diäthylester (S. 1142) über. Durch Verseifen mit 10%iger Kalilauge entsteht 1-Methyl-3-p-Chlorphenylcyclohexen(6)-on(5) (Spl. zu Bd. III, S. 173). Reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung des Oxims eines Cyclohexenonderivates.

o-Nitrobenzylidenbisacetessigsäureäthylester $C_{19}H_{23}O_8N = NO_2.C_6H_4.CH[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 14) und Acetessigester mittels Aethylamins (Spl. Bd. I, S. 600) oder Piperidins (Hptw. Bd. IV, S. 3) (KN., *A.* **303**, 231). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 163—164°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

m-Nitrobenzylidenbisacetessigsäureäthylester $C_{19}H_{23}O_8N = NO_2.C_6H_4.CH[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* 2 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. m-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 15) werden unter Zusatz von Alkohol mit Piperidin condensirt (KN., *A.* 303, 232). — Krystallblättchen. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heissem Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn. Wird durch Erhitzen mit ca. 40%iger Schwefelsäure in 1-Methyl-3-m-Nitrophenylcyclohexen(6)-on(5) (Spl. zu Bd. III, S. 173) übergeführt, beim Digeriren mit 5%iger Natronlauge zu β-m-Nitrophenylglutarsäure (S. 1071) gespalten.

Diimid des Dinitrils $C_{15}H_{15}O_2N_5 = (NO_2)^3C_6H_4.CH^1[C(CN):C(CH_3).NH_2]_2$ oder $(NO_2)^3C_6H_4.CH^1[CH(CN).C(CH_3):NH]_2$. *B.* Entsteht beim Verrühren von m-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 15) mit Diacetonitril (Spl. Bd. I, S. 802) in alkoholischer Suspension (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 133). — Citronengelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 118—120° bei schnellem Erhitzen.

m-Nitrobenzylidenbisacetessigesteroxim $C_{19}H_{24}O_8N_2 = C_{19}H_{23}NO_7:NOH$. Krystallschüppchen aus Alkohol. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, und Eisessig, schwer löslich in Aether und Ligroïn (KN., *A.* **303**, 233).

p-Nitrobenzylidenbisacetessigsäureäthylester $C_{19}H_{23}O_8N = NO_2.C_6H_4.CH[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 15) und Acetessigester mittels Piperidins unter Zusatz von Alkohol (KN., *A.* **303**, 236). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171°. Leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn. Geht beim Verseifen mit 20%iger Schwefelsäure in 1-Methyl-3-p-Nitrophenylcyclohexen(6)-on(5)-Carbonsäure(4)-Aethylester (S. 991), beim Verseifen mit 40%iger Schwefelsäure dagegen in 1-Methyl-3-p-Nitrophenylcyclohexen(6)-on(5) (Spl. zu Bd. III, S. 173) über. Durch Alkalien tritt Säurespaltung ein unter Bildung von β-p-Nitrophenylglutarsäure (S. 1071).

Monoxim $C_{19}H_{24}O_8N_2 = C_{19}H_{23}NO_7:NOH$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 208° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn (Kn.).

5. Cuminalbisacetessigsäure, p-Isopropylbenzylidenbisacetessigsäure $C_{18}H_{22}O_6 = C_3H_7.C_6H_4.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{22}H_{30}O_6 = C_3H_7.C_6H_4.CH[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* 1 Mol.-Gew. Cuminol (frisch destillirt) (Hptw. Bd. III, S. 54) wird mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester durch wenig Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) condensirt (Knoevenagel, *A.* **303**, 240). Durch Einwirkung geringer Mengen Diäthylamin auf alkoholische Cuminalacetessigester-Lösungen (S. 987) (Kn., Faber, *B.* **31**, 2774). — Nadeln (aus Chloroform). Schmelzp.: 137°. Löslich in heissem Ligroïn und Aether, leicht löslich in Chloroform. Wird durch HCl in alkoholischer Lösung in 1-Methyl-5-Cumylcyclohexenon(3)-Dicarbonsäure(4,6)-Diäthylester (S. 1143) übergeführt und beim Kochen mit 10—12%iger Kalilauge zum 1-Methyl-3-Cumylcyclohexen(6)-on(5) (Spl. zu Bd. III, S. 173) verseift. Hydroxylamin liefert das Oxim eines Cyclohexenonderivates.

F. *Säuren $C_nH_{2n-16}O_6$ (*S. 2020—2021*).

Vor 1. Indandion(1,3)-Dicarbonsäure(2,4), 1,3-Diketohydrindendicarbonsäure(2,4) $C_{11}H_6O_6$ =

(Strukturformel: Benzolring mit CO, CO → CH.CO_2H; CO_2H am Ring)

2-Monoäthylester $C_{13}H_{10}O_6 = CO_2H.C_6H_3<^{CO}_{CO}>CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht, neben der Mononatriumverbindung des Diäthylesters (s. u.), bei der Einwirkung von Natrium und Essigester auf Hemimellithsäuretriäthylester (S. 1167) (Ephraim, *B.* **31**, 2086). — Oel. Zersetzt sich alsbald unter Bildung von Anhydrobisdiketohydrinden-o,o′-Dicarbonsäure (S. 1213). — $Na_2.C_{13}H_8O_6$. Gelbliches, krystallinisches Pulver. Löslich in Alkohol.

Diäthylester $C_{15}H_{14}O_6 = C_{11}H_4O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Siehe oben den 2-Monoäthylester (E., *B.* **31**, 2085). — Hellgelbe Nädelchen mit 1 Mol.-Gew. H_2O aus Wasser. Bei der Verseifung entsteht Indandion(1,3)-Carbonsäure(4) (vgl. S. 1081) bezw. deren Aethylester, die sich leicht zu Anhydrobisdiketohydrinden-o,o′-Dicarbonsäure (S. 1213) condensiren. — $Na.C_{15}H_{13}O_6 + H_2O$. Gelbe, mikroskopische Kryställchen, die bei 125° wasserfrei werden.

1a. Säuren $C_{13}H_{10}O_6$.

1) ***Phen-1,5-Diketoheptamethylendicarbonsäure(2,4)*** $C_6H_4<^{CO.CH(CO_2H)}_{CO.CH(CO_2H)}>CH_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{18}O_6 = C_{13}H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von Phtalsäurediäthylester (S. 1047) mit Glutarsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 292) und Natrium in Gegenwart von etwas Alkohol auf 120—130°, neben einem in Soda mit rothgelber Farbe löslichen Oel (Dieckmann, *B.* **32**, 2230). — Nadeln oder prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 86—87°. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Ligroïn, unlöslich in Soda, in verdünnter Natronlauge mit rothgelber Farbe löslich. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung intensiv blau. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure langsam in Phen-1,5-Diketoheptamethylen (Spl. zu Bd. III, S. 278) über.

2) ***2-Phenylcyclopentandion(4,5)-Dicarbonsäure(1,3)*** $C_6H_5.CH<^{CH(CO_2H).CO}_{CH(CO_2H).CO}$.

Diäthylester $C_{17}H_{18}O_6 = C_{13}H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Phenylglutarsäureester (vgl. S. 1071) und Oxalester mittels Natriumäthylat (Dieckmann, *B.* **32**, 1932). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 160—161°.

2. *Säuren $C_{14}H_{12}O_6$ (*S. 2020—2021*).

1) **2-Phenylcyclohexandion(4,6)-Dicarbonsäure(1,3)*** $CH_2<^{CO.CH(CO_2H)}_{CO.CH(CO_2H)}>CH.C_6H_5$ (*S. 2020*). ***Diäthylester** $C_{18}H_{20}O_6 = C_{14}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 2020*). *B.* Aus Benzalacetessigester (S. 985) und acylirten Malonestern bei Gegenwart von Kaliumalkoholat (Knoevenagel, Faber, *B.* **31**, 2770).

2) ****3,4,4′,7-Tetraoxydiphenylmethancarbonsäure(2)***: HO⟨ ⟩CH(OH)⟨ ⟩OH (CO_2H, OH) (*S. 2020—2021*). *Lacton der 3,4-Dimethyl-

äthersäure, p-Oxyphenylmeconin $C_{16}H_{14}O_5$ (*S. 2020*). Constitution: $(CH_3.O)_2$ $C_6H_2\langle{}^{CO}_{CH.C_6H_4(OH)^{4'}}\rangle O$ (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* **31**, 2792).

4) ***2,4,2',4'-Tetraoxydiphenylmethancarbonsäure(7)***: HO⟨ ⟩CH(CO_2H)⟨ ⟩OH (OH, OH).
B. Siehe unten das Lacton (Hewitt, Pope, *Soc.* **69**, 1266; **71**, 1084). Aus dem Lacton erhält man das Baryum- und Zink-Salz durch Kochen mit $BaCO_3$ bezw. $ZnCO_3$ + Wasser. — $Ba(C_{14}H_{11}O_6)_2$. Säuren scheiden erst beim Erwärmen das Lacton aus. — $Zn.\bar{A}_2$.

Lacton $C_{14}H_{10}O_5$ = HO⟨ ⟩—CH—⟨ ⟩OH (OH CO—O).
B. Durch Condensation von Chloralhydrat mit Resorcin (H., P., *Soc.* **71**, 1084). — Nadeln. Verliert bei 200° nicht an Gewicht. Die Lösung in Alkalien ist purpurfarben, wird aber beim Erwärmen orange. Aus der frisch bereiteten Lösung in Alkalien fällen Säuren das Lacton. Löst sich in conc. Schwefelsäure beim Erwärmen mit blauer Farbe. Die Lösung in absolutem Alkohol giebt auf Zusatz von Natriumäthylat einen Niederschlag der Formel $C_{14}H_7O_5Na_3$.

Triacetylderivat des Lactons $C_{20}H_{16}O_8 = C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)_3$. *B.* Durch mässiges, 1-stdg. Kochen von 1 Thl. Lacton (s. o.) mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler (H., P., *Soc.* **71**, 1087). — Rechtwinkelige Tafeln. Schmelzp.: 160,5°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Tribenzoylderivat des Lactons $C_{35}H_{22}O_8 = C_{14}H_7O_5(C_7H_5O)_3$. *B.* Durch Erhitzen des Lactons (s. o.) mit der 5-fachen Menge Benzoylchlorid auf 120° oder durch Schütteln der Lösung des Lactons in Pyridin oder in Natronlauge mit Benzoylchlorid (H., P., *Soc.* **71**, 1088). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 165°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit Indigofarbe, die beim Erwärmen rein blau wird.

5) ***4',5,6,7-Tetraoxydiphenylmethancarbonsäure(2):*** (OH OH) ⟨ ⟩CH(OH)⟨ ⟩OH (CO_2H).
Lacton der Trimethyläthersäure, p-Methoxyphenylpseudomeconin $C_{17}H_{16}O_5$ = $(CH_3.O)_2C_6H_2\langle{}^{CH.C_6H_4(O.CH_3)}_{CO}\rangle O$. *B.* Durch Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge auf 4',5,6-Trimethoxybenzophenoncarbonsäure(2) (S. 1181) (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* **31**, 2797). — Nadeln. Schmelzp.: 111—113°. Leicht löslich.

6) ***Acetylbenzoylmesaconsäure*** $(CH_3.CO)(C_6H_5.CO)CH.C(CO_2H):CH.CO_2H$. Diäthylester $C_{18}H_{20}O_6 = C_{14}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen der alkoholischen Lösungen von Natriumbenzoylaceton und Chlorfumarsäureester (Ruhemann, Browning, *Soc.* **73**, 730). — Zähes, gelbes Oel. Kp_{10}: 233—235°. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ weinrothe Färbung.

3. *Säuren $C_{15}H_{14}O_6$ (*S. 2021*).

1) ****2-Methyl-4,3',4',7-Tetraoxydiphenylmethancarbonsäure(2')***: OH⟨ ⟩CH(OH)⟨ ⟩OH (OH CO_2H, CH_3).
(*S. 2021*). *Lacton der 3',4'-Dimethyläthersäure, m-Kresylmeconin $C_{17}H_{16}O_5$ (*S. 2021*). Constitution: $(CH_3.O)_2C_6H_2\langle{}^{CO}_{CH.C_6H_3(CH_3)^2(OH)^4}\rangle O$ (Bistrzycki, Yssel de Schepper, *B.* **31**, 2792).

2) ***1-Methyl-3-o-Oxyphenylcyclohexen(6)-on(5)-Dicarbonsäure(2,4)*** HO. $C_6H_4.CH\langle{}^{CH(CO_2H).CO}_{CH(CO_2H).\ddot{C}.CH_3}\rangle CH$. Diäthylester der Methyläthersäure $C_{20}H_{24}O_6 = CH_3.O.C_6H_4.C_6H_4O(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in mit absolutem Alkohol angerührten Methyläthersalicylidenbisacetessigester (S. 1199) (Knoevenagel, *A.* **303**, 252). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°.

Oxim $C_{20}H_{25}O_6N = CH_3.O.C_6H_4.C_6H_4(CH_3)(:N.OH)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Methyläthersalicylidenbisacetessigester (S. 1199) und Hydroxylamin in alkoholisch-wässeriger Lösung (Kn., *A.* **303**, 251). — Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Xylol.

3) ***1-Methyl-3-p-Oxyphenylcyclohexen(6)-on(5)-Dicarbonsäure(2,4)*** HO. $C_6H_4.CH<\begin{matrix}CH(CO_2H).CO\\CH(CO_2H).C.CH_3\end{matrix}>CH$. Diäthylester der Methyläthersäure $C_{20}H_{24}O_6 = CH_3.O.C_{15}H_{11}O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in mit absolutem Alkohol angerührten Anisylidenbisacetessigester (S. 1199) (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 248). — Nadeln. Schmelzp.: 103°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

3a. 2,2'-Dimethyl-4,6,4',6'-Tetraoxydiphenylmethancarbonsäure(7) $C_{16}H_{16}O_6$ = HO$\langle$(CH$_3$, HO)$\rangle$–CH(CO$_2$H)–$\langle$(CH$_3$, OH)$\rangle$OH. *B.* Durch Condensation von 2 Thln. Chloralhydrat mit 3 Thln. Orcin in Gegenwart von 2 Thln. $KHSO_4$ und 12 Thln. Wasser bei 100° (HEWITT, DIXON, *Soc.* **73**, 397; vgl. MICHAEL, RYDER, *Am.* **9**, 135). — Durch Wasser aus Aceton in mikroskopischen Prismen. Schmelzp.: 252—263°. Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, löslich in Alkohol, CS_2, Benzol und Aceton, unlöslich in Petroleumäther.

Lacton $C_{16}H_{14}O_5 = (OH)(CH_3)C_6H_2.CH.C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ (O ... CO). *B.* Aus der Säure durch Erhitzen im Leuchtgasstrome auf 160° (H., D., *Soc.* **73**, 400). — Fast farblos. Schmelzp.: 263° (corr.).

Triacetylderivat des Lactons $C_{22}H_{20}O_8 = C_{16}H_{11}O_5(CH_3.CO)_3$. Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 189° (corr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Kohlenwasserstoffen, löslich in CS_2, Eisessig, Essigester und Benzoësäureester (H., D., *Soc.* **73**, 401).

Dibenzoat der Säure $C_{30}H_{24}O_8 = C_{16}H_{14}O_6(C_7H_5O)_2$. *B.* Aus dem Tribenzoat des Lactons (s. u.) durch Stehen unter Alkohol und Fällen aus der Lösung mit Wasser (H., D., *Soc.* **73**, 401). — Schmelzp.: 204° (corr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig.

Tribenzoat des Lactons $C_{37}H_{26}O_8 = C_{16}H_{11}O_5(CO.C_6H_5)_3$. Krystallinisches Pulver aus Essigester + Alkohol. Ohne bestimmten Schmelzpunkt. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Petroleumäther, löslich in Eisessig und Benzol (H., D., *Soc.* **73**, 401).

4. * Säuren $C_{17}H_{18}O_6$ (*S. 2021*).

1) ****Cinnamylidenbisacetessigsäure*** $C_6H_5.CH:CH.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$ (*S. 2021*). ***Diäthylester** $C_{21}H_{26}O_6 = C_{17}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 2021, Z. 12 v. o.*). *B.* Aus Cinnamylidenacetessigester (S. 991) und Acetessigester in Gegenwart von Piperidin (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 735).

Diimid des Dinitrils (Cinnamylidenbisaminocrotonsäurenitril bezw. Cinnamylidenbisiminobuttersäurenitril) $C_{17}H_{18}N_4 = C_6H_5.CH:CH.CH[C(CN):C(CH_3)NH_2]_2$ oder $C_6H_5.CH:CH.CH[CH(CN).C(CH_3):NH]_2$. *B.* Aus Zimmtaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 58) und Diacetonitril (Spl. Bd. I, S. 802) in alkoholischer Lösung (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 136). — Prismen aus Alkohol, die schon bei 70—72° verwittern und daher vielleicht Krystallalkohol enthalten. Schmilzt unscharf bei 155—160°. Schwer löslich in Benzol, Petroleumäther und kaltem Alkohol.

5. Dicampherylsäure $C_{18}H_{20}O_6$. *B.* Durch Oxydation von Sulfocamphylsäure (Spl. Bd. I, S. 462) mit $KMnO_4$ unterhalb 2° (PERKIN jun., *Soc.* **75**, 179). — Citronengelbe Prismen mit $1 H_2O$ aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 254°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr wenig in Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen auf 120—130° entweicht das Krystallwasser. Zweibasische Ketonsäure. Beim Schmelzen mit KOH entsteht hauptsächlich Isobuttersäure (Spl. Bd. I, S. 152) und daneben eine zweibasische Säure $C_9H_{10}O_4$ (S. 1037). Durch Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung entsteht Tetrahydrodicampherylsäure (S. 1173), durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure bei 35° 1,2-Dimethylphenol(6)-Carbonsäure(4) (S. 930). — Das Bleisalz ist schwer löslich. — $Ag_2.C_{18}H_{18}O_6 + H_2O$. Verliert beim Trocknen bei 120—130° das H_2O.

Dimethylester $C_{20}H_{24}O_6 = C_{18}H_{18}O_6(CH_3)_2$. *B.* Aus Silbersalz + CH_3J oder aus der Säure durch $CH_3.OH + H_2SO_4$ (P.). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 226—227°.

Dioxim der Dicampherylsäure $C_{18}H_{22}O_6N_2 = C_{18}H_{20}O_4(:N.OH)_2$. *B.* Man löst 2 g Säure in 6 g verdünntem Kali, mischt mit $NH_3O.HCl$ und säuert nach 12 Stunden an (P., *Soc.* **75**, 182, 183). — Krystallinische Krusten, welche bei 250°, ohne vollkommen zu schmelzen, Zersetzung erleiden. Fast unlöslich in Aether und den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in conc. Salzsäure und Kalilauge. — Acetat $C_{18}H_{22}O_6N_2.C_2H_4O_2$. *B.* Aus der Lösung des Dioxims in Essigsäureanhydrid. Mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt: 184°. Durch verdünnte Kalilauge wird das Oxim regenerirt.

G. *Säuren $C_nH_{2n-18}O_6$ (*S. 2021—2024*).

I. *Graphitsäure (*S. 2021*). *Darst.* Man trägt 25 g aufgeblähten Graphit in eine auf Zimmertemperatur abgekühlte Mischung von 1 L. roher, conc. Schwefelsäure und $^1/_2$ L. conc. Salpetersäure (D: 1,4) ein und fügt allmählich unter Umrühren ca 450 g $KClO_3$ hinzu; sobald das Product von $KMnO_4$ rein gelb gefärbt wird, giesst man in Wasser, wäscht aus und behandelt den grünen Rückstand in der Wärme mit einer Lösung von 7 g $KMnO_4$ in 120 ccm verdünnter Schwefelsäure; ist die Masse gelb geworden, so wäscht man mit verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit Alkohol und Aether aus (STAUDENMAIER, *B.* **31**, 1481; vgl. auch *B.* **32**, 1394). — Die Graphitsäure ist wahrscheinlich ein Chinonderivat; weder ihr noch ihren Salzen oder Derivaten kann einstweilen eine bestimmte Formel gegeben werden. Die Säure ist auch nicht krystallisirt, die vermeintlichen *Krystalle der Graphitsäure sind nur optisch einheitliche Pseudomorphosen nach den Spaltungsblättchen des Graphits (vgl. WEINSCHENK, *Z. Kr.* **28**, 296). Beim Erwärmen der Säure mit Schwefelsäure entwickelt sich bei ca. 160° CO_2 und es entstehen graphitähnliche Pyrographitsäuren, welche durch Salpetersäure oder Chlorsäure angreifbar sind und durch diese Oxydationsmittel in gelbe oder grüne Pseudographitsäuren übergehen; letztere liefern mit $SnCl_2$ schwarze Reductionsproducte (ST., *B.* **32**, 2824). Durch energische Oxydation der Graphitsäure entsteht Mellithsäure (Hptw. Bd. II, S. 2104).

Ia. Säuren $C_{13}H_8O_6$.

1) ***α-Naphtochinonmalonsäure, Naphtochinon(1,4)-Malonsäure(2)*** $C_6H_4<{CO.CH \atop CO.\ddot{C}.CH(CO_2H)_2}$. **3-Chlornaphtochinon(1,4)-Malonsäure(2)-Diäthylester** $C_{17}H_{15}O_6Cl = C_6H_4<{CO.CCl \atop CO.\ddot{C}.CH(CO_2.C_2H_5)_2}$. *B.* Aus 2,3-Dichlor-α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 372) und Natrium-Malonester (LIEBERMANN, *B.* **32**, 264). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 82—83° (L.). Alkalilösung blau.

3-Chlornaphtochinon(1,4)-Cyanessigsäure(2)-Aethylester $C_{15}H_{10}O_4NCl = C_6H_4<{CO.CCl \atop CO.\ddot{C}.CH(CN).CO_2.C_2H_5}$. *B.* Aus 2,3-Dichlor-α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 372) und Natrium-Cyanessigester (Hptw. Bd. I, S. 1218), neben α-Naphtochinonbiscyanessigester (Spl. zu Bd. II, S. 2100) (L., *B.* **32**, 917). — Gelbliche Krystalle. Schmelzpunkt: 118°. Lösung in alkoholischer Kalilauge blau.

3-Bromnaphtochinon(1,4)-Malonsäure(2)-Diäthylester $C_{17}H_{15}O_6Br = C_6H_4<{CO.CBr \atop CO.\ddot{C}.CH(CO_2.C_2H_5)_2}$. *B.* Aus 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 373) oder 2-Brom-3-Aethoxy-α-Naphtochinon (Spl. zu Bd. III, S. 384) und Natrium-Malonester in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **32**, 262). — Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 102°. Durch Einwirkung von kaltem Alkali entsteht 3-Oxynaphtochinon(1,4)-Essigsäure(2) (S. 1141) (L., *B.* **33**, 572).

Anhydrid des 3-Aethylaminonaphtochinon(1,4)-Malonsäure(2)-Monoäthylesters, N-Aethyl-Naphtindolinonchinoncarbonsäureäthylester $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_4<{CO.C.N(C_2H_5) \atop CO.\ddot{C}.CH(CO_2.C_2H_5)}>CO$ oder $C_6H_4<{CO.C.N(C_2H_5)— \atop CO.\ddot{C}.C(CO_2.C_2H_5)}>C.OH$. *B.* Aus 3-Bromnaphtochinonmalonester (s. o.) und Aethylamin (Spl. Bd. I, S. 600) in Alkohol, neben Bromnaphtochinonessigsäureäthylamid (S. 1088) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 919). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 195° unter Zersetzung. In Alkalien mit blauer Farbe löslich. Färbt Thonerdebeizen goldgelb. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht N-Aethyl-Oxynaphtindolchinon (S. 1089) (L., *B.* **33**, 568). — $Na.C_{17}H_{14}O_5N$. Dunkelblaue Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Rothe krystallinische Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Aethylaminsalz $C_{17}H_{15}O_5N.C_2H_7N$. Stahlblaue Prismen. Unlöslich in Alkohol, in kaltem Wasser mit tief blauer Farbe langsam löslich.

3-p-Toluidinonaphtochinon(1,4)-Malonsäure(2)-Diäthylester $C_{24}H_{23}O_6N = C_6H_4<{CO\ C.NH.C_6H_4.CH_3 \atop CO.\ddot{C}.CH(CO_2.C_2H_5)_2}$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3-Bromnaphtochinon-Malonester (s. o.) mit überschüssigem p-Toluidin (S. 262) in conc., alkoholischer Lösung (L., *B.* **32**, 920). — Rothe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 122—124°. Unlös-

lich in kalten verdünnten Alkalien. Liefert beim Kochen mit Alkali ein blaues Kaliumsalz, aus dessen wässeriger Lösung Säuren gelbe Flocken fällen, die Thonerdebeizen schwach gelb anfärben.

Anhydrid des 3-Toluidinonaphtochinon(1,4)-Malonsäure(2)-Monotoluids $C_{27}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.N(C_6H_4.CH_3)\\ \ddot{} \\ CO.C.CH(CO.NH.C_6H_4.CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Durch 1/2-stdg. Kochen von 3-Bromnaphtochinon-Malonester (S. 1180) mit einer conc., alkoholischen Lösung von p-Toluidin (S. 262) (L., *B.* **32**, 920). — Rothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 285°. Unlöslich in Alkohol.

Anhydrid des 3-Benzylaminonaphtochinon(1,4)-Malonsäure(2)-Monoäthylesters $C_{22}H_{17}O_5N = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.N(CH_2.C_6H_5)\\ \ddot{} \\ CO.C.C(CO_2.C_2H_5)\end{matrix}>C.OH$. *B.* Entsteht als Benzylaminsalz, neben etwas 3-Bromnaphtochinon(1,4)-Essigsäure(2)-benzylamid (S. 1089), aus Bromnaphtochinonmalonester (S. 1180) und Benzylamin (S. 286) (L., *B.* **33**, 570). — Gelbe Nadeln aus Alkohol, die sich bei 160° dunkel färben. Färbt Aluminiumbeizen orange, Eisenbeizen braun.

2) ***β-Naphtochinonmalonsäure, Naphtochinon(3,4)-Malonsäure(1)*** $C_6H_4<\begin{matrix}CO \quad\quad CO\\ C[CH(CO_2H)_2]\end{matrix}>CH$. **Diäthylester** $C_{17}H_{16}O_6 = C_{10}H_5O_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 389), Malonester und Natriumäthylat unter Durchleiten von Luft durch die Flüssigkeit (LIEBERMANN, *B.* **32**, 264). — Goldbraune Nadeln. Schmelzpunkt: 107—108°.

2-Chlornaphtochinon(3,4)-Malonsäure(1)-Diäthylester $C_{17}H_{15}O_6Cl = C_6H_4<\begin{matrix}CO \quad\quad CO\\ C[CH(CO_2.C_2H_5)_2]\end{matrix}>CCl$. *B.* Aus 3,4-Dichlornaphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 390) und Natrium-Malonester in Alkohol (H. HIRSCH, *B.* **33**, 2414). — Rothgelbe, prismatische Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 97°. Natriumäthylat färbt die alkoholische Lösung tief blau. — $Na.C_{17}H_{14}O_6Cl$. Blauschwarze Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Braunes Pulver.

2-Bromnaphtochinon(3,4)-Malonsäure(1)-Diäthylester $C_{17}H_{15}O_6Br = C_6H_4<\begin{matrix}CO \quad\quad CO\\ C[CH(CO_2.C_2H_5)_2]\end{matrix}>CBr$. *B.* Aus Dibrom-β-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 391) und Natrium-Malonester (LIEBERMANN, *B.* **32**, 264). — Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. Lösung in alkoholischer Kalilauge grünblau.

Anhydrid des 2-Acetaminonaphtochinon(3,4)-Malonsäure(1)-Monoäthylesters $C_{17}H_{13}O_6N = C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO\\ C \quad C\end{matrix}$, $C_2H_5O_2C.HC{-}CO>N.CO.CH_3$ (C verbunden mit HC, C verbunden mit N). *B.* Durch Einwirkung von Natrium-Malonester auf 4-Chlor-3-Acetamino-β-Naphtochinon (Spl. zu Bd. III, S. 394) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 265). — Rothbraune Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroïn. Schmilzt bei 234° unter Zersetzung. — Das dunkelviolette **Natriumsalz** ist unlöslich in Alkohol.

3) ***Naphtochinon(1,4)-Malonsäure(x)*** $C_{10}H_5O_2.CH(CO_2H)_2$. **x-Chlor-α-Naphtochinon-Malonester** $C_{17}H_{15}O_6Cl = C_{10}H_4O_2Cl.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Dichlor-α-Naphtochinon vom Schmelzp.: 153° (Hptw. Bd. III, S. 372 sub b) und Natrium-Malonester in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2403). — Gelbes, körnig-krystallinisches Pulver aus Alkohol + Wasser. Schmelzp.: 86°. Färbt sich mit Natriumalkoholat intensiv blau.

2. *Säuren $C_{14}H_{10}O_6$ (*S. 2022*).

3) ***4,4'-Dioxybiphenyldicarbonsäure(3,3'), Bisalicylsäure*** $(OH)(CO_2H)C_6H_3.C_6H_3(CO_2H)(OH)$. *B.* Durch Einwirkung siedender, 1%iger Schwefelsäure auf 4,4'-Tetrazobiphenyldicarbonsäure(3,3') (Hptw. Bd. IV, S. 1557) (BÜLOW, v. REDEN, *B.* **31**, 2577). — Schmelzp.: 302—305°. Gut löslich in Aether und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

4) ***4',5,6-Trioxybenzophenoncarbonsäure(2):*** (Formel: OH, OH am Benzolring; CO zum zweiten Ring mit OH; CO_2H) **Trimethyläthersäure** $C_{17}H_{16}O_6 = (HO_2C)(CH_3.O)_2C_6H_2.CO.C_6H_4(O.CH_3)$. *B.* Aus Hemipinsäureanhydrid (S. 1160) und Anisol (S. 354) in Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2796). — Rhombische Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 215—216°. Leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in Benzol. Liefert bei der Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge p-Meth-

oxyphenylpseudomeconin (S. 1178). Wird von Zinkstaub und rauchender Salzsäure in Eisessig zu 4′,5,6-Trimethoxydiphenylmethancarbonsäure(2) (S. 1142) reducirt. — $Ag.C_{17}H_{15}O_6$. Weisser Niederschlag. Etwas löslich in Wasser.

2a. Säuren $C_{15}H_{12}O_6$.

1) ***Dioxydiphenylmethandicarbonsäure, Methylendisalicylsäure*** $CH_2[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Salicylsäure (S. 885) mit Formaldehyd (oder Methylal) in conc. Schwefelsäure (GEIGY & Co., D.R.P. 49970; *Frdl.* **II**, 50). Aus Salicylsäure und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (KAHL, *B.* **31**, 148). — Schmilzt bei 242° unter Aufschäumen. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Wird von nitroser Schwefelsäure in Formaurindicarbonsäure (S. 1183) übergeführt.

2) ***Dioxydiphenylmethandicarbonsäure(2,4′)*** $CH_2[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$. *B.* Aus der diazotirten Diaminodiphenylmethandicarbonsäure(2,4′) (S. 1096) mit Kupferpulver (LIMPRICHT, *A.* **309**, 125). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 236°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $Ba(C_{15}H_{11}O_6)_2 + H_2O$. Mikroskopische Tafeln aus verdünntem Alkohol.

3. *Säuren $C_{16}H_{14}O_6$ (*S. 2022—2023*).

1) ****2-Phenacylomethylol-5,6-Dioxybenzoësäure(1)*** $OH\langle C_6H\rangle(OH)(CO_2H)CH(OH).CH_2.CO.C_6H_5$ (*S. 2022*). *Lacton der Dimethyläthersäure, Meconinmethylphenylketon $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3.O)_2C_6H_2\langle{CH.CH_2.CO.C_6H_5 \atop CO}\rangle O$ (*S. 2022*). Verbraucht bei der Titration unter langsamer Neutralisation 1 Aeq. Alkali (FULDA, *M.* **20**, 704).

Die im Hptw. Bd. II, S. 2023, Z. 10 v. o. aufgeführte Verbindung $C_{16}H_{12}ON_2$ ist auch im Hptw. Bd. III, S. 282, Z. 14—6 v. u. beschrieben und ist hier zu streichen.

3) ****7,7′-Dioxydiphenyläthandicarbonsäure(2,2′)*** (*S. 2023*). **7,7′-Dichlor- und 7,7′-Dibrom-Derivat des Dilactons** $\left[C_6H_4\langle{CCl\,(bezw.\,Br)— \atop CO.O}\rangle\right]_2$ *s. Biphtalyl-Chlorid und -Bromid, Hptw. Bd. II, S. 1816, Z. 28 u. 13 v. u.*

3a. Säuren $C_{17}H_{16}O_6$.

1) ***α,β-Diphenyl-α,β-Dioxyglutarsäure*** $CO_2H.CH_2.C(OH)(C_6H_5).C(OH)(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von 50 g Anhydroacetonbenzil (Hptw. Bd. III, S. 251), gelöst in 350 g Eisessig, mit CrO_3 in Eisessig in der Kälte (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 133). Man lässt 6 Tage stehen. — Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 120° unter Zersetzung. Zerfällt, längere Zeit auf 100° erhitzt, in CO_2 und Isocinnamenylmandelsäure (S. 1011). Beim Kochen mit conc. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure entsteht Desylessigsäure (S. 1007). — $Ag_2.C_{17}H_{14}O_6$. Niederschlag.

2) ***Dioxyditolylmethandicarbonsäure, Methylendi-o-kresotinsäure*** $HO_2C.C_6H_2(OH)(CH_3).CH_2.C_6H_2(OH)(CH_3).CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf o-Kresotinsäure (S. 919) in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure (GEIGY & Co., D.R.P. 49970; *Frdl.* **II**, 50; KAHL, *B.* **31**, 149). — Prismen aus Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: 276—277°. In Alkohol, Aether und Essigester weniger löslich als die Methylendisalicylsäure (s. o.).

4. *Säuren $C_{18}H_{18}O_6$ (*S. 2023—2024*).

2) ****1,4-Bis-o-carboxyphenyl-Butandiol(1,4), „Aethylenbenzhydrylcarbonsäure“*** $[HO_2C.C_6H_4.CH(OH).CH_2—]_2$ (*S. 2023—2024*). Das Natriumsalz giebt bei 310° 1 Mol. H_2O ab und geht in das Natriumsalz der Tetrahydrofurandibenzoësäure (s. u.) über (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **31**, 1579).

Zweibasische Anhydrosäure, **Tetrahydrofurandibenzoësäure** $C_{18}H_{16}O_5 = HO_2C.C_6H_4.\overline{CH.CH_2.CH_2.CH}^{\,O}.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen von äthylenbenzhydrylcarbonsaurem Natrium auf 310° (G., E., *B.* **31**, 1580). — Nädelchen oder zu Ballen vereinigte Spiesse aus Alkohol, Nitrobenzol oder Eisessig. Schmelzp.:

208—210°. — $Ag_2.C_{18}H_{14}O_5$. Mikrokrystallinischer, weisser Niederschlag. — $Ba.C_{18}H_{14}O_5 + 3H_2O$. Prismen, die bei 130° wasserfrei werden.

4) ***4,5-Diphenyl-3-Methylsäure-Pentandiol(4,5)-säure(1)*** $C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5)(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Anhydrosäure. Ueber eine als β,γ-Diphenyl-β-Oxybutyrolactonessigsäure $\underset{O\quad\quad\quad\quad\quad\quad CO}{C_6H_5.CH.C(OH)(C_6H_5).CH.CH_2.CO_2H}$ aufgefasste Verbindung s. S. 1151.

Dilacton (Lacton der β,γ-Diphenyl-β-Oxybutyrolacton-α-Essigsäure) $C_{18}H_{14}O_4 = \underset{O\quad\quad\quad\quad CO}{C_6H_5.CH.C(C_6H_5).CH.CH_2.CO}$ (O-Brücke). *B.* Bildet sich durch Einwirkung kochenden Wassers oder kalter 10%iger Sodalösung oder Natronlauge auf β,γ-Diphenylbrombutyrolactonessigsäure (S. 1146), sowie beim Schmelzen derselben (Stobbe, Russwurm, *A.* 308, 166). Aus γ-Benzyliden-γ-Phenylbrenzweinsäure (S. 1101) durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser (St., R.). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol, oder Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: 189—191° (bei 185° Erweichen). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Aether und Wasser, unlöslich in Petroleumäther. Geht beim Sieden mit Wasser in die stabile β,γ-Diphenylcrotonlactonessigsäure (S. 1151), bei Gegenwart von Erdalkalicarbonaten in die entsprechenden Salze derselben über. n/10 Kalilauge bewirkt in der Kälte nur Sprengung des methylenhaltigen Lactonringes, überschüssige, siedende n/10 Kalilauge öffnet beide Lactonringe.

5. 5-Phenyl-4-Benzyl-3-Methylsäure-Pentandiol(4,5)-säure(1) $C_{19}H_{20}O_6 = C_6H_5.CH(OH).C(CH_2.C_6H_5)(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$.

Dilacton (Lacton der γ-Phenyl-β-Benzyl-β-Oxybutyrolacton-α-Essigsäure) $C_{19}H_{16}O_4 = \frac{C_6H_5.CH_2}{C_6H_5.CH}>C.CH.CH_2.CO$ (O, CO-Brücken). *B.* Entsteht neben γ-Phenyl-β-Benzylcrotonlactonessigsäure (Schmelzp.: 115—117°) durch Digestion der durch Einwirkung von Brom auf γ-Benzyliden-γ-Benzylbrenzweinsäure entstehenden bromfreien, nicht krystallisirenden, in Chloroform leicht löslichen Substanz mit Wasser (Stobbe, Russwurm, Schulz, *A.* 308, 183). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 202—203°.

6. Physodsäure $C_{20}H_{22}O_6$ *siehe Spl. zu Bd. II, S. 2112.*

H. *Säuren $C_nH_{2n-20}O_6$ (*S. 2024—2027*).

1. *Säuren $C_{15}H_{10}O_6$ (*S. 2024*).

2) ***Phtaloylsalicylsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Zu einer Mischung von Phtalylchlorid (60 g), Salicylsäuremethylester (94 g) und CS_2 (220 g) wird allmählich $AlCl_3$ (80 g) gefügt, worauf man 3 Stunden gelinde erwärmt und dann mit Salzsäure zersetzt (Limpricht, Wiegand, *A.* 303, 280). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 244°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich wenig in Wasser und Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkalien mit rother Farbe, die aber bald, besonders beim Erhitzen, verschwindet. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt sich die Säure. Salzsäure spaltet beim Erhitzen auf 190° in Phtal- und Salicyl-Säure, welch' letztere weiter in Phenol und CO_2 zerfällt. — $Ag_2.C_{15}H_8O_6$. Weisser Niederschlag. — $Ba.C_{15}H_8O_6$. Röthlich gefärbte spitze Krystalle.

3) ***Formaurindicarbonsäure*** $HO_2C.C_6H_3(:O):CH.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung der berechneten Menge nitroser Schwefelsäure auf in conc. Schwefelsäure gelöste Methylendisalicylsäure (S. 1182) (Kahl, *B.* 31, 148). — Gelbrothes Pulver aus Aceton. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, löslich in kohlensauren Alkalien mit gelblich-rother, in Aetzalkalien mit dunkelrother Farbe.

2. *Säuren $C_{16}H_{12}O_6$ (*S. 2024—2025*).

5) ****7,7'-Dioxystilbendicarbonsäure(2,2')*** $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 2025*). Tetramethylderivat der Dithiolsäure $C_{20}H_{20}O_4S_2 = CH_3.O_2C.C_6H_4.C(S.CH_3)$:

$C(S.CH_3).C_6H_4.CO_2.CH_3$ oder $CH_3S.CO.C_6H_4.C(O.CH_3):C(O.CH_3).C_6H_4.CO.S.CH_3$. *B.* Durch Kochen von Dithiobiphtalyl (s. u.) mit CH_3J in Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2651). — Gelbe Rhomben oder sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol, besser in heissem Eisessig, leicht in $CHCl_3$. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor entstehen eine Lactonsäure $C_{16}H_{10}O_4$ und eine indifferente Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ (Anhydroproducte der Desoxybenzoïn-o, o′-Dicarbonsäure).

Dilacton der Dithiolsäure, Dithiobiphtalyl $C_{16}H_8O_2S_2 = C_6H_4\langle{}^{CO.S}_{C}\rangle \quad \langle{}^{S.CO}_{C}\rangle C_6H_4$.

B. Durch ½-stdg. Erwärmen der Verbindung $C_6H_4\langle{}^{CH_2.S}_{C}\rangle \quad \langle{}^{S.CS}_{C}\rangle C_6H_4$ (S. 927) mit Salpetersäure (D: 1,16), neben Phtalsäure und Schwefelsäure (G., L., *B.* **31**, 2649). — Grünlichgelbe Nadeln aus Nitrobenzol oder Aethylbenzoat. Schmelzp.: 332—333°. Sublimirt in orangegelben Nadeln. Sehr wenig löslich, unlöslich in kaltem Alkali, löslich in siedender, alkoholischer Kalilauge zu einer gelblichen, amorphen Oxysäure, welche beim Kochen mit Eisessig Dithiobiphtalyl zurückliefert. Wird von rauchender Salpetersäure zu Diphtalylsäure (S. 1185) oxydirt. Beim Erwärmen mit CH_3J in methylalkoholischer Lösung entsteht ein Tetramethylderivat (s. o.).

3. *Säuren $C_{17}H_{14}O_6$ (*S. 2025—2026*).

1) ****Diphenyläthantricarbonsäure (7, 7, 7′)**** $C_6H_5.CH(CO_2H).C(CO_2H)_2.C_6H_5$ (*S. 2025*). **7-Mononitril, Cyandiphenylbernsteinsäure** $C_6H_5.CH(CO_2H).C(CN)(CO_2H).C_6H_5$ *und Ester derselben s. Hptw. Bd. II, S. 1890—1891.*

S. 2026, Z. 1 v. o. statt: „Desylmalonsäureester" lies: „Desylenmalonsäureester".

6) ****Citraconfluoresceïnsäure**** (*S. 2026*). *Anhydrid, Citraconfluoresceïn $C_{17}H_{12}O_5$ $= CH_3.C—C\langle{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}\rangle O$, $HC.CO—O$ (*S. 2026*). Beim Verseifen des durch Oxydation von Diacetylcitraconfluoresceïn (Hptw. Bd. II, S. 2026) mit CrO_3 + Eisessig erhaltenen Productes mittels Kalilauge entsteht Oxyfluoroncarbonsäure (HEWITT, POPE, *B.* **29**, 2827).

4. *Säuren $C_{18}H_{16}O_6$ (*S. 2026—2027*).

4) ***Bis-o-carboxybenzyl-Essigsäure*** $(CO_2H.C_6H_4.CH_2)_2CH.CO_2H$. **Trinitril** $(CN.C_6H_4.CH_2)_2CH.CN$ *s. Di-o-Cyanbenzylessigsäurenitril, Hptw. Bd. II, S. 1470.*

5) ***Bis-p-carboxybenzyl-Essigsäure*** $(HO_2C.C_6H_4.CH_2)_2CH.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Bis-p-cyanbenzylcyanessigester oder Bis-p-cyanbenzylmalonester (Spl. zu Bd. II, S. 2085) mit Salzsäure auf 160° (MOSES, *B.* **33**, 2626). — Spiessige Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 270—271°. — $Ag_3.C_{18}H_{13}O_6$.

6) ***1,4-Bis-o-carboxyphenyl-Buten(1)-diol(1,4)*** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH:C(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Dilacton des 3,4-Dinitroderivates** $C_6H_4\langle{}^{C(NO_2).CH(NO_2).CH:C}_{CO}\rangle O \quad O\langle{}_{CO}\rangle C_6H_4$ *s. Dinitrür des Aethindiphtalids, Hptw. Bd. II, S. 2034, Z. 1 v. o.*

I. *Säuren $C_nH_{2n-22}O_6$ (*S. 2027—2036*).

1. *Säuren $C_{15}H_8O_6$ (*S. 2027—2028*).

3) ***Anhydronaphtochinon(1,4)-Acetondicarbonsäure(2)*** $C_6H_4\langle{}^{CO.CH}_{C—C.CH.CO_2H}\rangle$, $HO_2C.C——CO$.

Diäthylester des 3-Chlorderivates $C_{19}H_{15}O_6Cl = C_{15}H_5ClO_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch kurze Einwirkung von 1½ Mol.-Gew. Natriumacetondicarbonester auf 1 Mol.-Gew. 2,3-Dichlornaphtochinon(1,4) in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2408). — Mattgelbes Pulver aus mikroskopischen Blättchen. Schmelzp.: 159—160°. Die alkoholische Lösung wird von Natriumalkoholat hellblau, dann grün, schliesslich gelb gefärbt.

4) ***Chinizarincarbonsäure*** $C_{14}H_5O_2(OH)_2(CO_2H)$. *B.* Durch Erhitzen von Anthrachinon-β-Carbonsäure mit conc. Schwefelsäure bei Gegenwart von Natriumnitrit und Borsäure (BAYER & Co., D.R.P. 84505; *Frdl.* **IV**, 300). — Orangebraune Nadeln aus Eisessig. Löst sich violettroth in Soda, violett in NH_3, blau in Natronlauge.

2. *Säuren $C_{16}H_{10}O_6$ (*S. 2028—2029*).

1) ****Säure des Styrogallols*** (*S. 2028*). ***Anhydrid, Styrogallol** $C_{16}H_8O_5$ (*S. 2028*). *B.* {.... Zimmtsäure .... Gallussäure .... Vitriolöl (JACOBSEN, JULIUS, *B.* **20**, 2588}; vgl. D.R.P. 40375; *Frdl.* **I**, 569).

2) ****Diphtalylsäure, Benzildicarbonsäure(2,2')*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO & — & CO\\ CO_2H & & HO_2C\end{smallmatrix}>C_6H_4$ (I) $= C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(OH).(OH)C\\ >O \quad O< \\ CO \qquad OC\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ (II) (*S. 2028—2029*). *B.* Durch Eintragen von Dithiobiphtalyl (S. 1184) in eisgekühlte, entröthete Salpetersäure (D: 1,5) (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2650). Durch Oxydation von Chrysoketon mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung in der Wärme (GRÄBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 268). Neben Phtalsäure bei der Oxydation des Chrysochinons mittels sehr verdünnter $KMnO_4$-Lösung (G., H., *A.* **311**, 264). — Der farblosen Diphtalylsäure entspricht wahrscheinlich Formel II, während sich die in Lösung oder im festen Zustande gelb gefärbten Salze und Ester von der eigentlichen Diphtalylsäure (Formel I) ableiten. Liefert beim directen Esterificiren mittels HCl farblose, saure Ester, auf dem Wege über das Silbersalz jedoch intensiv gelb gefärbte neutrale Ester. — $K_2.C_{16}H_8O_6$. Farblose Krystalle, deren wässerige Lösung deutlich gelb gefärbt ist. — $Ca.C_{16}H_8O_6$ (+ $^1/_2H_2O$). Gelbe Krystalle (aus 50%igem Alkohol), deren wässerige Lösung hellgelb ist.

Monomethylester $C_{17}H_{12}O_6 = C_{16}H_9O_6(CH_3)$. *B.* Aus Diphtalylsäure, Methylalkohol und HCl (G., H., *A.* **311**, 266). — Farblos. Schmelzp.: 275°.

Diacetyldiphtalylsäure $C_{20}H_{14}O_8 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\ C\end{smallmatrix}>O \quad O<\begin{smallmatrix}OC\\ C\end{smallmatrix}>C_6H_4$ (C—C; je O.CO.CH_3 an C). *B.* Aus Diphtalylsäure und viel überschüssigem Acetylchlorid durch 24-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (G., H., *A.* **311**, 268). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 234°.

3. *Dibenzoylmalonsäure $C_{17}H_{12}O_6 = (CO_2H)_2C(CO.C_6H_5)_2$ (*S. 2029*).

Dianil $(CO_2H)_2C[C(C_6H_5):N.C_6H_5]_2$ s. *Dianilbenzenylmalonsäure, Hptw. Bd. II, S. 1893 u. Spl. Bd. II, S. 1097.*

4. *Säuren $C_{18}H_{14}O_6$ (*S. 2029—2034*).

1) ****2,5-Diphenylhexandion(3,4)-disäure, Diphenylketipinsäure*** $CO_2H.CH(C_6H_5).CO.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 2029—2032*). ***Anhydrid, Pulvinsäure** $C_{18}H_{12}O_5 = (CO_2H)(C_6H_5)C:C.C(OH):C.C_6H_5$ (O———CO als Ring) (*S. 2029*). Sehr leicht löslich in heissem, leicht in kaltem Eisessig. Liefert mit siedendem Essigsäureanhydrid schnell Pulvinsäureanhydrid (s. u.), mit siedendem Alkohol erst auf Zusatz von Salzsäure Aethylpulvinsäure (s. u.) (HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 339).

***Pulvinsäure-Methylester, Vulpinsäure** $C_{19}H_{14}O_5 = (CH_3.O_2C)(H_6C_5)C:C.C(OH):C.C_6H_5$ (O———CO als Ring) (*S. 2030*). *V.* In Evernia vulpina (neben Atranorin, S. 1219) (H., *J. pr.* [2] **57**, 244). In Cetraria juniperina und C. pinastri (neben Chrysocetrarsäure, S. 1190) (H., *J. pr.* [2] **57**, 316). In Calycium chlorellum (H., *J. pr.* [2] **62**, 340). Kommt nicht in Parmelia perlata vor (HESSE hat wahrscheinlich eine andere, botanisch falsch bestimmte Flechte untersucht) (ZOPF, *A.* **295**, 281, 295). — Schmelzp.: 147° (H., *J. pr.* [2] **57**, 244). Optisch inactiv (SALKOWSKI, *A.* **314**, 110).

***Pulvinsäure-Monoäthylester, Aethylpulvinsäure, Callopisminsäure** $C_{20}H_{16}O_5 = C_{18}H_{11}O_5(C_2H_5)$ (*S. 2030*). *V.* In Candelaria concolor (DICKSON) (Z., *A.* **295**, 239). In Gyalolechia aurella (HOFFM.) (Z., *A.* **297**, 290, 291). — *B.* Aus Rhizocarpsäure (S. 1192) beim Kochen mit Barytwasser (H., *J. pr.* [2] **58**, 516). — Liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol im Rohre auf 150—160° einen in canariengelben oder gelbgrünen Blättchen vom Schmelzp.: 113° krystallisirenden Methylester (Z.).

***Pulvinsäureanhydrid** $C_{18}H_{10}O_4$ (*S. 2031*). *V.* Mit Calycin zusammen in vielen Flechten (H., *J. pr.* [2] **57**, 440; **62**, 333). — *B.* Aus Rhizocarpsäure (S. 1192), ihrem

Acetylderivat und aus Norrhizocarpsäure (S. 1192) beim Kochen mit Acetanhydrid (H., *J. pr.* [2] **58**, 516). — Schmelzp.: 221—222°. Liefert mit siedendem Alkohol Aethylpulvinsäure (S. 1185). Krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Calycin in anscheinend einheitlichen Krystallen vom Schmelzp.: 211—212° („Stictaurin" von ZOPF; vgl. *A.* **306**, 282), mit 1 Mol.-Gew. Calycin in ziegelrothen Nadeln vom Schmelzp.: 216—217°.

S. 2031, Z. 25 v. o. statt: „214°" lies: „237°".
S. 2031, Z. 11 v. u. statt: „$C_6H_5.C(CN:C(OH)$...." lies: „$C_6H_5.C(CN):C(OH)$...."
S. 2032, Z. 9 v. o. statt: „$C_{25}H_{25}NO_4$" lies: „$C_{25}H_{15}O_4N$".

2) ****Dibenzoylbernsteinsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CO.C_6H_5$ (*S. 2032 bis 2033*). *Diäthylester $C_{22}H_{22}O_6 = C_{18}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 2032—2033*). Der Ester existirt in einer Enol-(α) und zwei Keto-(β- und γ)-Formen; alle drei liefern im Schmelzfluss und Lösungen ein identisches Gemenge von β und γ mit sehr wenig α; die α-Form ist hierbei die unbeständigste (KNORR, *A.* **306**, 342).

a) α-Ester $C_6H_5.C(OH):C(CO_2.C_2H_5).C(CO_2.C_2H_5):C(OH).C_6H_5$. *Darst.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Stehen der Lösung von 7,64 g des β- oder γ-Esters (s. u.) in 40 ccm warmem, absolutem Alkohol mit der Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol (KN., *A.* **293**, 79). Man löst das abfiltrirte und mit ätherhaltigem absolutem Alkohol und dann mit absolutem Alkohol gewaschene Natriumsalz in wenig Wasser, versetzt die eiskalte Lösung mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. — Gelbes Oel. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Mitteln, löslich in 46 Thln. Ligroïn (KN., *A.* **306**, 386). D^{20}_4: 1,158. n_D^{20}: 1,5471. Absorptionsspectrum: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **77**, 505. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. Reagirt stark sauer. Löslich in Soda und verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe. Bei 1-stdg. Stehen mit Natriumalkoholat wandelt sich ein Theil des Esters in das Anhydrid $C_{20}H_{16}O_5$ (S. 1187) um. Aus der Lösung des Natriumsalzes scheidet CO_2 ein Gemenge des β- und γ-Esters aus. Von Acetylchlorid wird das Natriumsalz in das Diacetylderivat, von Benzoylchlorid in das Dibenzoylderivat (S. 1187) übergeführt (PAAL, HÄRTEL, *B.* **30**, 1996). Bei der Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz entsteht Dibenzoylmaleïnsäurediäthylester (S. 1189) (P., SCHULZE, *B.* **33**, 3785). — $Na_2.C_{22}H_{20}O_6 + 2C_2H_6O$ (im Vacuum). Feines, hellgelbes Krystallmehl. Verliert im Vacuum über H_2SO_4 2 Mol.-Gew. Alkohol. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether (KN.).

b) *β-Ester $C_6H_5.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5).CO.C_6H_5$. (*Die im Hptw. Bd. II, S. 2032, Z. 2 v. u. aufgeführte Verbindung*). *B.* Man bringt allmählich 576 g Benzoylessigester (S. 958) zu mit 5 L. absolutem Aether übergossenem Natriumdraht (70 g), lässt 2 Tage unter öfterem Umschütteln stehen und giebt allmählich unter Umschütteln eine absolut-ätherische Lösung von 365 g Jod hinzu (KN., *A.* **293**, 74; **306**, 389). Man verdunstet die abgehobene, ätherische Lösung und krystallisirt den aus nahezu gleichen Theilen β- und γ-Ester bestehenden Rückstand fractionirt aus Alkohol um. — Durch Erwärmen von Dibenzoylmaleïnsäure- oder Dibenzoylfumarsäure-Diäthylester (S. 1189, 1190) mit Methylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 657) (P., SCH., *B.* **33**, 3790, 3793). — Monoklin. D^{20}: 1,244 (NAUMANN, *Z. Kr.* **33**, 156). Löslich in 200 Thln. Alkohol und in 1400 Thln. Ligroïn, schwer löslich in Eisessig, sehr leicht in Aether und Essigester, unlöslich in Sodalösung von 10% und in kalter, verdünnter Natronlauge von 10%. Wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt. Optisch inactiv. Absorptionsspectrum: H., D., *Soc.* **77**, 503. Geht mit alkoholischer Natronlauge sofort in das Natriumsalz des α-Esters (s. o.) über. Beim Erhitzen auf 270—290° entsteht Dibenzoylbernsteinsäuredoppelanhydrid (S. 1187). Beim Erwärmen mit Ammoniumacetat + Essigsäure entsteht der Diäthylester der 2,5-Diphenylpyrroldicarbonsäure(3,4) (Hptw. Bd. IV, S. 452). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin + Eisessig entsteht 1-Phenylamino 2,5-Diphenylpyrrol-3,4-Dicarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 1037) und Bisdiphenylpyrazolon (Hptw. Bd. IV, S. 1299).

c) γ-Ester $C_6H_5.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Siehe oben den β-Ester (KN., *A.* **293**, 77; **306**, 389). — Monoklin. D^{17}: 1,250 (N., *Z. Kr.* **33**, 156). Schmelzp.: 75°. In 12 Thln. Alkohol und in 70 Thln. Ligroïn löslich. Leichter löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, als der β-Ester, unlöslich in Soda und kalter Natronlauge von 10%. Absorptionsspectrum: H., D., *Soc.* **77**, 504. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Liefert dieselben Derivate wie der β-Ester. Wird durch alkoholische Natronlauge in das Natriumsalz des α-Esters (s. o.) umgewandelt.

Aethylester des Lactons der Dibenzoylbernsteinsäure $C_{20}H_{16}O_5$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C \cdots\cdots C.CO_2.C_2H_5 \\ \quad O.CO.C:C(OH).C_6H_5 \end{array}$$

. *B.* Man versetzt die Lösung von 19,1 g β-Dibenzoylbernsteinsäureester (s. o.) in 50 ccm kochendem Alkohol mit der heissen Lösung von 2,3 g Natrium in 100 ccm Alkohol, verdünnt nach 1 Stunde mit 500 ccm Wasser, sättigt mit

CO_2, versetzt das mehrmals mit Aether ausgeschüttelte Product allmählich mit 30 ccm Schwefelsäure von 20% und schüttelt mit Aether aus (Kn., *A.* **293**, 85). — Gelbe, rhombische Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 64—68°. Wird durch $FeCl_3$ blaugrün gefärbt. Beim Erhitzen auf 270—290° entsteht Dibenzoylbernsteinsäuredoppelanhydrid (s. u.).

Dibenzoylbernsteinsäureesteranhydrid $C_{20}H_{16}O_5$ (?). *B.* Entsteht neben Dibenzoylbernsteinsäuredoppelanhydrid (s. u.) in kleiner Menge beim Erhitzen von α-, β-, oder γ-Dibenzoylbernsteinsäureester bis auf 280° (Kn., *A.* **293**, 119). — Rhomboëder aus Fuselöl. Schmilzt bei 198—200° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. mit grüner Fluorescenz, unlöslich in kalter Kalilauge, löslich in Vitriolöl mit tiefpurpurrother Farbe. Beim Erhitzen auf 280° entsteht das Doppelanhydrid $C_{18}H_{10}O_4$.

***Dibenzoylbernsteinsäuredoppelanhydrid** $C_{18}H_{10}O_4$ (*im Hptw. Bd. II, S. 2033, Z. 8 v. o. fehlerhaft mit der empirischen Formel $C_{18}H_{16}O_4$ aufgeführt*). *B.* Entsteht neben Dibenzoylbernsteinsäureesteranhydrid (s. o.) beim Erhitzen während 2—3 Minuten von je 5 g α-, β-, oder γ-Dibenzoylbernsteinsäureester (S. 1186) auf 280° (Kn., Schmidt, *A.* **293**, 111; vgl. Kn., Scheidt, *B.* **27**, 1167). — Gelbrothe Blättchen aus siedendem Acetessigester. Löslich in Vitriolöl mit purpurrother Farbe, unlöslich in Alkalien. Mit conc. Ammoniak bei 100° entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{13}O_4N$ (s. u.). Wird von Acetylchlorid bei 150° nicht verändert. Mit salpetriger Säure entsteht erst eine Verbindung $C_{18}H_{10}O_4 . 2HNO_2$ (s. u.) und dann Benzoylbrenztraubensäure (S. 1074).

Verbindung $C_{18}H_{10}O_4 . 2HNO_2$. *B.* Bei 2-stdg. Einleiten von salpetriger Säure in Dibenzoylbernsteinsäuredoppelanhydrid (2 g), welches in 40 ccm absolutem Aether suspendirt ist (Kn., Schm.). — Mikroskopische Nadeln. Zerfällt bei 115—130° in salpetrige Säure und das Doppelanhydrid. Sehr wenig löslich in Aether und Alkohol.

Bei 6-stdg. Einleiten von salpetriger Säure in das in Eisessig suspendirte Doppelanhydrid scheidet sich die Essigsäure-Verbindung $C_{18}H_{10}O_4 . 2HNO_2 + 1\frac{1}{2}C_2H_4O_2$ aus (Kn., Schm.). Dieselbe bildet zersetzliche Prismen und wird bei ca. 60° in das Doppelanhydrid zurückverwandelt. Schwer löslich in kaltem Alkohol u. s. w.

Verbindung $C_{18}H_{13}O_4N$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzoylbernsteinsäuredoppelanhydrid (s. o.) mit viel überschüssigem, conc. Ammoniak auf 100° (Kn., Schm., *A.* **293**, 112). — Gelbe Säulen aus Alkohol. Schmilzt bei 202—203° unter Zersetzung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

Diacetylderivat des α-Diäthylesters $C_{26}H_{26}O_8 = \begin{matrix} C_6H_5.C(O.CO.CH_3):C.CO_2.C_2H_5 \\ C_6H_5.C(O.CO.CH_3):C.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf in Aether suspendirten Natrium-Dibenzoylbernsteinsäureester (S. 1186) (P., H., *B.* **30**, 1996). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 106°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibenzoylderivat des α-Diäthylesters $C_{36}H_{30}O_8 = \begin{matrix} C_6H_5.C(O.CO.C_6H_5):C.CO_2.C_2H_5 \\ C_6H_5.C(O.CO.C_6H_5):C.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Natrium-Dibenzoylbernsteinsäureester (S. 1186) und Benzoylchlorid (P., H., *B.* **30**, 1997). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 204°. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aether und Benzol.

3) ***o-Aethylendibenzoylcarbonsäure, Dibenzoyläthan-o-o'-Dicarbonsäure, Biphenacyl-o-o'-Dicarbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 2033 bis 2034*). ***Dilacton der Diënolform, Aethindiphtalid** $C_{18}H_{10}O_4$ =

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C:CH.CH:C \\ >O \quad O< \\ CO \qquad OC \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

(*S. 2033*). *Darst.* Man schmilzt in einem 3 L.-Rundkolben 250 g Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und 250 g Bernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 282) im Oelbade bei 210° zusammen, trägt 63 g trockenes, gepulvertes Kaliumacetat ein und erhitzt 2 Stunden bei 210—220° weiter. Das röthlich gelbe, krystallinische Product wird mit siedendem Wasser behandelt, abfiltrirt, mit ca. 1 L. Alkohol zur Entfernung harziger Nebenproducte ausgekocht und der Rückstand auf dem Filter so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis dieser nahezu farblos abläuft (Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 1160). — Schmelzp.: ca. 328°. {Natriumäthylat bewirkt Umlagerung in Bisdiketohydrinden $C_{18}H_{10}O_4$} (Hptw. Bd. III, S. 325) und Isoäthindiphtalid (s. u.).

***Isoäthindiphtalid, Dioxynaphtacenchinon** $C_{18}H_{10}O_4$ = [Strukturformel: OH O / OH O] (*S. 2034*). Zur Constitution vgl.: Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 1272; G., Colman, *B.* **33**, 446. *B.* Bei der Oxydation von α-γ-Diketohydrinden (Hptw. Bd. III, S. 274) in alkalischer Lösung mit H_2O_2 oder Kaliumpersulfat (Kaufmann, *B.* **30**, 386; G., L., *B.* **31**, 1159, 1284). Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Aethindiphtalid (s. o.) als Nebenproduct (G., L., *B.* **31**, 1160, 1169). Durch Kochen von Dimethoxybisdiketo-

hydrinden oder Oxybisdiketohydrinden (Spl. zu Bd. III, S. 325) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor (G., L.). Durch 3-stdg. Kochen von Naphtacendichinon (Spl. zu Bd. III, S. 464) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor oder beim Erhitzen des Dichinons mit KOH (G., L., *B.* **31**, 1284). — Schmelzp.: 346—347°. Sublimirt in granatrothen, flachen Nädelchen. Der Dampf ist gelbgrün. In viel Kalilauge mit tiefvioletter Farbe löslich. Löslich in conc. Schwefelsäure mit eosinrother, in stark rauchender Schwefelsäure mit grünblauer, in einem Gemisch beider mit blauvioletter Farbe. Wird in alkalischer Lösung von H_2O_2 zu Phtalsäure (S. 1047) oxydirt. Bleibt beim Erhitzen mit KOH auf 300° noch theilweise unzersetzt, beim Erhitzen mit Natronkalk und einigen Tropfen Wasser auf 390—400° tritt dagegen Spaltung in Benzoësäure und Phtalsäure ein. Wird von Jodwasserstoffsäure + Phosphor bei 154—157° in Dihydronaphtacen (S. 126) übergeführt. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht ein Gemisch von Dihydronaphtacen und Naphtacen (S. 129). Geht beim Erhitzen mit $POCl_3$ + PCl_5 in Dichlornaphtacenchinon (Spl. zu Bd. III, S. 463) über. Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure tritt Oxydation zu Naphtacendichinon ein; beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade bildet sich dagegen ein farbloses, stickstoffhaltiges Krystallpulver und bei längerer Einwirkung reichlich Phtalsäure. — $K.C_{18}H_9O_4$. Schwarze, im durchfallenden Licht violette Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt.

Derivate des Dioxynaphtacenchinons *s. Spl. zu Bd. III, S. 463.*

5) ***Biphenacyl-p,p'-Dicarbonsäure*** $[.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H]_2$. *B.* Neben der 4-Methyl-Biphenacylcarbonsäure(4') (S. 1101) bei der Oxydation des p-Ditoluyläthans in essigsaurer Lösung mittels CrO_3 (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 116). — Sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. — $Ag_2.C_{18}H_{12}O_6$. Niederschlag.

5. *Säuren $C_{19}H_{16}O_6$ (*S. 2034—2035*).

1) *α,α'-***Dibenzoylglutarsäure, Methylendibenzoylessigsäure*** $CH_2[CH(CO.C_6H_5).CO_2H]_2$ (*S. 2034*). *Diäthylester $C_{23}H_{24}O_6 = C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 2034*). *Darst.* Man fügt zu 50 g Benzoylessigester (S. 958) die erkaltete Lösung von 6 g Natrium in 72 g Alkohol und 30 g Methylenjodid (Spl. Bd. I, S. 53), kocht $^1/_2$ Stunde, verdampft den Alkohol im Vacuum und versetzt mit Wasser (KUHN, *A.* **302**, 215). — Oel, das einmal glänzende Nadeln vom Schmelzp.: 130,5° absetzte. Das Oel giebt mit $FeCl_3$ kirschrothe Färbung, die Krystalle nicht. Giebt beim Verseifen α,γ-Dibenzoylpropan (Hptw. Bd. III, S. 299) und γ-Benzoylbuttersäure (S. 971).

2) ****Diphenacylmalonsäure*** $(C_6H_5.CO.CH_2)_2C(CO_2H)_2$ (*S. 2034—2035*). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° entstehen die Ammoniaksalze der 2,6-Diphenylpiperidincarbonsäure(4) (Hptw. Bd. IV, S. 403) und der 2,6-Diphenylpyridincarbonsäure(4) (Hptw. Bd. IV, S. 458).

Halbnitril, Diphenacylcyanessigsäure $C_{19}H_{15}O_4N = (C_6H_5.CO.CH_2)_2C(CN).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht neben Phenacylcyanessigsäureester (S. 1133) aus Natrium-Cyanessigester (Hptw. Bd. I, S. 1218) und 1^2-Bromacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 121); man trennt die beiden Ester durch Aether (KLOBB, *Bl.* [3] **15**, 1008). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 172—174°. Unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Alkoholisches Kali bewirkt eine dunkelblaue Färbung. — $NH_4.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Prismen und Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Verliert im Vacuum $2H_2O$. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Tafeln. Verliert bei 95° $1^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (im Vacuum). Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol.

Methylester $C_{20}H_{17}O_4N = C_{19}H_{14}NO_4.CH_3$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 192° (KL.). Unlöslich in Aether, Alkohol u. s. w., löslich in kochendem Xylol.

Aethylester $C_{21}H_{19}O_4N = C_{19}H_{14}NO_4.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 142° (KL.). Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit wenig Kali entsteht eine blaue Lösung (Bildung von $C_{18}H_{15}O_3N$, s. u.). Beim Kochen mit warmer Kalilauge von 15% entsteht Diphenacylessigsäure (S. 1101), Alkohol, CO_2 und NH_3.

Verbindung $C_{18}H_{15}O_3N$. *B.* Man löst 5 g Diphenacylcyanessigsäureester (s. o.) in einem kochendem Gemisch aus 200 g Alkohol und 10—15 ccm Natronlauge von 15%, kühlt ab, leitet Luft durch, bis die Blaufärbung an Intensität nicht mehr zunimmt, verdünnt dann mit viel Wasser und fällt durch verdünnte Schwefelsäure (1:5) (KL., *Bl.* [3] **15**, 1012). Rother, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe, in alkoholischem Kali mit blauer Farbe.

Propylester der Diphenacylcyanessigsäure $C_{22}H_{21}O_4N = C_{19}H_{14}NO_4.C_3H_7$. *B.* Durch Vermischen von 4,95 g Cyanessigsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 677), gelöst in

20 g Propylalkohol (Spl. Bd. I, S. 73) + Natriumpropylat (1,15 g Natrium, 20 g $C_3H_7.OH$), und 9,95 g 1[2]-Bromacetophenon (Hptw. Bd. III, S. 121) + 40 g Aether (KL., *A. ch.* [7] **10**, 174). — Blättchen. Schmelzp.: 114°. Kaum löslich in Aether und CS_2.

4) ***Diphenacetylmalonsäure*** $(C_6H_5.CH_2.CO)_2C(CO_2H)_2$. Diäthylester $C_{23}H_{24}O_6 = C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben einer Verbindung $C_{12}H_{10}O_3$ (S. 813) und Phenacetylmalonsäureester (S. 1133) aus je 100 g Phenylessigsäurechlorid und 114 g Malonsäureester, 15 g Natrium und 1 kg Aether (SCHOTT, *B.* **29**, 1987). Man verjagt den Aether und dann den Malonsäureester durch Destilliren im Vacuum. Man behandelt das von der Verbindung $C_{12}H_{10}O_3$ abfiltrirte Product unter Kühlung mit Natronlauge von 5%, wobei nur Phenacetylmalonsäureester gelöst wird. — Aus Natrium-Phenacetylmalonsäureester und Phenylessigsäurechlorid + Aether (SCH.). — Oel. Siedet auch im Vacuum nicht unzersetzt. Unlöslich in verdünnter Natronlauge. Die alkoholische Lösung färbt sich nach längerem Stehen mit $FeCl_3$ tiefroth durch Bildung von Phenacetylmalonsäureester. Zerfällt bei längerem Kochen mit Alkalien in Malonsäure, Phenylessigsäure und Alkohol. Mit essigsaurem Phenylhydrazin entstehen Phenylessigsäurephenylhydrazid, 1-Phenyl-3-Benzyl-5-Pyrazolon-4-Carbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 718) und Malonsäureester.

5) ***2-Methylsäure-2-Benzyl-3-Phenylpenten(3)-disäure*** $CO_2H.CH:C(C_6H_5).C(CH_2.C_6H_5)(CO_2H)_2$. Triäthylester $C_{25}H_{28}O_6 = C_{19}H_{13}O_6(C_2H_5)_3$. *B.* Durch Vereinigung von Phenylpropiolsäureester und Benzylmalonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat bei 100° (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 249). — Zähes, gelbes Oel. Kp_{12}: 260—265°. D^{13}_{13}: 1,1347.

6. *Säuren $C_{30}H_{38}O_6$ (*S. 2035—2036*).

1) ****Santononsäure*** (*S. 2035*). Constitution: $\left[\begin{array}{r} (OH)CH.CH_2.C.C(CH_3).CH \\ OH.CO.CH(CH_3).CH.CH_2.C.C(CH_3).C \end{array}\right]_2$ (vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 195).

2) * ***Isosantononsäure*** (*S. 2035—2036*). *Bisdihydrosantinsäure $C_{30}H_{34}O_4 = \left[CO_2H.CH(CH_3).C\begin{array}{l} < CH_2.CH_2.C:C(CH_3).C \\ \quad CH \qquad\quad C:C(CH_3).CH \end{array}\right]_2$ (*S. 2035—2036*). Liefert bei der Oxydation mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung in alkalischer Lösung Bis-p-Dimethyl-o-carboxyzimmtsäure (S. 1222) und durch weitere Oxydation Bis-p-Dimethylphtalsäure (S. 1221—1222) (GRASSI, TOMARCHIO, *G.* **30** II, 123).

S. 2036, Z. 23 v. o. statt: „Didesmotrosantonige Säure" lies: „Didesmotroposantonige Säure".

K. *Säuren $C_nH_{2n-24}O_6$ (*S. 2036—2038*).

2a. Säuren $C_{18}H_{12}O_6$.

1) ***Dibenzoylmaleïnsäure (cis-Dibenzoyläthylendicarbonsäure)*** $\begin{array}{l} C_6H_5.CO.C.CO_2H \\ C_6H_5.CO.C.CO_2H \end{array}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Diäthylester (s. u.), neben etwas dibenzoylfumarsaurem Kalium (S. 1190) (PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3790). — Die freie Säure ist ein Oel und geht unter Aufnahme von Wasser leicht in Dibenzoyläpfelsäure (S. 1186) über. — $K_2.C_{18}H_{10}O_6$. Blättchen. — $Ag_2.C_{18}H_{10}O_6$. Mikrokrystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. Färbt sich am Licht allmählich dunkel.

Diäthylester $C_{22}H_{20}O_6 = \begin{array}{l} C_6H_5.CO.C.CO_2.C_2H_5 \\ C_6H_5.CO.C.CO_2.C_2H_5 \end{array}$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf Natrium-Dibenzoylbernsteinsäureester (S. 1186) (P., HÄRTEL, *B.* 30, 1997; P., SCH., *B.* **33**, 3787). — Rechtwinkelige Tafeln aus Aether oder verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 75°. Löst sich in kalter, conc. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die bei vorsichtigem Erwärmen in dunkelgrün, dann in tiefblau und schliesslich unter vorübergehender Aufhellung in kirschroth übergeht; bei weiterem Erhitzen tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein; beim Verdünnen mit Wasser verschwinden die Färbungen. Giebt mit Hydrazinhydrat in Eisessig 3,6-Diphenylpyridazindicarbonsäure(4,5)-Diäthylester, mit Methylphenylhydrazin entsteht durch Reduction β-Dibenzoylbernsteinsäurediäthylester (S. 1186). Wandelt sich durch Erhitzen — am besten mit Anilin auf 100° — in Dibenzoylfumarsäurediäthylester (S. 1190) um. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht neben dibenzoylmaleïnsaurem auch etwas dibenzoylfumarsaures Kalium. Giebt beim Kochen in Eisessig unter zeitweiligem Zusatz von conc. Ammoniak Diphenylpyrroldicarbonsäure-

ester, beim Erhitzen mit Eisessig allein in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt: 175°. Wird von alkoholischem Ammoniak oder Natronlauge in Dibenzoyläpfelsäure (S. 1208) übergeführt.

2) ***Dibenzoylfumarsäure (trans-Dibenzoyläthylendicarbonsäure)*** $\begin{matrix} C_6H_5.CO.C.CO_2H \\ HO_2C.C.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Diäthylester (s. u.) (Paal, Schulze, *B.* **33**, 3793). — Die freie Säure verwandelt sich durch Wasseraufnahme sofort in Dibenzoyläpfelsäure (S. 1208). — $K_2.C_{18}H_{10}O_6$. Nadeln oder Blätter aus wenig Wasser + Alkohol, die Krystallalkohol enthalten, jedoch rasch verwittern. — $Ag_2.C_{18}H_{10}O_6$. Mikroskopische Prismen.

Diäthylester $C_{22}H_{20}O_6 = \begin{matrix} C_6H_5.CO.C.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_5.O_2C.C.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen des Dibenzoylmaleïnsäurediäthylesters (S. 1189) mit der 3—4-fachen Menge Anilin auf 100° (P., Sch., *B.* **33**, 3792). Durch Lösen von Dibenzoyläpfelsäure (S. 1208) in verdünnter Natronlauge (P., Sch.). — Trikline Prismen aus verdünntem Alkohol. Rautenförmige, benzolhaltige Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 87—88°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich (doch im Allgemeinen etwas schwerer löslich als die cis-Form). Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rothviolett, auf Zusatz von Wasser farblos. Mit Hydrazinhydrat in Eisessig entsteht 3,6-Diphenylpyridazindicarbonsäure(4,5)-Diäthylester in geringer Menge. Wird von Methylphenylhydrazin zu β-Dibenzoylbernsteinsäurediäthylester (S. 1186) reducirt.

3) ***Oxypulvinsäure*** $C_{18}H_{12}O_6$ + 1 bezw. $2H_2O$. *B.* Durch Kochen der Chrysocetrarsäure (s. u.) mit Barytwasser (Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 313). — Nadeln, orangeroth bei 2 Mol. Wasser, heller gefärbt bei 1 Mol. Wasser. Schmilzt entwässert bei 207°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton, unlöslich in Eisessig. — $C_{18}H_{10}O_6Ba + H_2O$. Hellgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_{19}H_{14}O_6$ *ist die im Hptw. Bd. II, S. 2037 sub Nr. 3 aufgeführte Chrysocetrarsäure, s. unten.*

Dimethylester $C_{20}H_{16}O_6 = C_{18}H_{10}O_6(CH_3)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen des Oxypulvinsäureanhydrids (s. u.) mit Methylalkohol (H., *J. pr.* [2] **57**, 314). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 117°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Barytwasser.

Methyläthylester, Chrysocetrarsäureäthylester $C_{21}H_{18}O_6 = C_{18}H_{10}O_6(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure mittels C_2H_5J bei 150° (H., *J. pr.* [2] **57**, 312). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Aether und Chloroform.

Diäthylester $C_{22}H_{20}O_6 = C_{18}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (H., *J. pr.* [2] **57**, 315).

Oxypulvinsäureanhydrid $C_{18}H_{10}O_5$. *B.* Beim Kochen der Oxypulvinsäure mit Essigsäureanhydrid (H., *J. pr.* [2] **57**, 314). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 196°. Liefert, mit Methylalkohol kurze Zeit erhitzt, die Chrysocetrarsäure (s. u.).

Acetylderivat des Methylesters $C_{21}H_{16}O_7$ *s. unten Acetylderivat der Chrysocetrarsäure.*

Benzoylderivat des Methylesters (Benzoylchrysocetrarsäure) $C_{26}H_{18}O_7 = C_{19}H_{13}O_6.C_7H_5O$. *B.* Beim Erhitzen der Chrysocetrarsäure (s. u.) mit Benzoësäureanhydrid (S. 725) (H., *J. pr.* [2] **57**, 312). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

3. *Säuren $C_{19}H_{14}O_6$ (*S. 2037*).

1) ****Pinastrinsäure, Chrysocetrarsäure*** (*S. 2037*) (Methylester der Oxypulvinsäure, s. oben) $\frac{C_6H_5}{CO_2H}>C:C<\frac{O}{O}>C:C<\frac{C_6H_5}{CO_2.CH_3}$? *V.* In Calycium flavum neben viel Calycin (Hptw. Bd. III, S. 621) (Hesse, *J. pr.* [2] **62**, 342). *B.* Durch kurzes Kochen von Oxypulvinsäureanhydrid (s. o.) mit Methylalkohol (H., *J. pr.* [2] **57**, 307). — Schmelzp.: 198° (H., *B.* **30**, 361). Optisch inactiv (Salkowski, *A.* **314**, 110). Wird durch Kochen mit Barytwasser in $CH_3.OH$ und Oxypulvinsäure gespalten. — $K.C_{19}H_{13}O_6$. Gelbe, würfelförmige Krystalle, auch mit 3 Mol. Wasser krystallisirend. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Goldglänzende Nadeln aus heissem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbe, rectanguläre Blätter. Leicht löslich in heissem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. — Kupfersalz. Gelber, flockiger Niederschlag.

***Acetylchrysocetrarsäure** $C_{21}H_{16}O_7 = C_{19}H_{13}O_6.C_2H_3O$ (*S. 2037*). *B.* Durch Behandeln der Säure mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuss bei ca. 85° (H., *J. pr.* [2] **57**,

312). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 163—164°. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

Derivate der Chrysocetrarsäure *s. auch S. 1190 sub Oxypulvinsäure.*

2) ***3-Phenyl-1,5-Diketo-Phenheptamethylendicarbonsäure(2,4)*** $C_6H_4<{CO.\atop CO.}$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H)}{CH(CO_2H)}>CH.C_6H_5$. Diäthylester $C_{23}H_{22}O_6 = C_{19}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von Phtalsäurediäthylester (S. 1047) mit β-Phenylglutarsäurediäthylester (S. 1071) und Natrium in Gegenwart von etwas Alkohol auf 120—130° (DIECKMANN, *B.* **32**, 2232). — Blättchen oder prismatische Kryställchen aus Alkohol oder Essigester. Schmelzp.: 188°. Ziemlich leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung intensiv blau.

4. *Säuren $C_{20}H_{16}O_6$ (*S. 2037—2038*).

5) ***Diphenacylfumarsäure(?)*** $HO_2C.C(CH_2.CO.C_6H_5):C(CH_2.CO.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus dem rothen Oxydationsproducte $C_{20}H_{12}O_4$ des stabilen Phenylcrotonlactons (S. 966) durch Spaltung mit alkoholischem Kali (KUGEL, *A.* **299**, 58). — Gelbliche Prismen aus Aether. Löslich in heissem Aether, heissem Alkohol und Amylalkohol, leicht löslich in heissem Eisessig, unlöslich in Wasser, Chloroform und Xylol; in ätzenden Alkalien schön roth löslich. Zweibasisch. Geht beim Erhitzen mit Eisessig in einen hellrothen Körper $C_{10}H_6O_2$ (s. u.) über. — $Ag_2.C_{20}H_{14}O_6$. Amorph, fast weiss, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{10}H_6O_2$. *B.* Aus der Diphenacylfumarsäure durch Erhitzen mit Eisessig, ferner beim Erhitzen (180°, Rohr) des rothen Oxydationsproductes des Phenylcrotonlactons (S. 966) mit rauchender Salzsäure (K., *A.* **299**, 60). — Gelbe Prismen; hellroth, wenn mehrfach aufeinander liegend. Schmilzt nicht. Schwer löslich in Eisessig und siedendem Alkohol, löslich in Chloroform, siedendem Benzol. Lösung in conc. Schwefelsäure bräunlichroth, in alkoholischem Kali erdbeerroth.

5. Säure $C_{22}H_{20}O_6 = CO_2H.C_6H_4.CH[C_6H_2(CH_3)(OH)_2]_2$.

Anhydrid *s. Orcinphtalin, Hptw. Bd. II, S. 1913 u. Spl. Bd. II, S. 1107.*

L. *Säuren $C_nH_{2n-26}O_6$ (*S. 2038*).

3. *Säuren $C_{21}H_{16}O_6$ (*S. 2038*).

1) ****Dioxytriphenylmethandicarbonsäure*** $C_6H_5.CH[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$ (*S. 2038*). *Nitrodioxydicarboxyltriphenylmethan $C_{21}H_{15}O_8N = NO_2.C_6H_4.CH[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$ (*S. 2038*). c) *p-Nitroderivat (*S. 2038*). Wird durch Auflösen in Natriumacetat oder in Bisulfit und Fällen mit verdünnter Säure nahezu farblos und krystallinisch erhalten (Höchster Farbw., D.R.P. 75803; *Frdl.* **IV**, 197). Löslich in Alkohol und Aether.

2) ***Dicinnamoylmalonsäure*** $(C_6H_5.CH:CH.CO)_2C(CO_2H)_2$. Aethylester des Halbnitrils $(C_6H_5.CH:CH.CO)_2C(CN).CO_2.C_2H_5)$ *s. Dicinnamoylcyanessigsäureäthylester, Hptw. Bd. 1910, Z. 17 v. o.*

M. *Säuren $C_nH_{2n-30}O_6$ (*S. 2038—2039*).

Vor 1. Diindonmalonsäure $C_{21}H_{12}O_6 = (HO_2C)_2C\left[C<{CH\atop C_6H_4}>CO\right]_2$.

Halbnitril, Diindoncyanessigsäure $C_{21}H_{11}O_4N = (HO_2C)(CN)C\left[C<{CH\atop C_6H_4}>CO\right]_2$. *B.* Durch Zufügen von Natriumäthylat zu einer warmen, alkoholischen Lösung von γ-Bromindon und Cyanessigester (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2431). — Tiefgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 285° unter Zersetzung. — $Na.C_{21}H_{10}O_4N$. Orangerother Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Nitril, Diindonmalonitril $C_{21}H_{10}O_2N_2 = (CN)_2C\left[C<{CH\atop C_6H_4}>CO\right]_2$. *B.* Durch Zufügen von Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung von γ-Bromindon und Malonitril (SCHL., *B.* **33**, 2432). — Rothbraune Nädelchen aus Eisessig. Schmilzt bei 310° unter Zersetzung.

I. *Säuren $C_{23}H_{16}O_6$ (*S. 2038*).

2) ***Dibenzoyluvitinsäure vom Schmelzp.: 210°*** $C_6H(CH_3)(CO.C_6H_5)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von Dibenzoylmesitylen mit Salpetersäure bei 140° (neben anderen Säuren) (MILLS, EASTERFIELD, *P. Ch. S.* Nr. 203). — Schmelzp.: 210°. — Der Methylester ist ein Oel; leicht löslich in Alkohol.

3) ***Dibenzoyluvitinsäure vom Schmelzp.: 262°*** $C_6H(CH_3)(CO.C_6H_5)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von Dibenzoylmesitylen mit Salpetersäure bei 140° (neben anderen Säuren) (MILLS, EASTERFIELD, *P. Ch. S.* Nr. 203). — Schmelzp.: 262°. — Der Methylester bildet Krystalle vom Schmelzp.: 248°; schwer löslich in Alkohol.

4) ***Phtaloyltoluylbenzoësäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(CO_2H).CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Phtaloylphtalsäureanhydrid (S. 1207) und Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, MARTENS, *A.* **312**, 108). — Röthlicher, amorpher Niederschlag, der sich aus den meisten indifferenten Lösungsmitteln ölig abscheidet. Zersetzt sich bei 86°, ohne vorher zu schmelzen. — $Ba.C_{23}H_{14}O_6$. Krystallinischer Niederschlag (aus Wasser + Alkohol). — $Ag_2.C_{23}H_{14}O_6$. Amorpher Niederschlag.

2. *Benzalbisbenzoylessigsäure $C_{25}H_{20}O_6 = C_6H_5.CH[CH(CO.C_6H_5).CO_2H]_2$ (*S. 2038 bis 2039*).

*Diäthylester $C_{29}H_{28}O_6 = C_{25}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 2039*). Durch Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilauge erfolgt Spaltung in Benzalmonobenzoylessigester und Benzoylessigester (VORLÄNDER, *B.* **33**, 3185).

N. *Säuren $C_nH_{2n-32}O_6$ (*S. 2039*).

Vor 1. Dianhydrobisdiketohydrinden-o,o'-Dicarbonsäure $C_{20}H_8O_6 = C_{18}H_6O_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von Natrium-Diketohydrinden-o-carbonsäureäthylester in schwefelsaurer Lösung (EPHRAIM, *B.* **31**, 2088). — Grüne Flocken. Löslich in Alkali mit brauner, in Eisessig und Alkohol mit grüner Farbe. — $Ag_2.C_{20}H_6O_6$.

3. *Rhizocarpsäure (*S. 2039*). Zusammensetzung: $C_{28}H_{22}O_7 = C_{24}H_{16}O_3(CO_2H).CO_2.C_2H_5$ (HESSE, *B.* **31**, 663; *J. pr.* [2] **58**, 511). *V.* In Catocarpus alpicolus, Biatora lucida (ACH.) (ZOPF, *A.* **295**, 234, 237), Rhizocarpon viridiatrum (FLÖRKE) (Z., *A.* **313**, 334). In Rhizocarpon geographicum (L.) neben Parellsäure und der in Alkohol leicht löslichen Rhizocarpinsäure (H., *J. pr.* [2] **58**, 511). In Gasparrinia medicans neben Calycin (H., *J. pr.* [2] **57**, 446). In Acolium tigillare (H., *J. pr.* [2] **62**, 343). — Schmelzp.: 177° bis 178°. Ziemlich löslich in heissem Alkohol. Ist rechtsdrehend (SALKOWSKI, *A.* **314**, 110). Das Kaliumsalz ist in überschüssiger Kaliumcarbonatlösung fast unlöslich und giebt beim Kochen damit norrhizocarpsaures Kalium (s. u.). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht Pulvinsäureanhydrid (S. 1185), bei 85° aber Acetylrhizocarpsäure (s. u.). Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Aethylpulvinsäure (S. 1185). — $K.C_{28}H_{21}O_7 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (H., *J. pr.* [2] **58**, 511).

Acetylrhizocarpsäure $C_{30}H_{24}O_8 = C_{28}H_{21}(C_2H_3O)O_7$. *B.* Aus Rhizocarpsäure und Acetanhydrid bei 85° (H., *J. pr.* [2] **58**, 515). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in Pulvinsäureanhydrid (S. 1185) über.

Norrhizocarpsäure $C_{26}H_{18}O_7$. *B.* Aus rhizocarpsaurem Kalium durch Erwärmen mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung (HESSE, *J. pr.* [2] **58**, 513). — Gelbe Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Pulvinsäureanhydrid (S. 1185). — $C_{24}H_{16}O_3(CO_2K)_2 + 5H_2O$. Goldgelbe Nadeln aus heissem Wasser.

Norrhizocarpsäurediäthylester $C_{30}H_{26}O_7 = C_{24}H_{16}O_3(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Rhizocarpsäure durch Alkohol und Salzsäure (H., *J. pr.* [2] **58**, 514). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Sodalösung. Wird leicht verseift.

O. *Säuren $C_nH_{2n-34}O_6$ bis $C_nH_{2n-36}O_6$ (*S. 2039—2040*).

2. *Säuren $C_{27}H_{18}O_6$ (*S. 2040*).

1) **Die im Hptw. Bd. II, S. 2040, Z. 5 v. o. als **Phenenyltribenzoësäure** aufgeführte Verbindung besitzt nach Manthey, B. **33**, 3083 der ebullioskopischen Bestimmung*

und der elektrischen Leitfähigkeit zufolge die Molekularformel $C_{18}H_{12}O_4$ und ist als ***3,4-Diphenylcyclobutadiën(2,4)-Dicarbonsäure(1,2)*** $\begin{matrix} C_6H_5.C:C.CO_2H \\ \cdot \quad \cdot \\ C_6H_5.C:C.CO_2H \end{matrix}$ *aufzufassen. B.* Durch Erwärmen des durch Einwirkung von $POCl_3$ auf Phenylpropiolsäure (S. 861) bei 90° entstehenden Anhydrids (s. u.) mit verdünnter Kalilauge (LANSER, *B.* **32**, 2478). — Giebt mit Resorcin eine in alkalischer Lösung fluorescirende Substanz (M.).

Dimethylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_{18}H_{10}O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und CH_3J (L., *B.* **32**, 2481). — Blättchen aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp.: 121°.

Diäthylester $C_{22}H_{20}O_4 = C_{18}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 129—130° (L.).

Anhydrid $C_{18}H_{10}O_3$. *B.* Aus Diphenylcyclobutadiëndicarbonsäure durch Erhitzen auf 200° oder Einwirkung von $POCl_3$ (L., *B.* **32**, 2480). — Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 257—259°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wieder in die Säure über.

***Tribenzoylenbenzol** $C_{27}H_{12}O_3$ (*S. 2040*). Die Verbindung besitzt nach MANTHEY, *B.* **33**, 3083 wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_8O_2$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 2 Thln. β,γ-Dibromindon (Hptw. Bd. III, S. 168, Z. 22 v. u.), 1,3 Thln. Natriummalonester und 8 Thln. Alkohol auf 170—180° (L., WIEDERMANN, *B.* **33**, 2423). Durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Thln. β,γ-Dibromindon, 3 Thln. Malonester und 3 Thln. Natriumacetat auf 180° (L., W.). Beim Kochen von Dibromhydrindon (Hptw. Bd. III, S. 159) mit alkoholischem Kali (KIPPING, *Soc.* **65**, 503). Durch Erhitzen von Anhydrobisdiketohydrinden (Hptw. Bd. III, S. 275) mit rauchender Salzsäure auf 150° (LANDAU, *B.* **33**, 2441). Neben Anhydrobisdiketohydrinden beim 12—14-stdg. Erhitzen von α,γ-Diketohydrinden (Hptw. Bd. III, S. 274) auf 120—125° (v. KOSTANECKI, LACZKOWSKI, *B.* **30**, 2143). — Gelbe Nadeln aus Phenol-Alkohol, Pyridin oder Benzol. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure orange. Unlöslich in Alkali.

Identisch mit Tribenzoylenbenzol sind wahrscheinlich die gelben Verbindungen, welche aus dem rothen Anhydroproduct des Anhydrobisdiketohydrindens durch Kochen mit Pyridin (v. K., L.), oder Alkohol (EPHRAIM, *B.* **31**, 2089) entstehen (W. WISLICENUS, *B.* **31**, 2936); vgl. Spl. zu Bd. III, S. 276.

3. Tetraphenylglykol-o,o'-Dicarbonsäure $C_{28}H_{22}O_6 = CO_2H.C_6H_4.C(C_6H_5)(OH).C(OH)(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$.

Dilacton $C_{28}H_{18}O_4 = C_6H_4{<}{\begin{matrix} CO \\ C(C_6H_5) \end{matrix}}{>}O \quad O{<}{\begin{matrix} CO \\ C(C_6H_5) \end{matrix}}{>}C_6H_4$. *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen im CO_2-Strom von 5 g o-Benzoylbenzoësäure (S. 999) mit 6 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 0,9 g gelbem Phosphor (ULLMANN, *A.* **291**, 19). — Tafeln aus siedendem Toluol. Schmelzp.: 265°. Unlöslich in Alkohol u. s. w., reichlich löslich in siedendem Eisessig, Anilin und Toluol. Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in o-Benzoylbenzoësäure und Benzhydrol-o-Carbonsäure (S. 994). Bei der Reduction mit Zinkstaub + Kalilauge entsteht Phenylphtalid (S. 994).

XXVIII. *Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff (*S. 2040—2067*).

B. *Säuren $C_nH_{2n-10}O_7$ (*S. 2041—2043*).

Isomere Säuren s. auch Hptw. Bd. I, S. 848.

1. *Meconsäure, 3-Oxy-1,4-Pyrondicarbonsäure(2,6), 3-Oxychelidonsäure

(*S. 2041—2043*) $C_7H_4O_7 = \begin{matrix} CO_2H.C \;\; O \;\; C.CO_2H \\ HC.CO.C.OH \end{matrix}$ (PERATONER, LEONARDI, *G.* **30** I, 555).

Verhält sich den meisten Indicatoren, auch Helianthin, gegenüber wie eine zweibasische Säure; mit Poirrierblau dagegen reagirt sie wie eine dreibasische Säure (ASTRUC, *C. r.* **130**, 1564). Molekulare Verbrennungswärme des Hydrates $C_7H_4O_7 + 3H_2O$ bei constantem Druck: 490,8 Cal. (LEROY, *A. ch.* [7] **21**, 138). Liefert bei der Spaltung mit Baryt Acetylcarbinol (Spl. Bd. I, S. 93) bezw. sein Condensationsproduct $C_6H_8O_2$, neben 2 Mol.-Gew. Oxalsäure und geringen Mengen secundär [durch Bildung von Komensäure (Spl. Bd. I, S. 389) aus Meconsäure] entstandener Ameisensäure, CO_2 und $CH_3.OH$(?), sowie gummiartiger Substanzen (P., L.).

***Triäthylmeconat** $C_{13}H_{16}O_7$ (*S. 2042*). Constitution wahrscheinlich: $C_2H_5.CO_2.C$—$\ddot{}$CH. $O-\ddot{C}.CO_2.C_2H_5$ / $CO.C.O.C_2H_5$. *Darst.* Aus dem dreibasischen Silbersalz (Hptw. Bd. II, S. 2042) der Meconsäure durch Einwirkung von C_2H_5J (PERATONER, *Ch. Z.* **21**, 40; *G.* **30** I, 539). — Wird durch Kochen mit $Ba(OH)_2$ und Wasser in Oxalsäure und Acetylcarbinol-Aethyläther (Spl. Bd. I, S. 116) gespalten.

2. *Säuren $C_8H_6O_7$ (*S. 2043—2044*).

1) ***Phentriol(3,4,5)-Dicarbonsäure(1,2), Gallocarbonsäure*** $(HO)_3C_6H(CO_2H)_2$ (*S. 2043—2044*). ***5-Methyl-3,4-methylenäthersäure, Cotarnsäure** $C_{10}H_8O_7$ = $CH_2<^{O}_{O}>C_6H(O.CH_3)(CO_2H)_2$ (*S. 2043*). *B.* Bei der Oxydation von Cotarnin in wässeriger Lösung mit $KMnO_4$ (WULF, *C.* **1900** I, 1029).

Cotarnmethylimid $C_{11}H_9O_5N$ = $CH_2<^{O}_{O}>C_6H(O.CH_3)<^{CO}_{CO}>N.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Cotarnin in wässeriger Lösung mit $KMnO_4$, neben anderen Producten (W., *C.* **1900** I, 1029). — Nadeln vom Schmelzp.: 205—206°. Sublimirt bei 190—195°. Durch Einwirkung von Alkali entsteht Cotarnsäure und Methylamin.

4) ***1-Aethylonsäurephentetrol(2,3,4,5), Tetraoxyphenylglyoxylsäure*** $(HO)_4C_6H.CO.CO_2H$ (*S. 2044*). ***Dimethyl-methylenäthersäure, Apionylglyoxylsäure** $C_{11}H_{10}O_7$ = $CH_2:O_2:C_6H(O.CH_3)_2.CO.CO_2H$ (*S. 2044*). Liefert durch Schmelzen mit KOH bei 79° schmelzendes Apion (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 1806).

Dillölapionylglyoxylsäure $C_{11}H_{10}O_7$ = $CH_2:O_2:C_6H(O.CH_3)_2.CO.CO_2H$. *B.* Entsteht neben Dillölapiolaldehyd und Dillölapiolsäure bei der Oxydation von Dillölisapiol mit $KMnO_4$ (C., S., *B.* **29**, 1805). — Blättchen aus heissem Wasser. Schmelzp.: 175°.

2a. Säuren $C_9H_8O_7$.

1) ***m-p-Dioxyphenyltartronsäure*** $(HO)_2^{3,4}C_6H_3[C(OH)(CO_2H)_2]^1$. *B.* Aus Alloxanbrenzkatechin (S. 546) durch Verseifung (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 115817; *C.* **1901** I, 72). — Schwach gefärbter Syrup, der schon bei Zimmertemperatur allmählich CO_2 abgiebt. — $Ba.C_9H_6O_7 + H_2O$.

Carbonylverbindung des Diamides $(OH)_2C_6H_3.C(OH)<^{CO.NH}_{CO.NH}>CO$ *ist das Alloxanbrenzkatechin* (*S. 546*) (*B. & S.*).

3-Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_7$ = $(CH_3.O)^3(HO)^4C_6H_3[C(OH)(CO_2H)_2]^1$. *B.* Aus Alloxanguajakol (S. 547) durch Verseifung (B. & S., D.R.P. 115817; *C.* **1901** I, 72). — Krystallinisch erstarrender Syrup. — $K_2.C_{10}H_8O_7$. Nädelchen.

Carbonylderivat des p-Oxy-m-Methoxyphenyltartronsäurediamides $(OH)(CH_3.O)C_6H_3.C(OH).CO.NH$ / $CO.NH-CO$ *ist das Alloxanguajakol* (*S. 547*) (B. & S., D.R.P. 115817; *C.* **1901** I, 72).

2) ***1-Methylsäure-2-Aethylolsäurephendiol(3,5)*** $(HO)_2^{3,5}C_6H_2(CO_2H)^1[CH(OH).CO_2H]^2$. **Lacton der Dimethyläthersäure, 3,5-Dimethoxyphtalidcarbonsäure** $C_{11}H_{10}O_6$ = $(CH_3.O)_2C_6H_2<^{CO}_{CH.CO_2H}>O$. *B.* Durch Verseifen von 3,5-Dimethoxytrichlormethylphtalid (FRITSCH, *A.* **296**, 354). — Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Benzin, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser. — Der Methylester schmilzt bei 142—143°.

Lacton der Diäthyläthersäure, 3,5-Diäthoxyphtalidcarbonsäure $C_{13}H_{14}O_6$ = $(C_2H_5.O)_2C_6H_2<^{CO}_{CH.CO_2H}>O$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 172—173° (F., *A.* **296**, 354). — Der Methylester schmilzt bei 108°.

3) ***1-Methylsäure-2-Aethylolsäurephendiol(5,6)*** $(HO)_2^{5,6}C_6H_2(CO_2H)^1[CH(OH).CO_2H]^2$. **Dimethyläthersäure, 5,6-Dimethoxy-2-Aethylolsäure-Benzoësäure(1)** $C_{11}H_{12}O_7$ (?) = $(CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2H).CH(OH).CO_2H$ (?). *B.* Bei der Verseifung von 5,6-Dimethoxytrichlormethylphtalid mittels der 5—6-fachen Menge 20%iger Natronlauge bei etwa 50° (FRITSCH, *A.* **301**, 358). — Krystallisirt mit 1 und 2 Mol. Wasser. Kryställchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in organischen Solventien. Liefert beim Erhitzen

Meconin. — $Ba(C_{11}H_9O_6)_2 + 4H_2O$. *B.* Eine conc. Lösung der Säure wird mit $BaCO_3$ auf dem Wasserbade erwärmt. Nadeln. Leitet sich von einer um H_2O ärmeren Säure $C_{11}H_{10}O_6$, ab.

3. *Säuren $C_{10}H_{10}O_7$ (*S. 2044—2046*).

S. 2044, Z. 25 v. u. statt: „1818" lies: „1878".

2) ****1-Methylsäure-2-Propylolsäurephendiol(5,6)*** $(HO)_2^{5,6}C_6H_2(CO_2H)^1[CH(OH).CH_2.CO_2H]^2$ (*S. 2044—2045*). ***Lacton der Dimethyläthersäure, Meconinessigsäure** $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3.O)_2C_6H_2\langle{}^{CO}_{CH.CH_2.CO_2H}\rangle O$ (*S. 2044—2045*). *B.* Bei längerem Kochen von Opiansäure-α-Methylester (S. 1119) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (WEGSCHEIDER, *M.* **17**, 116).

S. 2045, Z. 19 v. u. statt: „**Dimethoxyldihydrooxychlorchinolindicarbonsäure**" *lies:* „**Dimethoxyldihydrooxychlorchinolincarbonsäure**".

C. *Säuren $C_nH_{2n-12}O_7$ (*S. 2046—2047*).

I. *Säuren $C_9H_6O_7$ (*S. 2046—2047*).

3) ****Oxytrimesinsäure*** $(HO)^2C_6H_2(CO_2H)_3^{1,3,5}$ (*S. 2046—2047*). — $K.C_9H_5O_7$. *B.* Durch Kochen des Triäthylesters (s. u.) mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure. Faserige Nadeln aus verdünntem Alkohol. Löslich in Wasser und Alkohol (ERRERA, *B.* **31**, 1685).

***Triäthylester** $C_{15}H_{18}O_7 = C_9H_3O_7(C_2H_5)_3$ (*S. 2047*). *B.* Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbonsäureester und Orthoameisensäureester (neben anderen Producten) (E., *B.* **31**, 1684). — Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Benzol.

Ia. Säuren $C_{10}H_8O_7$.

1) ***1-Methylphenol(3)-Tricarbonsäure(2,4,6), Methyl-Oxytrimesinsäure*** $(CH_3)^1C_6H(OH)^3(CO_2H)_3^{2,4,6}$. *B.* Durch Kochen ihres Triäthylesters (s. u.) mit überschüssiger Natronlauge (ERRERA, *B.* **32**, 2787; *G.* **31** I, 154). — Nadeln mit 2 Mol. H_2O aus Wasser. Die entwässerte Säure schmilzt, rasch erhitzt, bei etwa 257° unter Gasentwickelung, erstarrt dann wieder, um gegen 280° aufs neue zu schmelzen. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung rothviolett. Bei der Einwirkung von Brom auf die kalte, wässerige Lösung entsteht ein Gemisch von Tribrom-m-Kresol und Dibrom-m-Kresotinsäure, während sich in Essigsäure fast ausschliesslich letztere Verbindung bildet. — $Na.C_{10}H_7O_7 + 3H_2O$. Krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Bei 100° wasserfrei.

Monoäthylester $C_{12}H_{12}O_7 = C_6H(CH_3)(OH)(CO_2.C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Triäthylesters (s. u.) mit der berechneten Menge wässeriger Natronlauge (E., *B.* **32**, 2787; *G.* **31** I, 153). — Nadeln aus Wasser, die 1 Mol. H_2O enthalten. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 224° und zersetzt sich unter Entwickelung von CO_2 und Bildung einer nach Kresol riechenden Flüssigkeit, aus welcher bei der Verseifung neben amorphen Substanzen m-Oxyuvitinsäure erhalten wird. Leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum löslich in Toluol. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung rothviolett.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_7 = C_6H(CH_3)(OH)(CO_2.C_2H_5)_2.CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Kochen des Natrium-Methyloxytrimesinsäuretriäthylesters (s. u.) mit Wasser (E., *B.* **32**, 2783; *G.* **31** I, 148). — Nadeln aus Benzol + Petroleumäther. Monokline (LA VALLE) Kryställchen aus Toluol. Schmelzp.: 137—138°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung stark violett. Liefert beim Erhitzen im luftverdünnten Raume auf 220—230° Methyloxytrimesinsäuretriäthylester und m-Oxyuvitinsäureester; gleichzeitig entwickelt sich viel CO_2 und es gehen wenige Tropfen einer nach Kresol riechenden Flüssigkeit über. Giebt beim 5-stdg. Kochen mit 3%iger, alkoholischer Salzsäure 14% Triäthylester. — $Na.C_{14}H_{15}O_7 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nädelchen aus Wasser. Schmilzt bei 65° im Krystallwasser. Wird bei 100° wasserfrei. Das wasserfreie Salz sintert gegen 130° und ist bei 150° in eine klebrige Flüssigkeit verwandelt. — $Ba(C_{14}H_{15}O_7)_2 + 4H_2O$. Nädelchen aus Wasser.

Triäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = C_6H(CH_3)(OH)(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natrium-Acetondicarbonsäurediäthylester und Aethoxymethylenacetessigester in Alkohol (E., *B.* **32**, 2781; *G.* **31** I, 145). — Monokline (LA VALLE) Kryställchen aus verdünntem Alkohol oder Petroleumäther. Schmelzp.: 47°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Ligroïn, unlöslich in Wasser. — $Na.C_{16}H_{19}O_7$. Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Natriumsalz des Diäthylesters.

Aethyläthersäure $C_{12}H_{12}O_7 = (CH_3)^1C_6H(O.C_2H_5)^3(CO_2H)_3^{2,4,6}$. *B.* Durch Verseifen ihres Monoäthyl- oder Triäthyl-Esters (s. u.) mit überschüssiger, starker Natronlauge (ERRERA, *B.* **32**, 2790; *G.* **31** I, 157). — Scheidet sich aus verdünnteren, wässerigen Lösungen in Nädelchen mit 1 Mol. H_2O ab, aus conc. Lösungen dagegen in wasserfreien Krusten, die bei 242—243° unter Zersetzung schmelzen.

2-Monoäthylester der Aethyläthersäure $C_{14}H_{16}O_7 = (CH_3)^1C_6H(O.C_2H_5)^3(CO_2H)_2^{4,6}(CO_2.C_2H_5)^2$. *B.* Durch kurzes Kochen des Triäthylesters (s. u.) mit verdünnter Natronlauge (E., *B.* **32**, 2789; *G.* **31** I, 156). — Prismatische Kryställchen aus Wasser. Schmelzpunkt: 195°. Schwer löslich in kaltem Wasser. $FeCl_3$ giebt in der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag.

Triäthylester der Aethyläthersäure $C_{18}H_{24}O_7 = CH_3.C_6H(O.C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Durch Kochen der Natriumverbindung des Methyloxytrimesinsäuretriäthylesters (S. 1195) mit C_2H_5J und Alkohol (E., *B.* **32**, 2788; *G.* **31** I, 155). — Oel. Kp: ca. 365° (unter Zersetzung).

2) ***1-Methylphenol(5)-Tricarbonsäure(2,3,4), Cochenillesäure*** $(CH_3)^1C_6H.(OH)^5(CO_2H)_3^{2,3,4}$. *B.* Bei der Oxydation von Cochenillefarbstoff mit $K_2S_2O_8$ in Gegenwart von Alkali, neben α-Coccinsäure (S. 1123) (C. LIEBERMANN, VOSWINCKEL, *B.* **30**, 688). — *Darst.*: LANDAU, *B.* **33**, 2443. — Weisse Nädelchen aus Methylalkohol + $CHCl_3$. Schmilzt bei 224—225° unter CO_2-Entwickelung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Benzol und Aether, in Petroleumäther, CS_2 und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird von $FeCl_3$ roth gefärbt. Giebt mit Bromwasser symmetrische Tribromkresotinsäure $C_6Br_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$. Ist mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte nicht esterificirbar. Beim 1-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 170° entsteht α-Coccinsäure, beim 2—3-stdg. Erhitzen auf 200—210° symmetrische Kresotinsäure, beim Sublimiren oder längeren Erhitzen für sich auf 250—260° β-Coccinsäureanhydrid (S. 1123) (L., V., *B.* **30**, 1733). — $Ca_3(C_{10}H_5O_7)_2 + 7H_2O$ (bei 130°). Nädelchen aus heissem Wasser. Wird erst bei 180° wasserfrei. — $Ba_3(C_{10}H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (bei 130°). Nadeln aus heissem Wasser. Wird ebenfalls erst bei 180° wasserfrei. — $Pb_2.C_{10}H_4O_7$ (LANDAU). — $Ag_3.C_{10}H_5O_7 + H_2O$. Weisser Niederschlag. Giebt bei 75° das Krystallwasser nicht ab.

Trimethylester $C_{13}H_{14}O_7 = C_6H(CH_3)(OH)(CO_2.CH_3)_3$. *B.* Aus cochenillesaurem Silber (s. o.) und CH_3J (L., V., *B.* **30**, 1741). — Krystalle. Schmelzp.: 78—80°.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_7 = C_6H(CH_3)(OH)(CO_2.C_2H_5)_2.CO_2H$. *B.* Beim Lösen des Cochenillesäuretriäthylesters (s. u.) in Alkali (L., V., *B.* **30**, 1741). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 136—137°. Giebt mit $FeCl_3$ keine Rothfärbung.

Triäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = C_6H(CH_3)(OH)(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Aus cochenillesaurem Silber (s. o.) und C_2H_5J (L., V., *B.* **30**, 1741). — Zähes Oel. Löst sich langsam in Alkalien unter Bildung des Diäthylesters (s. o.).

Dimethylester der Methyläthersäure $C_{13}H_{14}O_7 = (CH_3)(CH_3.O)C_6H(CO_2H)(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Neben dem Trimethylester der Methyläthersäure (s. u.), durch 8-stdg. Erhitzen eines Gemisches von cochenillesaurem Silber (s. o.) und Ag_2O mit CH_3J auf 100° (LANDAU, *B.* **33**, 2445). — Nadeln aus Methylalkohol + Wasser. Schmilzt lufttrocken bei 58—62°. Wird im Vacuum wasserfrei und schmilzt dann, nach vorhergehendem Erweichen bei 80°, bei 85—87°. Liefert beim Verseifen mit 5%igem Barytwasser oder 25%igem, wässerigem Kali Cochenillesäure.

Trimethylester der Methyläthersäure $C_{14}H_{16}O_7 = (CH_3)(CH_3.O)C_6H(CO_2.CH_3)_3$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen eines Gemisches von cochenillesaurem Silber (s. o.) oder Cochenillesäuretrimethylester (s. o.) mit Ag_2O und CH_3J auf 100° (L., *B.* **33**, 2444). — Nadeln oder Blättchen aus Methylalkohol und Wasser. Schmelzp.: 111—113°. Liefert bei der Verseifung mit 5%igem Barytwasser oder 25%igem, wässerigem Kali Cochenillesäure.

Acetylcochenillesäure $C_{12}H_{10}O_8 = C_6H(CH_3)(O.CO.CH_3)(CO_2H)_3$. *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von Cochenillesäure mit Acetylchlorid auf 100° (LIEBERMANN, VOSWINCKEL, *B.* **30**, 1742). — Blättchen aus Benzol und Ligroïn. Schmelzp.: ca. 140°. Leicht zersetzlich.

3) ***1-Methylolbenzoltricarbonsäure(2,3,6)*** $C_6H_2(CH_2.OH)^1(CO_2H)_3^{2,3,6}$. Anhydrosäure, Phtaliddicarbonsäure $C_{10}H_6O_6 = (HO_2C)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>O$. *B.* Aus dem Reactionsproduct von dichloressigsaurem Kalium und Kaliumacetat durch Condensation mit Brenztraubensäure in Gegenwart von NaOH bei Wasserbadtemperatur (DÖBNER, *A.* **311**, 137). Aus Phtalidtricarbonsäure (S. 1224) beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen über 200° (D.). — Blättchen mit $2H_2O$ (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 286°. Destillirt über 300° unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und

Aethylacetat, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroleumäther. Durch Schmelzen mit KOH entsteht 1-Methylbenzoltricarbonsäure(2,3,6) (S. 1170). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Prehnitsäure (S. 1217). — $Ca.C_{10}H_4O_6 + 6H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Sr.C_{10}H_4O_6 + 8H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_4O_6 + 4H_2O$. Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert, gemischt mit der vierfachen Menge BaO, bei der trockenen Destillation kein Phtalid, sondern hauptsächlich Toluol. — $Ag_2.C_{10}H_4O_6$. Voluminöser Niederschlag. Löslich in heissem Wasser.

Diäthylester $C_{14}H_{14}O_6 = (C_2H_5.O_2C)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>O$. Nadeln (aus heissem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 112°. Destillirt unter Atmosphärendruck ohne Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol (D., *A.* **311**, 140).

Dianilid $C_{22}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_5.NH.CO)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>O$. *B.* Aus Phtaliddicarbonsäure (2 Thle.) und Anilin (7 Thle.) bei 200—220° (D., *A.* **311**, 140). — Tafeln. Schmilzt über 300°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol.

4) ***2,4,5-Trioxybenzalmalonsäure*** $(HO)_3^{2,4,5}C_6H_2[CH:C(CO_2H)_2]^1$. Anhydrosäure, Aesculetin-α-Carbonsäure $C_{10}H_6O_6 = (HO)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH:C.CO_2H\\O\quad\;\; CO\end{smallmatrix}$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Oxyhydrochinonaldehyd und Malonester in Gegenwart von Piperidin (v. Pechmann, v. Krafft, *B.* **34**, 426). — Gelbe Nädelchen und Kügelchen aus Alkohol. Schmilzt bei 270° unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von Aesculetin (Hptw. Bd. III, S. 567). Schwer löslich. Die gelben Lösungen in Alkohol, Aether und Eisessig fluoresciren blau, in conc. Schwefelsäure grün. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

Aethylester $C_{12}H_{10}O_6 = (HO)_2C_9H_3O_2.CO_2.C_2H_5$. Bräunliche Spiesse aus Methylalkohol, die an der Luft verwittern. Schmelzp.: 244—245°. Die Lösungen in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Aceton fluoresciren blau, in conc. Schwefelsäure grün. Die gelben alkalischen Lösungen fluoresciren nicht. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung olivbraun (v. P., v. K., *B.* **34**, 426).

5) ***2,4,5-Trioxyphenylfumarsäure*** $(HO)_3^{2,4,5}C_6H_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$. Anhydrosäure, Aesculetin-β-Carbonsäure $C_{10}H_6O_6 = (HO)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}C(CO_2H):CH\\O\qquad\quad CO\end{smallmatrix}$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Oxyhydrochinon(-Triacetat) und Oxalessigester durch Kochen mit 50%iger, alkoholischer $ZnCl_2$-Lösung (v. Pechmann, v. Krafft, *B.* **34**, 425). — Citronengelbe Nädelchen mit $1H_2O$ aus Wasser. Wird bei 110° wasserfrei, färbt sich bei 160° dunkler, schmilzt bei 295° unter Braunfärbung. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und Benzol.

Aethylester $C_{12}H_{10}O_6 = (HO)_2C_9H_3O_2.CO_2.C_2H_5$. Goldgelbe Nadeln mit $^1/_2H_2O$ aus Alkohol. Wird bei 110° wasserfrei. Schmilzt bei 207—208°. Löslich mit gelber Farbe in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Aether und Chloroform. Die anfangs blutrothe Lösung in Alkalien wird bald gelbroth. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung grün (v. P., v. K., *B.* **34**, 424).

Dimethylätheranhydrosäure, Dimethyläsculetin-β-Carbonsäure $C_{12}H_{10}O_6 = (CH_3.O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}C(CO_2H):CH\\O\text{———}CO\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Methyliren des Aesculetin-β-Carbonsäureesters (s. o.) und Erwärmen des Productes mit alkoholischem Kali (v. Pechmann, v. Krafft, *B.* **34**, 425). — Goldgelbe Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Sintert bei 230°. Schmilzt bei 241—244°. Die gelben Lösungen in Alkohol, Eisessig und Schwefelsäure zeigen keine Fluorescenz. Dagegen fluoresciren die Lösungen in Aether, Aceton, Benzol und Chloroform grün. Durch Destilliren des Silbersalzes entsteht Aesculetindimethyläther (Hptw. Bd. III, S. 568).

Ib. 4-Propylol(4¹)-säure-Benzoldicarbonsäure(1,3), β-Dicarboxyphenyl-β-Oxypropionsäure $C_{11}H_{10}O_7 = (CO_2H)_2^{1,3}C_6H_3[CH(OH).CH_2.CO_2H]^4$.

5-Bromderivat der Anhydrosäure $C_{11}H_7O_6Br = CO_2H.C_6H_2Br<\begin{smallmatrix}CO\\CH.CH_2.CO_2H\end{smallmatrix}>O$.
B. Bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 160° des 4^2,5-Dibromderivates der Anhydrosäure (S. 1198) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rothem Phosphor (Zincke, Francke, *A.* **293**, 169). — Nadeln aus Salpetersäure (D: 1,4). Schmilzt bei 275—276° zu einem braunen Oel.

Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Benzol und Aether, fast unlöslich in Chloroform. — $Ba.C_{11}H_5O_6Br + 3H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich.

Dimethylester $C_{13}H_{11}O_6Br = C_{11}H_5O_6Br(CH_3)_2$. Blätter aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 102° (Z., F.). Leicht löslich in Aether und Benzol, sehr wenig in kaltem Ligroïn.

4^2, 5-Dibromderivat der Anhydrosäure $C_{11}H_6O_6Br_2 =$ [Formel: CO_2H, CO, >O, CH.CHBr.CO_2H, Br]. *B.* Entsteht neben 4,6-Dibrom-7-Oxydinaphtochinon(5,8)-Carbonsäure(2) (S. 1139) aus Natronlauge von 10% und 4,6-Dibromnaphtochinon(7,8)-Carbonsäure(2) (S. 1087) (Z., F., *A.* **293**, 166). — Hellglänzende Blättchen aus verdünnter Salzsäure. Schmilzt bei 224° unter Zersetzung, erstarrt dann und schmilzt gegen 280°. Sehr leicht löslich in Aether und Eisessig, leicht in warmem Wasser und Salpetersäure, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder Chlorkalk entsteht 6-Bromtrimellithsäure (S. 1167). Mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor entsteht das 5-Bromderivat der Anhydrosäure (S. 1197). Mit Natriumamalgam entsteht 4-Propylsäure-Benzoldicarbonsäure(1,3) (S. 1171). Beim Kochen mit Barytwasser entsteht 4-Aceto-5-Bromisophtalsäure.

Dimethylester $C_{13}H_{10}O_6Br_2 = C_{11}H_4O_6Br_2(CH_3)_2$. Prismen aus Holzgeist. Schmelzpunkt: 168° (Z., F.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aceton und Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

2a. β-o-Carboxyphenylmethylolglutarsäure $C_{13}H_{14}O_7 = (CO_2H)^1C_6H_4[CH(OH).CH(CH_2.CO_2H)_2]^2$. *B.* Die Salze entstehen beim Kochen der Carboxyphenylbutyrolactonessigsäure (s. u.) mit Aetzalkalien (FITTIG, GOTTSCHE, *A.* **314**, 86). — $Ca_3(C_{13}H_{11}O_7)_2 + 10H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_{13}H_{11}O_7)_2 + 10H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_{13}H_{11}O_7$.

Anhydrosäure, Carboxyphenylbutyrolactonessigsäure $C_{13}H_{12}O_6 =$ $CO_2H.C_6H_4.CH.CH(CH_2.CO_2H).CH_2$ (O ——— CO) (?). *B.* Bei der Reduction von β-Phtaloylglutarsäure (S. 1198) mit Natriumamalgam (F., G., *A.* **314**, 83). — Monokline Krystalle aus Aceton. Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O aus Wasser. Schmelzp.: 165°. Sehr wenig löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Ligroïn. — $Ca.C_{13}H_{10}O_6 + 2H_2O$. — $Ba.C_{13}H_{10}O_6 + 6H_2O$. — $Ag_2.C_{13}H_{10}O_6$.

D. *Säuren $C_nH_{2n-14}O_7$ (*S. 2047—2049*).

1. *2-Aethylonsäure-Benzoldicarbonsäure(1,3), o,o'-Dicarboxyphenylglyoxylsäure $C_{10}H_6O_7 = (CO_2H)_2^{1,3}C_6H_3(CO.CO_2H)^2$ (*S. 2047*). *B.* Beim Eintragen unter Umrühren von 48 Thln. $KMnO_4$ in siedender Lösung in die auf 100° erwärmte Lösung von 10 Thln. Naphtalsäureanhydrid (S. 1087) und 4 g NaOH in 40 g Wasser (GRÄBE, BOSSEL, *A.* **290**, 207). Man erwärmt schliesslich 1 Stunde auf 100° und kocht die filtrirte Lösung noch ½ Stunde. — Säulen oder Tafeln aus Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 8,37 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Benzol. Zerfällt beim Erhitzen auf 250° in Wasser, CO_2, CO, Hemimellithsäureanhydrid (S. 1167), Benzaldehyddicarbonsäure und deren Dilacton (S. 1130). — $K_3.C_{10}H_3O_7$ (bei 130°). Blättchen. — $Ca_3.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba_3.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystalle. — $Ag_3.\bar{A}$. Schwer löslich in Wasser. — Dianilinsalz $C_{10}H_6O_7(C_6H_5.NH_2)_2 + H_2O$ (C. LIEBERMANN, *B.* **30**, 695).

Dimethylester $C_{12}H_{10}O_7 = C_{10}H_4O_7(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylglyoxyldicarbonsäure, Holzgeist und Salzsäure (G., B.). — Krystalle aus Holzgeist. Schmelzp.: 154—156°.

Trimethylester $C_{13}H_{12}O_7 = C_{10}H_3O_7(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Silbersalz (s. o.) und CH_3J (G., B.). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 168°.

2. Säuren $C_{11}H_8O_7$ (*S. 2047—2048*).

2) ***o-Carboxybenzoylmalonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH(CO_2H)_2$. Mononitril $CO_2H.C_6H_4.CO.CH(CN)(CO_2H)$ *und Ester desselben s. Benzoylcyanessig-o-Carbonsäure und Ester, Hptw. Bd. II, S. 1962.*

3. *Säuren $C_{13}H_{12}O_7$ (*S. 2048*).

3) ***α-Benzoyltricarballylsäure*** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Triäthylester $C_{19}H_{24}O_7 = C_{13}H_9O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Fumarsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 322) und Natrium-Benzoylessigester (Hptw. Bd. II, S. 1643) (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.*

73, 728). Beim Eintragen von 22 g Chlorbernsteinsäureester (Hptw. Bd. I, S. 658) in die mit 20 g Benzoylessigester (S. 958) versetzte Lösung von 2,4 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 312). Man erwärmt 1/2 Stunde auf 100°. — Grün fluorescirendes Oel. Kp_{10}: 244—245° (R., B.). Kp_{16}: 250°. $D^{20}{}_4$: 1,14557. Beim Kochen mit conc. Salzsäure entsteht Phenacylbernsteinsäure (S. 1135).

4) ***β-Benzoyltricarballylsäure*** $C_6H_5.CO.C(CO_2H)(CH_2.CO_2H)_2$. **Triäthylester** $C_{19}H_{24}O_7 = C_{13}H_9O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Beim Eintragen von 18 g Bromessigester (Spl. Bd. I, S. 478) in die mit 30 g Benzoylbernsteinsäureester (S. 1132) versetzte Lösung von 2,5 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 313). Man kocht 1/2 Stunde. — Hellgelbes Oel. Kp_{14}: 225°. $D^{20}{}_4$: 1,14783. Bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure entsteht β-Benzoylglutarsäure (S. 1135).

5) ***β-Phtaloylglutarsäure, β-o-Carboxybenzoylglutarsäure*** $(CO_2H)^1C_6H_4[CO.CH(CH_2.CO_2H)_2]^2$. *B.* Man löst das Ketodilacton (s. u.) in Natronlauge und fällt mit Salzsäure (FITTIG, GOTTSCHE, *A.* **314**, 77). — Nädelchen aus Aether. Verliert beim Erhitzen Wasser und zeigt dann den Schmelzpunkt 208° des Ketodilactons. Leicht löslich in Aceton, ziemlich löslich in Aether, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser wird ein Theil der Säure in das Ketodilacton verwandelt; diese Umwandlung erreicht ihr Ende, wenn auf 100 Thle. Säure 18,11 Thle. Ketodilacton vorhanden sind; derselbe Gleichgewichtszustand tritt beim Kochen des Ketodilactons mit Wasser ein. — $Ca_3(C_{13}H_9O_7)_2 + 5H_2O$. — $Ba_3(C_{13}H_9O_7)_2 + 9H_2O$. — $Ag_3.C_{13}H_9O_7$.

Ketodilacton $C_{13}H_{10}O_6 = CO_2H.C_6H_4.C\begin{matrix}O.CO.CH_2\\ \vert \qquad\quad \vert\\ \quad CH\\ \vert \qquad\quad \vert\\ O.CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 3 Thln. Tricarballylsäure, 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat auf 240°. Ausbeute: 20% der Theorie (F., G., *A.* **314**, 76). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich in siedendem Wasser, sehr wenig in Aether, unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

4a. Säuren $C_{15}H_{16}O_7$.

1) ***o-Oxybenzylidenbisacetessigsäure*** $HO.C_6H_4.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$. **Diäthylester der Methyläthersäure, Methyläthersalicylidenbisacetessigester** $C_{20}H_{26}O_7 = CH_3.O.C_6H_4.CH[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Durch Condensation von Methyläthersalicylaldehyd und Acetessigester mittels Diäthylamins (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 250). — Krystalle. Schmelzp.: 125°. Geht durch alkoholische Salzsäure in den Diäthylester der 1-Methyl-3-o-Methoxyphenylcyclohexenon(5)-Dicarbonsäure(2,4) (S. 1178), durch Verseifen mit Kalilauge in 1-Methyl-3-o-Methoxyphenylcyclohexenon(5) über. Giebt bei der Einwirkung von Hydroxylamin das Oxim eines Cyclohexenonderivates.

2) ***p-Oxybenzylidenbisacetessigsäure*** $HO.C_6H_4.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$. **Diäthylester der Methyläthersäure, Anisylidenbisacetessigester** $C_{20}H_{26}O_7 = CH_3.O.C_6H_4.CH[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* Anisaldehyd und Acetessigester werden unterhalb 0° mittels Piperidins condensirt (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 247). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, Ligroïn, unlöslich in Wasser. Wird durch HCl unter Wasserabspaltung in den Diäthylester der 1-Methyl-3-p-Methoxyphenylcyclohexenon(5)-Dicarbonsäure(2,4) (S. 1179) übergeführt. Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht 1-Methyl-3-p-Methoxyphenylcyclohexenon(5).

Dioxim $C_{20}H_{28}O_7N_2 = C_{20}H_{26}O_5(:N.OH)_2$. Schmelzp.: 195° (KN., *A.* **303**, 248).

Diimid des Dinitrils der Methyläthersäure (p-Methoxybenzylidenbisaminocrotonsäurenitril bezw. Methoxybenzylidenbisiminobuttersäurenitril) $C_{16}H_{18}ON_4 = (CH_3.O)C_6H_4.CH[C(CN):C(CH_3).NH_2]_2$ oder $CH_3.O.C_6H_4.CH[CH(CN).C(CH_3):NH]_2$. Entsteht bei längerem Stehen von Anisaldehyd und Diacetonitril mit etwas Benzol (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 131). — Prismen (aus Wasser) oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—192° (bei raschem Erhitzen). Schwer löslich in Benzol, ziemlich schwer in Aether. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird NH_3 abgespalten und es bildet sich 1,4-Dihydro-4-p-Methoxyphenyl-2,6-Dimethyl-3,5-Dicyanpyridin.

E. *Säuren $C_nH_{2n-16}O_7$ (*S. 2049*).

Vor I. Methyl-Oxy-α,γ-Diketohydrindendicarbonsäure $C_{12}H_8O_7 = (CH_3)(HO)(CO_2H)C_6H\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CO_2H$.

Dimethylester der Methyläthersäure $C_{15}H_{14}O_7$ = $(CH_3)(CH_3.O)(CH_3.O.CO)$ $C_6H<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH.CO_2.CH_3$. *B.* Zu einem erwärmten Gemisch von 5 g Cochenillemethyläthersäure-Trimethylester (S. 1196) und 0,8 g Natrium giebt man 6 g Essigsäuremethylester langsam hinzu und kocht 5—6 Stunden; das beim Erkalten ausfallende Natriumsalz wird durch 12-stdg. Stehen mit rauchender Salzsäure zerlegt (LANDAU, *B.* **33**, 2447). — Orangegelbes Pulver. Schmilzt bei 98—100° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in kaltem Wasser. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen leicht mit gelber Farbe. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung rothbraun. Verdünnte Schwefelsäure verseift unter Bildung von Methylmethoxy-α,γ-Diketohydrindencarbonsäuremethylester (S. 1137). — $Na.C_{15}H_{13}O_7 + H_2O$. Gelbe Nädelchen aus Wasser. Wird bei 125° wasserfrei. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Säuren $C_{13}H_{10}O_7$.

1) ***Benzoylaconitsäure*** $C_6H_5.CO.C(CO_2H):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Triäthylester $C_{19}H_{22}O_7 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5.CO_2.C.CH_2.CO_2.C_2H_5}{C_2H_5.CO_2.C.CO.C_6H_5}$ (vgl. RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 804). *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat (3,4 g) auf ein Gemisch von Benzoylessigester (9,6 g) (S. 958) und Acetylendicarbonsäureester (8,5 g) (Hptw. Bd. I, S. 729) in Aether (R., CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 785). Durch Einwirkung von Chlorfumarsäureester (Spl. Bd. I, S. 322) auf Natrium-Benzoylessigester (Hptw. Bd. II, S. 1643) (R., WOLF, *Soc.* **69**, 1384). — Gelbes, grün fluorescirendes Oel. Kp_{11}: 236—237°. Liefert mit alkoholischem Ammoniak ein Monamid vom Schmelzp.: 137° (s. u.), mit wässerigem Ammoniak ein Diamid (s. u.). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in CO_2, Alkohol und Phenacyläpfelsäure (S. 1172). Reagirt nicht mit Phenylhydrazin.

Diäthylester des Monoamids $C_{17}H_{19}O_6N = C_6H_5.CO.C_3H_2(CO_2.C_2H_5)_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Triäthylester (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak (R., C., *Soc.* **75**, 785). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 137°.

Monäthylester des Diamids $C_{15}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5.CO.C_3H_2(CO_2.C_2H_5)(CO.NH_2)_2$ (vgl. R., ST., *Soc.* **77**, 805). *B.* Bei 3-tägigem Stehen des Triäthylesters (s. o.) mit conc. Ammoniak (R., W.). — Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 185—186°.

2) ***3-Methylsäure-4-Phenylhexadiën(2,4)-ol(4)-disäure*** $CO_2H.C(OH):C(CO_2H).C(C_6H_5):CH.CO_2H$. Anhydrosäure, γ-Phenyl-α-Pyron-$\alpha'\beta'$-Dicarbonsäure $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH \qquad\qquad CO}{C(CO_2H):C(CO_2H)}>O$. Diäthylester $C_{17}H_{16}O_6 = C_{13}H_6O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Oxalessigester (Spl. Bd. I, S. 372) wird mit Natriumäthylat (in Aether suspendirt) gemischt, langsam mit Phenylpropiolsäure (S. 861) versetzt und 3 Tage stehen gelassen (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 783). — Gelbe, prismatische Platten. Schmelzp.: 94—95°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Säuren $C_{15}H_{14}O_7$.

1) ***1-Methyl-3-m,p-Dioxyphenyl-Cyclohexen(6)-on(5)-dicarbonsäure(2,4)*** $(HO)_2C_6H_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H).CO}{CH(CO_2H).C.CH_3}\geqslant CH$. Diäthylester der Methylenäthersäure $C_{20}H_{22}O_7$ = $CH_2:O_2:C_6H_3.C_7H_7O(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in mit Alkohol angerührten Piperonylidenbisacetessigester (S. 1217) (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 230). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Oxim $C_{20}H_{23}O_7N = CH_2:O_2:C_6H_3.C_7H_7(:N.OH)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Piperonylidenbisacetessigester (S. 1217) und überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wässeriger Lösung und bei Gegenwart von Soda (KN., *A.* **303**, 229). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202° (Zersetzung). Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

2) ***Triketosantonsäure*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C(CH_3).CH.CO.C.OH}{CO.C(CH_3).CH.CO.C.CH(CH_3).CO_2H}$. *B.* Beim vorsichtigen Eintragen von 12 ccm Brom und 12 ccm Chloroform in eine mit 3—4 ccm Wasser angefeuchtete Lösung von 10 g Santonsäure (S. 1044) in 50 ccm Chloroform; nach mehrtägigem Stehen scheiden sich auf Zusatz von Aether zu dem Chloroformrückstand Krystalle ab (FRANCESCONI, *G.* **29** II, 252). — Schmilzt bei 234° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{14}$: —458,7° in Alkohol (c = 2,5). Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, siedendem Wasser und

Essigester. Die wässerige Lösung ist stark gelb gefärbt. — $Ba.C_{15}H_{12}O_7 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser, verliert sein Krystallwasser bei 130°.

Monoäthylester $C_{17}H_{18}O_7 = C_{14}H_{13}O_5.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Triketosantonsäure mit gasförmiger Salzsäure (Fr., *G.* **29** II, 254). — Gelbe Nadeln aus Essigäther und Ligroïn. Schmelzp.: 157—158°. $[\alpha]_D$: —394,1° in Alkohol (c = 1,2).

Dioxim der Triketosantonsäure $C_{15}H_{16}O_7N_2 = C_{15}H_{14}O_5(:NOH)_2$. *B.* Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung der Triketosantonsäure (1 Mol.-Gew.) mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat (10 Mol.-Gew.) (Fr., *G.* **29** II, 255). — Harte, gelbe Masse. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser.

Dioximanhydrid der Triketosantonsäure $C_{15}H_{14}O_6N_2 = C_{15}H_{14}O_5{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}{>}O$. *B.* Beim 10-stdg. Erhitzen von Triketosantonsäure, in 80%igem Alkohol gelöst, mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat (Fr., *G.* **29** II, 256). — Harte Masse, bei 130° erweichend, bei 140° unter Zersetzung schmelzend.

F. *Säuren $C_nH_{2n-18}O_7$ (*S. 2049—2055*).

2. *Säuren $C_{14}H_{10}O_7$ (*S. 2050*).

3) ***Naphtol(1)-Carbonsäure(2)-Malonsäure(3)*** $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH \quad C.CH(CO_2H)_2}{C(OH):C.CO_2H}$ (?).

Triäthylester $C_{20}H_{22}O_7 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH \quad C.CH(CO_2.C_2H_5)_2}{C(OH):C.CO_2.C_2H_5}$?. *B.* Entsteht beim Erhitzen des Reactionsproductes aus 1 Mol.-Gew. 1²-Chlorphenylacetylen (S. 91) mit 2 Mol.-Gew. Malonsäureester (bei Gegenwart von Natriumäthylat) unter vermindertem Drucke auf 230° (Nef, *A.* **308**, 321). — Nadeln (aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol). Schmelzp.: 88° bis 89°. Giebt mit $FeCl_3$ grünblaue Färbung. Geht nach dem Verseifen durch Abspaltung von CO_2 in 2-Methylnaphtol(4) (S. 536) über.

2a. Dioxydiphenylcarbinoldicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_7 = CO_2H.C_6H_3(OH).CH(OH).C_6H_3(OH).CO_2H$.

Formaurindicarbonsäure $CO_2H.C_6H_3(:O):CH.C_6H_3(OH).CO_2H$ s. *S. 1183*.

4. *Säuren $C_{17}H_{18}O_7$ (*S. 2050—2054*).

1) ****2'-Aethyl-3,4,4',5'-Tetraoxy-7-Ketodiphenyläthancarbonsäure(2)*** (*S. 2050—2054*).

***Hydrastin** $C_{21}H_{21}O_6N$ = [Strukturformel: $CH_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}$ Ring mit CH, $CH_3.N$, $CH_2.CH_2$; O—CO, CH·, $O.CH_3$, $O.CH_3$] (*S. 2050—2051*). Quantitative Bestimmung: Gordin, Prescott, *C.* **1899** II, 122; *Ar.* **237**, 441. Quantitative Bestimmung in Extractum Hydrastis liquidum: Rusting, *P. C. H.* **39**, 787; **40**, 365; vgl. dazu Linde: *P. C. H.* **40**, 97. — $C_{21}H_{21}O_6N.2HCl$ (Norton, Newman, *C.* **1897** II, 1186). — **Hydrastinhexajodid** $C_{21}H_{21}O_6N.HJ.J_5$. *B.* Auf Zusatz einer verdünnten Hydrastinsalzlösung zu einer überschüssigen Jod-Jodkaliumlösung (G., Pr., *C.* **1899** II, 122; *Ar.* **237**, 440). Dunkel braunes, amorphes Pulver. Sehr wenig löslich in Aether, Benzol und kaltem Chloroform, leichter in heissem Chloroform und Alkohol. — $*C_{21}H_{21}O_6N.H_2SO_4$ (N., N.). — $2Ca(H_2PO_4)_2.3C_{21}H_{21}NO_6$. Amorph. Schmelzp.: 126—128° (N., N.). — **Pikrat** $C_{21}H_{21}O_6N.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (N., N.).

S. 2051, Z. 9 v. o. statt: „$C_6H_3N_2O_7$" *lies:* „$C_6H_3N_3O_7$".

***Methylhydrastamid** $C_{22}H_{26}O_6N_2 = (CH_3.O)_2C_6H_2(CO.NH_2).CO.CH_2.C_6H_2(O_2:CH_2).CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ (*S. 2052*). *B.* {. . . . (Freund, Heim, ...}; D.R.P. 58394; *Frdl.* III, 972).

S. 2053, Z. 7 v. u. statt: „$(C_{25}H_{28}N_2O_5.HCl)_2$" *lies:* „$(C_{25}H_{28}O_5N_2.HCl)_2PtCl_4$".

***Aethylhydrastamid** $C_{23}H_{28}O_6N_2$ (*S. 2054*). *B.* {. . . . (Freund, Heim, ...}; D.R.P. 58394; *Frdl.* III, 972).

***Allylhydrastamid** $C_{24}H_{28}O_6N_2$ (*S. 2054*). *B.* {. . . . (Freund, Philips, ...}; D.R.P. 58394; *Frdl.* III, 972).

5. *β-**Usninsäure** *(S. 2054, Z. 5 v. u.) ist zu streichen, weil lediglich ein Gemenge von Usninsäure (s. u.) und Atranorin (Spl. Bd. II, S. 1219)* (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 236, 273).

6. * **Barbatinsäure** *(S. 2054—2055).* Zusammensetzung nach HESSE, *B.* **30**, 358: $C_{22}H_{24}O_8$. — *V.* In Usneaarten: H., *J. pr.* [2] **57**, 239. In Usnea longissima (ACH.) (ZOPF, *A.* **297**, 293). In Alectoria ochroleuca (EHRH.) (neben Usninsäure, s. u.) (Z., *A.* **306**, 298). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 186°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, heissem Benzol und Eisessig. Die Lösungen in Alkalien sind farblos, in conc. Schwefelsäure gelbgrünlich. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — $2K.C_{22}H_{23}O_8 + 3H_2O$. — $Ba(C_{22}H_{23}O_8) + 3H_2O$. Leicht löslich in heissem Wasser. — $Cu(C_{22}H_{23}O_8)_2$. Apfelgrüner Niederschlag (H., *J. pr.* [2] **57**, 239).

Aethylester $C_{24}H_{28}O_8 = C_{22}H_{23}O_8(C_2H_5)$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes (s. o.) mit C_2H_5J auf 150° (H., *J. pr.* [2] **57**, 239). — Prismen. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung blauviolett.

6a. Coccellsäure $C_{20}H_{22}O_7$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2059 und Spl. Bd. II, S. 1207.*

G. * Säuren $C_nH_{2n-20}O_7$ *(S. 2055—2059).*

Vor 1. Säuren $C_{14}H_8O_7$.

1) ***Naphtochinon(3,4)-Oxalessigsäure(1)*** $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{---}CO\\C[CH(CO_2H).CO.CO_2H]\end{matrix}>CH$.

2-Chlornaphtochinon(3,4)-Oxalessigsäure(1)-Diäthylester $C_{18}H_{15}O_7Cl$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{---}CO\\C[CH(CO_2.C_2H_5).CO.CO_2.C_2H_5]\end{matrix}>CCl$. *B.* Aus 3,4-Dichlornaphtochinon(1,2) und Natrium-Oxalessigester in Alkohol (H. HIRSCH, *B.* **33**, 2417). — Orangerothe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 127,5°. Natriumäthylat färbt die alkoholische Lösung rothbraun.

2) ***Naphtochinon(1,4)-Oxalessigsäure(2)*** $C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH\\CO.C.CH(CO_2H).CO.CO_2H\end{matrix}$.

3-Chlornaphtochinon(1,4)-Oxalessigsäure(2)-Diäthylester $C_{18}H_{15}O_7Cl = C_{10}H_4O_2Cl.CH(CO_2.C_2H_5).CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2,3-Dichlornaphtochinonl(1,4) mit Natrium-Oxalessigester in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2407). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 117—118°. Giebt mit Natriumalkoholat eine fuchsinrothe Lösung.

2. * Säuren $C_{16}H_{12}O_7$ *(S. 2055).*

2) ***4 (oder 5),7,7'-Trioxystilbendicarbonsäure(2,2')*** $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(OH)C_6H_3(OH).CO_2H$. Dianhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O\ \ O<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>C_6H_3.OH$ *s. Oxybiphtalyl, Hptw. Bd. II, S. 1816, Z. 4 v. u.*

3. * Säuren $C_{17}H_{14}O_7$ *(S. 2055—2056).*

1) ***Säure*** $(OH)_2C_6H_2(C_2H_3).CH_2.CO.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$ *(S. 2055—2056).* Imid der Hydrastonsäure *(S. 2055—2056) s. Hydrastphtalimidin, Hptw. Bd. II, S. 2054.*

4. * Säuren $C_{18}H_{16}O_7$ *(S. 2056—2059).*

1) * ***Usninsäure*** *(S. 2056—2059).* Constitution: $CH_3.CO.\overset{O\text{—}CO}{C:C.C:C.CH}.C_8H_{11}$ mit $\underset{CO\ \ O\ \ \ CO_2H}{}$ (WIDMAN, *A.* **310**, 287; vgl. dagegen: PATERNÒ, *R. A. L.* [5] **9 II**, 131). Die aus den Flechten gewonnene Usninsäure ist theils rechtsdrehend, theils linksdrehend, theils inactiv (W., *A.* **310**, 230). Dieser Umstand ist bei den früheren Untersuchungen nicht beachtet worden, wodurch sich die abweichenden Beobachtungen verschiedener Forscher erklären (vgl. auch SALKOWSKI, *A.* **314**, 97). Im Folgenden sind zunächst die Untersuchungen zusammengestellt, welche ohne Rücksicht auf das optische Drehungsvermögen der Usninsäure angestellt wurden; zu Präparaten dieser Art gehört auch die im Hptw. Bd. II, S. 2057 sub 2 aufgeführte „Carbousninsäure". d-, l- und rac. Usninsäure s. S. 1203.

V. {. . . . . In Parmelia perlata (HESSE, *A.* **284**, 273)} und anderen Flechten; vgl. ZOPF, *A.* **297**, 311. In Parmelia caperata (H., *J. pr.* [2] **57**, 435). In Parmelia incurva (PERS.) FR. (Z., *A.* 313, 317). In Cladina silvatica, Cl. alpestris und Cladonia amaurocraea, aber nicht in Cladonia rangiferina (Z., *A.* **300**, 322—330). In Cladonia deformis (L.)

und Cl. cyanipes (SOMMERFELT) (Z., *A.* **313**, 317). In Placodium saxicolum (H., *B.* **30**, 357; *J. pr.* [2] **58**, 480). In Placodium crassum und Pl. lagascae (Z., *A.* **295**, 297). In Platysma cucullatum (BELL.), Platysma diffusum Nyl. und Alectoria ochroleuca (EHRH.) (Z., *A.* **306**, 293, 312). In Alectoria sarmentosa (ACH.) Nyl. (Z., *A.* **313**, 317). In Usnea longissima, Cetraria pinastri (H., *B.* **30**, 357). In Ramalina thrausta (ACH.) (Z., *A.* **313**, 317). In Lecanora varia (Z., *A.* **295**, 297). In Hämatomma ventosum (L.) SCHAERER (Z., *A.* **295**, 252). In Everniaarten: H., *J. pr.* [2] **57**, 246 ff. Usninsäure kommt nicht vor, entgegen den Angaben von KNOP, in Biatora lucida, auch nicht in Rhizocarpon geographicum (Z., *A.* **295**, 238). Verbreitung in Flechten: s. H., *J. pr.* [2] **58**, 560; WIDMAN, *A.* **310**, 230. — *Darst.* Durch Extraction der Flechten mit Benzol.

Ueber das optische Drehungsvermögen von Usninsäuren verschiedener Herkunft vgl.: S., *A.* **314**, 102. Usninsäure wird aus der Lösung ihres Kaliumsalzes durch CO_2 ausgeschieden (H., *J. pr.* [2] **57**, 236). Beim Erhitzen mit Alkohol oder Aceton (H.) entsteht aus d-, l- und rac.-Usninsäure unter Abspaltung von CO_2 inactive Decarbousninsäure (S. 1204) und wenig Isodecarbousninsäure (S. 1205) (W., *A.* **310**, 277). Giebt bei längerem Kochen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol keinen Ester. Bleibt beim Lösen in warmem Essigsäureanhydrid unverändert. Mit Jod + Kalilauge entsteht CHJ_3. Aus der rac.-Usninsäure erhält man durch Oxydation mittels $KMnO_4$-Lösung Usnonsäure (S. 1205—1206) (W., *A.* **310**, 278). Bei der Kalischmelze entsteht Usnidinsäure (S. 1205) (H., *J. pr.* [2] **63**, 526). Zur Zusammensetzung der Usninsäuresalze vgl.: S., *A.* **314**, 106; H., *J. pr.* [2] **63**, 523.

d-Usninsäure. *V.* In Usnea ceratina, Usnea longissima, Cladonia rangiferina, Parmelia caperata, Placodium saxicolum (H., *J. pr.* [2] **62**, 321; **63**, 522; W., *A.* **310**, 243). Neben Divaricatsäure (S. 1234) in Evernia divaricata L. (Z., *A.* **317**, 137). — Schmelzp.: 195—197° (H.); 203° (W.). Unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +494,1° (in Chloroform, c = 2, t = 15°) (W., vgl.: H., S.). Geht beim Schmelzen in rac. Säure (s. u.) über (W., *A.* **310**, 243) — $Na.C_{18}H_{15}O_7 + 2H_2O$. Blassgelbe Nadeln. — $K.C_{18}H_{15}O_7 + 3H_2O$. Fast farblose Krystalle aus Wasser. — $Sr.C_{18}H_{14}O_7 + 2H_2O$. Gelbliche Prismen; in Wasser etwas löslich. Reagirt alkalisch. — $Ba(C_{18}H_{15}O_7)_2 + 4H_2O$. Gelbliche Krystalle.

l-Usninsäure. *V.* In Cetraria pinastri (H., *J. pr.* [2] **62**, 321). In verschiedenen Cetraria-, Cladonia- (WIDMAN, *A.* **310**, 243) und Placodium-Arten (Z., *A.* **317**, 115, 117). — Schmelzp.: 197° (H.); 203° (W.). Unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —494,1° (in Chloroform, c = 2, t = 15°) (W., vgl.: H.). — $Na.C_{18}H_{15}O_7 + 2H_2O$. Nadeln oder vierseitige Blättchen. Das Wasser entweicht im Vacuum-Exsiccator (W., *A.* **310**, 243). — $K.C_{18}H_{15}O_7 + 3H_2O$.

rac.-Usninsäure. *V.* In Cladonia rangiferina (W., *A.* **310**, 244). — *B.* Beim Schmelzen der activen Säuren (s. o.) (H., *J. pr.* [2] **62**, 321). Durch Mischen der beiden activen Componenten (W., *A.* **310**, 244). — Schmelzp.: 192—193° (H.); 191—192° (W.). Unlöslich in Wasser. — $Na.C_{18}H_{15}O_7 + 2H_2O$. Das Krystallwasser entweicht im Vacuum-Exsiccator nicht (W., *A.* **310**, 244). — $K.C_{18}H_{15}O_7 + H_2O$. Krystalle.

*Usninsäureanhydrid $C_{36}H_{30}O_{13}$ (*S. 2057, Z. 1 v. o.*) ist zu streichen, vgl.: HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 329.

rac.-Usninsäureamid $C_{18}H_{17}O_6N$. Constitution:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad O\!-\!\!-\!CO \\ CH_3.CO.C\!:\!C.C\!:\!C.CH.C_8H_{11} \\ \qquad\qquad CO\!-\!O \quad CO.NH_2 \end{array}$$

(WIDMAN, *A.* **310**, 295). *B.* Eine stark benzolhaltige, alkoholische Lösung von Usninsäure wird mit conc. Ammoniak 2 Stunden gekocht und mit Essigsäure angesäuert; ein Nebenproduct wird durch Kalilauge entfernt (W., *A.* **310**, 259). — Rhombische Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 245—246°.

Usninsäureanilid $C_{24}H_{21}O_6N = C_{17}H_{15}O_5.CO.NH.C_6H_5$. *d-Usninsäureanilid (*S. 2057, Z. 25 v. u.*). Schmelzp.: unbestimmt, ca. 157—158°. $[\alpha]_D^{16}$ in Chloroform: +28,6° (p = 2,53) (W., *A.* **310**, 256).

l-Usninsäureanilid. $[\alpha]_D^{15}$: —28,45° (p = 1,19) (W., *A.* **310**, 256).

rac.-Usninsäureanilid. Schmilzt scharf bei 232° (W., *A.* **310**, 257).

Benzoylderivat der Usninsäure $C_{18}H_{15}O_7.C_7H_5O$ oder $C_{18}H_{16}O_8(C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Usninsäure in verdünnter Kalilauge und Benzoylchlorid (PATERNÒ, *R. A. L.* [5] **9** II, 124). — Orangegelbe, monokline (MILLOSEVICH) Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 218—220°.

Usninsäureoxim $C_{18}H_{17}O_7N$. Constitution:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad O\!-\!CO \\ CH_3.C.C\!:\!C.C\!:\!C.CH.C_8H_{11} \\ \quad HO.N\;\; CO\!-\!O \quad CO_2H \end{array}$$

(W., *A.* **310**, 289). *B.* Aus alkalischer Lösung der Säure mit Hydroxylamin (W., *A.* **310**, 250). — d- und l-Oxim sind nicht rein erhalten worden. — rac.-Oxim. Prismatische

Nädelchen. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: 243—244° (unter Zersetzung).

O— CO

d-Usninsäureoximanhydrid $C_{18}H_{15}O_6N$. Constitution: $CH_3.C—C:C.C:C.CH.C_8H_{11}$

N.O.CO O— CO

(W., *A.* **310**, 290). *B.* d-Usninsäure (S. 1203) wird in Benzol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylaminacetat gekocht, die Lösung dann eingedampft (W., *A.* **310**, 252). — Prismen oderTafeln. Schmelzp.: 230°. Schwer löslich in heissem Alkohol und Benzol, sehr langsam in Alkali. Bleibt bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert. Bei der Einwirkung von methylalkoholischem Natriummethylat entsteht die Verbindung $C_{19}H_{19}O_7N$ (s. u.).

Paternò (*R. A. L.* [5] **9** II, 127) erhielt aus usninsaurem Kalium und $NH_3O.HCl$ in Alkohol ein Oxim $C_{18}H_{15}O_6N$ vom Schmelzp.: 215—220° (zuweilen auch 226—228°).

O——CO

Verbindung $C_{19}H_{19}O_7N = CH_3.C—C:C.C(OH):C.CH.C_8H_{11}$. *B.* d-Usninsäure-

N.O.CO CO₂.CH₃

oximanhydrid (s. o.) wird mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat schnell eingedampft (Widman, *A.* **310**, 254). — Hellgelbe, quadratische Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 147° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in kalter Kalilauge und lauwarmer Sodalösung.

Acetylderivat des rac.-Usninsäureoxims $C_{20}H_{19}O_8N = C_{18}H_{16}O_6:N.O.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen des Oxims (S. 1203—1204) mit Essigsäureanhydrid (W., *A.* **310**, 251). — Hellgelbe Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 194° unter Zersetzung.

d-Usninsäureoximanilid $C_{24}H_{22}O_5N_2$. *B.* Usninsäureanilid (S. 1203) wird in wenig Benzol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylaminacetat 1 Stunde gekocht (W., *A.* **310**, 259). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 222—230°. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren.

Usninsäuresemicarbazon $C_{19}H_{19}O_7N_3$. d-Verbindung. *B.* d-Usninsäure wird in siedendem Benzol gelöst, die Lösung in siedenden Alkohol gegossen, mit einer conc. Lösung von salzsaurem Semicarbazid versetzt und eingeengt (W., *A.* **310**, 254). — Zersetzt sich bei 219—220°. Ziemlich leicht löslich in verdünntem Alkohol.

l-Verbindung. Zersetzt sich bei 219—220° (W.).

rac.-Verbindung. Zersetzt sich bei 211° (W.).

Phenylhydrazinderivate der Usninsäuren *siehe Hptw. Bd. IV, S. 727 und Spl. dazu.*

* **„Decarbousneïn", „Decarbousnin", Decarbousninsäure** $C_{17}H_{18}O_6$. (*Die im Hptw. Bd. II, S. 2057, Z. 4 v. o. als Decarbousneïn aufgeführte Verbindung ist identisch mit dem Bd. II, S. 2057, Z. 18 v. u. aufgeführten Decarbousnin, aber verschieden von der Bd. II, S. 2057, Z. 7 v. u. aufgeführten Decarbousninsäure, über letztere vgl. Spl. Bd. II, S. 1206*).

O——CO

Constitution: $CH_3.CO.CH:C.C(OH):C.CH(CO_2H).C_8H_{11}$ (Widman, *A.* **310**, 288). *B.* {Beim Erhitzen von Usninsäure mit Alkohol} oder glatter mit Aceton auf 150° (Rohr) (Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 237). Aus d-, l- oder i-Usninsäure beim Erhitzen mit dem vierfachen Gewicht Alkohol auf 150° (6 Stunden) (neben wenig Isodecarbousninsäure, S. 1205) (W., *A.* **310**, 267). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177° (W.); 178° (H.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in warmem Chloroform und Eisessig, schwer in CS_2 und siedendem Benzol. Optisch inactiv. Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ braunroth gefärbt. Die mittels KOH oder Soda hergestellten gelben, alkalischen Lösungen färben sich an der Luft roth, dann braun und reduciren beim Erwärmen sowohl alkalische Kupfer-, als ammoniakalische Silber-Lösung. Kaliumpermanganat oxydirt sofort. Die Säure ist zweibasisch, ihre Salze sind nicht krystallisirt zu erhalten; die Alkalisalze sind in Wasser äusserst leicht löslich. Durch Einwirkung von Semicarbazid entsteht das Hydrazon $C_{17}H_{20}O_5N_2$ (S. 1205). Durch Einwirkung von warmer Schwefelsäure entsteht Usnolsäure (S. 1205), durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Diacetylverbindung von Paternò's Decarbousninsäure (S. 1206) (Paternò, *R. A. L.* [5] **9** II, 129).

* **Acetyldecarbousninsäure** $C_{19}H_{20}O_7$ (*S. 2057, Z. 8 v. o.* Constitution: $CH_3.CO.$

O——CO

$CH:C.C(O.CO.CH_3):C.CH(CO_2H).C_8H_{11}$ (W., *A.* **310**, 296). *B.* Decarbousninsäure (s. o.) wird mit Acetanhydrid 1 Stunde lang schwach erwärmt und das Gemisch dann eine

Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen (W., *A.* **310**, 270). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 120—121°. Löslich in kalter Natronlauge. Wird in alkoholischer Lösung von $FeCl_3$ dunkelbraunroth gefärbt. Giebt beim Kochen mit Hydroxylaminacetat in alkoholischer Lösung eine stickstoffhaltige Verbindung [Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmelzp.: 165° unter Gasentwickelung] (W., *A.* **310**, 273).

Decarbousninsäureanilid $C_{23}H_{23}O_5N$. Constitution: $CH_3.CO.CH:C.C(OH):C.CH(CO.NH.C_6H_5).C_8H_{11}$ (O—CO bridge) (W., *A.* **310**, 299). *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen einer alkoholischen Decarbousninsäure-Lösung (S. 1204) mit 2 Mol.-Gew. Anilin (W., *A.* **310**, 275). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 235°. Sehr wenig löslich in Alkohol, langsam in kalter Kalilauge.

Decarbousninsäureoximanhydrid $C_{17}H_{17}O_5N$. Constitution:

O—CO

$CH_3.C.CH:C.C:C.CH.C_8H_{11}$ (W., *A.* **310**, 295). *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer

N.OH O—CO

Mengen Decarbousninsäure (S. 1204) und Hydroxylaminacetat in alkoholischer Lösung (W., *A.* **310**, 271). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214°. Schwer löslich in siedendem Methyl- und Aethyl-Alkohol, leicht in kalter Natronlauge. Die Lösung färbt sich an der Luft grün, dann dunkelbraun. Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ grünschwarz gefärbt. Wird beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure im Wasserbade langsam angegriffen, bei längerer Einwirkung tritt Verharzung ein (W., *A.* **310**, 273).

Eine mit Decarbousninsäureoximanhydrid wahrscheinlich identische Verbindung $C_{17}H_{17}O_5N$ entsteht beim Zerlegen des Acetylderivates des Decarbousninsäureoximanhydrids (s. u.) durch Alkalilauge beim Erwärmen (W., *A.* **310**, 272). — Rhombische Tafeln (aus Aethylacetat) oder lancettförmige Blätter (aus Holzgeist). Schmelzp.: 216—217°. Leicht löslich in Essigester, ziemlich schwer in siedendem Methyl- oder Aethyl-Alkohol, leicht in kalter Natronlauge. Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ grünschwarz gefärbt.

Acetylderivat des Decarbousninsäureoximanhydrids $C_{19}H_{19}O_6N = C_{17}H_{16}O_4:NO.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen des Decarbousninsäureoximanhydrids (s. o.) mit Acetanhydrid (Widman, *A.* **310**, 272). — Nadeln (aus Methylalkohol). Sehr leicht löslich in warmem Holzgeist oder Alkohol, schwer in kaltem Holzgeist und Aether, unlöslich in kalter Natronlauge. Liefert beim Erwärmen mit Alkalilauge eine bei 216—217° schmelzende Verbindung $C_{17}H_{17}O_5N$, die wahrscheinlich identisch ist mit dem Oximanhydrid der Decarbousninsäure (s. o.). Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

Hydrazon der Decarbousninsäure $C_{17}H_{20}O_5N_2$. *B.* Aus Decarbousninsäure (5 Thle.) (S. 1204) und salzsaurem Semicarbazid (3 Thle.) (Spl. Bd. I, S. 822) in alkoholisch-wässeriger Lösung (W., *A.* **310**, 274). — Krystalle. Schmelzp.: 237°. Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ schwarz gefärbt.

Isodecarbousninsäure $C_{17}H_{18}O_6$. *B.* Bildet sich bei der Darstellung der Decarbousninsäure (S. 1204) als Nebenproduct und ist in deren Mutterlauge enthalten (W., *A.* **310**, 276). — Platte Nadeln oder langgestreckte Blätter. Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Chloroform, sehr leicht in kalter Natronlauge mit gelber Farbe. Optisch inactiv. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv schwarzviolett gefärbt. Bleibt bei mehrstündigem Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung unverändert. Liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit alkoholischer Hydroxylaminacetatlösung ein amorphes, stickstoffhaltiges Product, das beim Erwärmen mit Acetanhydrid verharzt.

***Usnolsäure** (*S. 2057*). *B.* Aus Decarbousninsäure (S. 1204) durch H_2SO_4 in der Wärme (Paternò, *R. A. L.* [5] **9** II, 129). — Schmelzp.: 208—210° (Zopf, *A.* **306**, 294). Die aus l-Usninsäure bereitete Usnolsäure ist optisch inactiv (Salkowski, *A.* **314**, 110).

Usnidinsäure $C_{18}H_{18}O_8 + 2H_2O$. *B.* Aus Usninsäure durch kurzes Schmelzen mit Kali (Hesse, *J. pr.* [2] 63, 525). — Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 195° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heissem Chloroform, leicht in Alkohol. Einbasische Säure. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blaugrün gefärbt. Die ammoniakalische Lösung wirkt reducirend.

Salkowski (*B.* 8, 1461; *A.* **314**, 109) erhielt bei der Kalischmelze der Usninsäure eine Säure $C_9H_{10}O_4$ oder $C_9H_8O_4$ — Nadeln, Schmelzp.: ca. 197° —, welche er **Usnetinsäure** nennt, und welche beim Erhitzen unter CO_2-Abgabe **Usnetol** ($C_8H_{10}O_2$ oder $C_8H_8O_2$; gelbe Nadeln; Schmelzp.: 176°) liefert.

O CO

Usnonsäure $C_{18}H_{16}O_8$. Constitution: $CH_3.CO.C:C.C:C.C(OH).C_8H_{11}$ (Widman, *A.* **310**,

CO—O CO_2H

300). *B.* Aus rac. Usninsäure durch Oxydation mittels $KMnO_4$ (W., *A.* **310**, 278). — Gelbe, schiefe, rhomboïdale oder unregelmässig sechsseitige Tafeln. Fängt bei 160° an roth zu werden und zersetzt sich unter Gasentwickelung und Zusammensintern ohne bestimmten Schmelzpunkt. Schwer löslich in heissem Alkohol oder Benzol, leichter in einer Mischung beider, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Aether und kaltem Eisessig. Die Säure ist sehr unbeständig und wird durch Lösungsmittel leicht in einen nicht krystallisirenden Syrup übergeführt. Ihre alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. Giebt weder beim Erwärmen mit Acetanhydrid noch beim Schütteln damit in alkalischer Lösung eine Acetylverbindung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung nur sehr schwach. Ist zweibasisch. Die Lösungen der Alkalisalze sind stark gelb bis rothgelb. — Ammoniumsalz. Gelbe, rectanguläre Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

Die im Hptw. Bd. II, S. 2057, Z. 21 v. o. aufgeführte ***Carbousninsäure*** *ist als solche zu streichen. Vgl. Spl. Bd. II, S. 1202, die Bemerkung bei Usninsäure.*

Das im Hptw. Bd. II, S. 2057, Z. 25 v. u. aufgeführte **Anilid** *ist identisch mit d-Usninsäureanilid (s. Spl. Bd. II, S. 1203).*

*Decarbousnin $C_{17}H_{18}O_6$ *(S. 2057, Z. 18 v. u.) ist identisch mit Decarbousneïn s. Spl. Bd. II, S. 1204.*

Die von PATERNÒ *Decarbousninsäure $C_{15}H_{16}O_5$ (*S. 2057, Z. 7 v. u.*) genannte Verbindung, für welche ein anderer Name passender wäre, konnte von WIDMAN, *A.* **310**, 281 nicht erhalten werden; vgl. dazu P., *R. A. L.* [5] **9** II, 124.

*Diacetylverbindung von Paternò's Decarbousninsäure $C_{19}H_{20}O_7 = C_{15}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$ (*S. 2058, Z. 6 v. o.*). *B.* Aus Decarbousneïn (S. 1204) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (P., *R. A. L.* [5] **9** II, 129). — Prismen aus Benzol.

*Pyrousnetinsäure $C_{14}H_{14}O_6$ (*S. 2058*) und *Pyrousninsäure $C_{12}H_{12}O_5$ (*S. 2058*) von PATERNÒ konnte WIDMAN (*A.* **310**, 281) nicht wiedererhalten; vgl. dazu P., *R. A. L.* [5] **9** II, 124.

S. 2058, Z. 21 v. o. streiche: „Salkowski".
S. 2058, Z. 23 v. o. statt: „1 Stunde" lies: „¼ Stunde".
S. 2058, Z. 24 v. o. statt: „Sauerstoff" lies: „Wasserstoff".
S. 2058, Z. 36 v. o. streiche: „Salkowski".

*Zeorin und Sordidin (*S. 2058—2059*). In der in Deutschland vorkommenden Lecanora sordida (PERS.), welche mit der von PATERNÒ untersuchte Flechte identisch sein soll, konnten Zeorin und Sordidin nicht nachgewiesen werden (ZOPF, *A.* **295**, 270; HESSE, *J. pr.* [2] **58**, 482).

Zeorin $C_{52}H_{88}O_4$ (H.) findet sich in Physica caesia (HOFFM. NYLANDER); in Lecanora thiodes (SPRENGEL) (Z., *A.* **295**, 243, 255); in Lecanora epanora (ACH.) und in Cladonia deformis (L.) (Z., *A.* **313**, 328, 330); in Placodium saxicolum (H., *J. pr.* [2] **58**, 482); in Anaptychia speciosa (WULFEN) (Z., *A.* **297**, 274); in Dimelaena oreïna und Urceolaria cretacea (Z.). Uebersicht über die Verbreitung in Flechten: Z., *A.* **295**, 296. — Sechsseitige Doppelpyramiden aus Alkohol. Schmelzp.: 230—231° (H.). Gegen wässerige, ätzende oder kohlensaure Alkalien ganz indifferent. Beim Kochen mit Alkohol und rauchender Salzsäure entsteht Zeorinin und Isozeorinin (s. u.) durch Abspaltung von $2H_2O$ (H., *J. pr.* [2] **58**, 482). Zeigt beim Betupfen mit conc. Schwefelsäure folgende Farbenscala: citronengelb, goldgelb, rothgelb, zinnoberroth, dunkelhimbeerroth, schmutzigviolett. Die Lösung in viel conc. Schwefelsäure ist gelb. Wird von $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung schmutzigweinroth, rothviolett oder schwach rothbraun gefärbt (Z.).

*Zeorinin $C_{52}H_{84}O_2$ (*S. 2058*). Rhombische Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt: 182—184°; krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit $2H_2O$ in langen Nadeln vom Schmelzp.: 159—161°. Geht durch längeres Kochen mit alkoholischer Salzsäure in Isozeorinin (s. u.) über (H., *J. pr.* [2] **58**, 183).

Isozeorinin $C_{52}H_{84}O_2$. *B.* Aus Zeorinin (s. o.) durch längeres Kochen mit Alkohol und rauchender Salzsäure und Eintragen in Wasser (H., *J. pr.* [2] **58**, 485). — Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 184—185°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalien.

4a. 1,5-Bis-o-carboxyphenyl-Pentanon(3)-diol(1,5) $C_{19}H_{18}O_7 = CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$.

Dilacton, Diphtaliddimethylketon $C_{19}H_{14}O_5 = C_6H_4\langle{}^{CH.CH_2.CO.CH_2.CH}_{CO}\rangle O \quad O\langle{}_{CO}\rangle C_6H_4$.

B. Man löst 10 g o-Phtalaldehydsäure (S. 949) und 9 g Aceton in 900 g Wasser, lässt

mit 40 ccm 10%iger Natronlauge 1—2 Tage stehen und säuert an (HAMBURGER, *M.* **19**, 427). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156—157°.

Oxim $C_{19}H_{15}O_5N = \left[C_6H_4<\begin{matrix}CH.CH_2.\\CO.O\end{matrix}\right]_2 C:N.OH$. *B.* Aus dem Diphtaliddimethylketon, $NH_2.OH.HCl$ und Natronlauge beim Stehen in alkoholischer Lösung (H., *M.* **19**, 432). Undeutlich krystallinisch. Schmilzt bei 197—203° unscharf. Fast unlöslich in Wasser, Eisessig und Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

5. *Coccellsäure (*S. 2059*). Zusammensetzung: $C_{20}H_{22}O_7$. *V.* In Cladonia coccifera (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 274). In Cladonia Floerkeana (FR.) (H., *J. pr.* [2] **58**, 471). In Cladonia amauracrea (FL.) (ZOPF, *A.* **300**, 330). — Nadeln aus Aether. Spaltet sich mit siedender Jodwasserstoffsäure in Coccellinsäure (s. u.) und Rhizoninsäure (S. 1036), welch' letztere weiter zu β-Orcin (S. 584), CO_2 und CH_3J zersetzt wird (H., *J. pr.* [2] **62**, 446): $C_{20}H_{22}O_7 + H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + C_{10}H_{12}O_4$; $C_{10}H_{12}O_4 + HJ = C_8H_{10}O_2 + CO_2 + CH_3J$.

Coccellinsäure $C_{10}H_{12}O_4$. *B.* Aus Coccellsäure durch Jodwasserstoffsäure (H., *J. pr.* [2] **62**, 447). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 176—177°. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Färbt sich mit $FeCl_3$ blauviolett. Liefert bei stärkerem Erhitzen ein farbloses Sublimat.

H. *Säuren $C_nH_{2n-22}O_7$ (*S. 2059*).

1. *Säuren $C_{15}H_8O_7$ (*S. 2059*).

3) ***Naphthydrindonchinondicarbonsäure*** $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.CH(CO_2H)\\ \cdot\cdot \\CO.C.CH(CO_2H)\end{matrix}>CO$. Diäthylester $C_{19}H_{16}O_7 = C_{15}H_6O_7(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Zufügen von Natriumäthylat zur heissen alkoholischen Lösung des Naphtochinonbismalonesters (S. 1230), bis die Flüssigkeit grün gefärbt erscheint, sofortiges Abkühlen und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure (C. LIEBERMANN, *B.* **33**, 577). — Dunkelgrüne, violettschimmernde Nadeln aus Alkohol.

2. Säuren $C_{16}H_{10}O_7$.

1) ***Phtaloylphtalsäure, Benzophenontricarbonsäure(2',3,4)*** $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation der o-Xylolphtaloylsäure (S. 1009) mittels $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (LIMPRICHT, MARTENS, *A.* **312**, 104). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus heissem Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 189°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und CS_2, löslich in etwa 20 Thln. siedendem Wasser. — $(NH_4)_3.C_{16}H_7O_7$. Feste, an der Luft zerfliessende Masse. — $Ba_3(C_{16}H_7O_7)_2 + 8H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser. Fällbar durch Alkohol. — $Ag_3.C_{16}H_7O_7 + H_2O$. Niederschlag. Löslich in viel heissem Wasser.

Dichlorid $C_{16}H_8O_5Cl_2 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(COCl)_2$?. *B.* Aus Phtaloylphtalsäure und PCl_5 in CS_2-Lösung bei gelindem Erwärmen (L., M., *A.* **312**, 105). — Nadeln (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: 73°. Scheidet sich aus den Lösungen in Aether und CS_2 stets ölig ab. Zersetzt sich sehr leicht mit Wasser.

Anhydrid $C_{16}H_8O_6 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(CO)_2O$. *B.* Aus Phtaloylphtalsäure bei mehrstündigem Erhitzen auf 215—220° (L., M., *A.* **312**, 106). — Krystalle (aus heissem Benzol). Schmelzp.: 175°. Löslich in neutralen Lösungsmitteln sowie in kohlensauren Alkalien. Geht sehr leicht durch Wasseraufnahme wieder in Phtaloylphtalsäure über.

Imidamid $C_{16}H_{10}O_4N_2 = NH_2.CO.C_6H_4.CO.C_6H_3(CO)_2NH$? *B.* Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Phtaloylphtalsäure auf 220° (L., M., *A.* **312**, 108). — Mikroskopische, gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 240°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natronlauge.

2) ***Säure des Oxystyrogallols, 9-Methylen-1,2,3,6-Tetraoxyanthron(10)-Carbonsäure(9¹)*** $C_6H_3(OH)<\begin{matrix}C(:CH.CO_2H)\\CO\end{matrix}>C_6H(OH)_3$.

Anhydrid, Oxystyrogallol $C_{16}H_8O_6$ =

CH——CO
C O
OH
HO OH
CO

B. 17 g p-Cumarsäure (S. 952) werden mit 12 g Gallussäure (S. 1110) und mit conc. Schwefelsäure auf 60° erhitzt (SLAMA, *C.* **1899** II, 967). — Löslich in H_2SO_4 mit rother, in Kalilauge und Ammoniak mit grüner Farbe.

Triacetylderivat $C_{22}H_{14}O_9 = C_{16}H_5O_3(O.C_2H_3O)_3$. Schmelzp.: ca. 250° (im Vacuum) (S., *C.* **1899** II, 967).

3. Dibenzoyläpfelsäure $C_{18}H_{14}O_7 = C_6H_5.CO.CH(CO_2H).C(OH)(CO_2H).CO.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge oder Natronlauge auf Dibenzoylmaleïnsäureester (S. 1189) (PAAL, HÄRTEL, *B.* **30**, 1998). Durch Zerlegen von dibenzoylfumarsaurem oder dibenzoylmaleïnsaurem Kalium (S. 1189—1190) mit verdünnten Säuren (P., SCHULZE, *B.* **33**, 3791, 3794). — Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Körnige Krystalle aus Essigester + Ligroïn. Schmilzt bei 157—158° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Alkohol; löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Die Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen rothviolett. Wird von verdünnter Natronlauge in Dibenzoylfumarsäure übergeführt. Liefert beim Erhitzen ein Gemisch von cis- und trans-Dibenzoyläthylen (Spl. zu Bd. III, S. 303) (P., S.).

4. Säuren $C_{20}H_{18}O_7$.

1) ***Bis-o-carboxybenzyl-Acetessigsäure*** $(CO_2H.C_6H_4.CH_2)_2C(CO.CH_3).CO_2H$. Dinitril des Aethylesters $(CN.C_6H_4.CH_2)_2C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1717, Z. 15 v. u.*

2) ***Bis-p-carboxybenzyl-Acetessigsäure*** $(CO_2H.C_6H_4.CH_2)_2C(CO.CH_3).CO_2H$. Dinitril des Aethylesters $C_{22}H_{20}O_3N_2 = (CN.C_6H_4.CH_2)_2C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 13 g Acetessigester und 15 g p-Cyanbenzylchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1346) mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol (MOSES, *B.* **33**, 2626). — Nadeln aus wenig Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 133—134°.

I. *Säuren $C_nH_{2n-24}O_7$ (*S. 2060—2066*).

Vor I. β-m-p-Dioxybenzal-Methyl-Oxy-α,γ-Diketohydrindencarbonsäure $C_{18}H_{12}O_7 = (CH_3)(HO)(CO_2H)C_6H<\substack{CO\\CO}>C:CH.C_6H_3(OH)_2$.

Dioxybenzal-Methyl-Methoxy-α,γ-Diketohydrindencarbonsäuremethylester $C_{20}H_{16}O_7 = (CH_3)(CH_3.O)(CH_3O_2C)C_6H<\substack{CO\\CO}>C:CH.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch $^1/_4$—$^1/_2$-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Methyl-Methoxy-α,γ-Diketohydrindencarbonsäuremethylester (S. 1137) und Protokatechualdehyd (Hptw. Bd. III, S. 99) auf 150° (LANDAU, *B.* **33**, 2450). — Braungelbe Flocken aus Essigsäure. Schmelzp.: 264—266°. Löslich in Alkalien mit rothvioletter Farbe. Färbt Thonerdebeizen orange, Eisenbeizen braun.

2,4-Bis-o-oxybenzal-Pentanon(3)-disäure $C_{19}H_{14}O_7 = HO.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CO.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OH$.

Dimethylester der Dimethyläthersäure $C_{23}H_{22}O_7 = CH_3.O.C_6H_4.CH:C(CO_2.CH_3).CO.C(CO_2.CH_3):CH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Bei der Condensation von Acetondicarbonsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 764) mit Salicylaldehyd-Methyläther (Hptw. Bd. III, S. 66) (neben dem Dimethylester der Bismethoxphenyltetrahydropyrondicarbonsäure, Spl. zu Bd. III, S. 737) (PETRENKO-KRITSCHENKO, *J. pr.* [2] **60**, 157). — Schmelzp.: 150—153°.

I. *Säuren $C_{20}H_{16}O_7$ (*S. 2060—2066*).

1) ****2′,4′,2″,4″-Tetraoxytriphenylcarbinolcarbonsäure(2)*** $CO_2H.C_6H_4.C(OH)[C_6H_3(OH)_2]_2$ (*S. 2060—2065*). *Fluoresceïnsäure $C_{20}H_{14}O_6 = O<\substack{C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)}>C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 2060*). {Nur solche zweiatomige Phenole .... befinden (KNECHT, *A.* **215**, 83)}; vgl. dazu auch: R. MEYER, H. MEYER, *B.* **29**, 2629. *Die Worte (S. 2060, Z. 10 bis 12 v. o.) „und in welchen .... besetzt ist" und „Deshalb liefern .... Kresorcin" sind zu streichen.*

*Fluoresceïn, Dioxyfluoran $C_{20}H_{12}O_5 = O<\substack{C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)}>C.C_6H_4>CO$ (C und CO über O verbunden) (*S. 2060*).

Zur Constitution vgl.: R. MEYER, *B.* **21**, 3376; **24**, 1412; **25**, 1385, 2118, 3586; **28**, 428, 1576; **29**, 2623; GRAEBE, *B.* **28**, 28; HELLER, *B.* **28**, 312. *B.* Durch Diazotiren von Rhodamin in heisser, verdünnter Schwefelsäure (R. M., SUNDMACHER, *B.* **32**, 2122; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 44002; *Frdl.* **II**, 69). — Ueber die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceïns, seiner substituirten Derivate, sowie der zugehörigen Leukoderivate siehe: GROS, *Ph. Ch.* **37**, 157. {Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entsteht die Verbindung $C_{20}H_{12}O_5.SO_3$}: bei längerem Sieden mit Vitriolöl wird Resorcin-Coeruleïn (dunkel-

rothe Flocken, in Alkalien grünblau löslich) gebildet (BAEYER, *A.* **183**, 28); die Bildung des Resorcin-Coeruleïns erfolgt leichter durch Kochen von Fluoresceïn mit (wasserfreier) Schwefelsäure unter Zusatz von anderen anorganischen Säuren oder deren Anhydriden (Höchster Farbw., D.R.P. 98075; *C.* **1898** II, 839); durch Behandlung des Resorcin-Coeruleïns mit Halogenen entstehen halogenirte Beizenfarbstoffe (H. F.). {Beim Erhitzen mit NH_3 auf 180—200° entsteht} 3,6-Diaminoacridyl-o-Benzoësäure {$C_{20}H_{15}N_3O_2$ (R. MEYER, OPPELT, ...}; R. M., GROSS, *B.* **32**, 2365). Erhitzt man Fluoresceïn 8 Stunden mit conc. Ammoniak auf 160—180° und äthylirt das Product, so entsteht ein lachsroth mit grüner Fluorescenz färbender Farbstoff (Soc. St. Denis, D.R.P. 56506; *Frdl.* **III**, 172). Fluoresceïn giebt mit Dimethylamin in alkoholischer Lösung auf 140—160° zunächst „Dimethylrhodaminol" (= Dimethylrhodol?), bei höherem Erhitzen Tetramethylrhodamin (CASSELLA & Co., D.R.P. 56293; *Frdl.* **II**, 83, 562; vgl. auch: GRIMAUX, *Bl.* [3] **25**, 218). Der aus Fluoresceïnnatrium und p-Toluolsulfochlorid entstehende Fluoresceïn-p-Toluolsulfonsäureester (Schmelzp.: 163°) giebt mit Dimethylamin Tetramethylrhodamin neben etwas Rhodol (H. F., D.R.P. 116415; *C.* **1901** I, 74).

S u b s t i t u i r t e F l u o r e s c e ï n e lassen sich durch Erhitzen mit wasserfreier Schwefelsäure und darauffolgendes Behandeln mit wässerigen Alkalien in grünstichige, beizenfärbende Farbstoffe überführen (H. F., D.R.P. 97640; *C.* **1898** II, 691). Halogen- und Nitro-Substitutionsproducte des Fluoresceïns lösen sich im Gegensatz zum Fluoresceïn selbst in conc. Schwefelsäure ohne bemerkbare Fluorescenz (R. M., *Ph. Ch.* **24**, 481).

V e r b i n d u n g d e s F l u o r e s c e ï n s m i t S a l z s ä u r e $C_{20}H_{12}O_5 + HCl$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Fluoresceïn mit conc Salzsäure auf 180° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1135). — Braunrothe, glänzende Blätter.

***Fluoresceïndimethyläther** $C_{22}H_{16}O_5$ (*S. 2061*). a) *G e f ä r b t e r D i m e t h y l ä t h e r (*S. 2061*) {*B.* ..... (O. FISCHER, HEPP, *B.* **28**, *397*)}; vgl. dazu NIETZKI, *B.* **30**, 175 Anm.

***Fluoresceïnchlorid** $C_{20}H_{10}O_3Cl_2 = O(C_6H_3Cl)_2C\!<\!{}^{C_6H_4}_{O}\!>\!CO$ (*S. 2061*). Giebt durch Einwirkung von Ammoniak Fluoresceïn-Imid (s. u.) (Höchster Farbw., D.R.P. 48980; *Frdl.* **II**, 82). Setzt sich mit 2 Mol.-Gew. sec. aliphatischer, prim. und sec. aromatischer Basen und Aminophenoläthern zu Rhodaminen um (H. F., D.R.P. 48367, 49057, 53300, 67844, 81056; *Frdl.* **II**, 79, 81; **III**, 171; **IV**, 233); durch Reaction mit 1 Mol.-Gew. der Amine entstehen Derivate des Aminochlorfluorans (H. F., D.R.P. 85885; *Frdl.* **IV**, 234). Giebt, mit Natriumhydroxyd 2—3 Stunden bei 230—240° geschmolzen, Benzoësäure, Dioxybenzoylbenzoësäure, Tetraoxybenzophenon und Resorcin (R. MEYER, CONZETTI, *B.* **30**, 970). Setzt sich in erwärmter, alkoholischer Lösung mit KSH leicht in 4,5-Dithiofluoresceïn, mit Thiophenolsalzen zu Aethern desselben (S. 1211) um (GATTERMANN, *B.* **32**, 1127).

Imidverbindung des Fluoresceïnchlorides $C_{20}H_{11}O_2NCl_2$. *B.* Beim 6—8-stdg. Erhitzen von Fluoresceïnchlorid (s. o.) mit conc. wässerigem Ammoniak auf 190—200° oder mit $NH_4Cl + CaO + ZnCl_2$ auf 240—260° (H. F., D.R.P. 48980; *Frdl.* **II**, 82). — Krystallbenzolhaltige Prismen aus Benzol, die an der Luft verwittern. Schmelzp.: 235°. Unlöslich in Wasser, wässerigen Säuren und Alkalien, leicht löslich in heissen Alkalien, $CHCl_3$ und Benzol.

S. 2062, Z. 1 v. o. Die Structurformel muss lauten: $C_6H_4.C(\text{—}C_6H_3(OH)\text{—}O\text{—}C_6H_3(OH)\text{—})$; $CO—N.C_6H_5$

Aethyläther des Monoacetylfluoresceïns $C_{24}H_{18}O_6 = C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5).C_2H_3O$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 189—190° (HERZIG, MEYER, *M.* **17**, 434).

***Dichlorfluoresceïn** $C_{20}H_{10}O_5Cl_2$ (*S. 2062*). Bei Einwirkung von Schwefelnatrium auf Dichlorfluoresceïn entsteht ein T h i o d i c h l o r f l u o r e s c e ï n (Schmelzp.: 220°), das durch Bromirung oder Jodirung in bläulichrothe Farbstoffe übergeht (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D.R.P. 52139; *Frdl.* **II**, 91).

Dichlorfluoresceïnchlorid $C_{20}H_8O_3Cl_4 = O(C_6H_3Cl)_2C.C_6H_2Cl_2\!>\!CO$ (C und $C_6H_2Cl_2$ durch O verbunden). *B.* Aus Dichlorfluoresceïn (s. o.) und PCl_5 (Höchster Farbw., D.R.P. 49057; *Frdl.* **II**, 80). — Krystalle aus Toluol. Schmelzp.: 257°.

S. 2062, Z. 4 v. u. statt: „300" lies: „360".

***Tetrabromfluoresceïn, Eosin** $C_{20}H_8O_5Br_4 = O[C_6HBr_2(OH)]_2C.C_6H_4.CO$ (C und CO durch O verbunden) (*S. 2063*).

{Entsteht neben Phtalsäureanhydrid bei} 20 Minuten langem Erhitzen von 5 g unter Einleiten von Wasserstoff geschmolzener {3,5-Dibrom-2,4-Dioxybenzoylbenzoësäure $(OH)_2 C_6HBr_2.CO.C_6H_4.CO_2H$} mit 1 g $ZnCl_2$ auf 235—240° {(R. MEYER, *B.* **28**, 1576}; R. u. H. M., *B.* **29**, 2625). Entsteht auch beim Erhitzen von 3,5-Dibrom-2,4-Dioxybenzoylbenzoësäure für sich auf 230—240° (R. u. H. M.). Durch Erhitzen von 2,4-Dibromresorcin mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (R. M., CONZETTI, *B.* **32**, 2107). — *Darst.* Man elektrolysirt eine in den Anodenraum gebrachte, mit der berechneten Menge Brom versetzte Lösung des Fluoresceïns (S. 1208) in Soda (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D.R.P. 108838; *C.* **1900** I, 1176). — Geht beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure in einen coeruleïnartigen Farbstoff über (Höchster Farbw., D.R.P. 86225; *Frdl.* **IV**, 225).

Tetrajodfluoresceïn, Erythrosin $C_{20}H_8O_5J_4 = O[C_6HJ_2(OH)]_2C.C_6H_4.CO$ (mit O-Brücke: $\overset{\cdot}{O}$). *Darst.* Analog dem Eosin (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D.R.P. 108838; *C.* **1900** I, 1176). — Orangegelbe Krystalle aus Aether. Fast unlöslich in absolutem Aether, Benzol und Chloroform, leichter löslich in Alkohol und wässerigem Aether (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* **24**, 1482).

* **Dinitrofluoresceïnsäure bezw. Dinitrofluoresceïnhydrat** $C_{20}H_{12}O_{10}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ CO.O \end{matrix} > C[C_6H_2(NO_2)(OH)_2]_2$? (*S. 2064, Z. 17 v. u.*). *B.* Man fügt 10 g rauchende Salpetersäure zu 5 g Fluoresceïn (S. 1208) in 100 g conc. Schwefelsäure bei 0° und giesst sofort in Wasser; der Niederschlag wird zur Trennung von Tetranitroverbindung (s. u.) in heisser, verdünnter Natronlauge gelöst und die Dinitroverbindung mit Essigsäure gefällt (HEWITT, PERKINS, *Soc.* **77**, 1326). — $Na_4.C_{20}H_8O_{10}N_2$. Rother, krystallinischer Niederschlag in alkoholischer Lösung.

* **Dinitrofluoresceïn (wasserfreies)** $C_{20}H_{10}O_9N_2 = C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_5$ (*S. 2064, Z. 12 v. u.*). *B.* Aus Diacetyldinitrofluoresceïn (s. u.) beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 100° (H., P., *Soc.* **77**, 1328). — Gelber Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol. Die Lösung zeigt keine Fluorescenz. Wird durch Einwirkung von NH_3 oder Aminen in gelbe Farbstoffe verwandelt, welche auf Wolle in saurem Bade ziehen (REVERDIN, *B.* **30**, 332; D.R.P. 89400; *Frdl.* **IV**, 227).

* **Diacetyldinitrofluoresceïn** $C_{24}H_{14}O_{11}N_2 = C_{20}H_8(NO_2)_2(C_2H_3O)_2O_5$ (*S. 2064*). *B.* Aus Dinitrofluoresceïnhydrat (s. o.) und Acetylchlorid (H., P., *Soc.* **77**, 1327). — Farblose Rosetten aus Eisessig.

Dibenzoyldinitrofluoresceïn $C_{34}H_{18}O_{11}N_2 = C_{20}H_8(NO_2)_2(CO.C_6H_5)_2O_5$. *B.* Beim Kochen von Dinitrofluoresceïn (s. o.) mit Benzoylchlorid (H., P., *Soc.* **77**, 1329). — Farbloses, krystallinisches Pulver aus Essigester. Leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer in Benzol und Alkohol.

Dinitrofluoresceïngelb $C_{20}H_9O_8N_3Na_2 = NH[C_6H_2(NO_2)(O.Na)]_2C.C_6H_4 > CO$ (mit O-Brücke: $\overset{\cdot}{O}$) (?). *B.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Dinitrofluoresceïn (s. o.) entsteht das entsprechende Ammonsalz; dieses wird in die freie Säure und dann in das Natriumsalz verwandelt (R., *B.* **30**, 333). — Gelbrothe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Bildet, in heissem, conc. Alkohol mit Salzsäuregas behandelt, einen gelben, schön krystallisirten Aethylester.

* **Tetranitrofluoresceïnsäure bezw. Tetranitrofluoresceïnhydrat** $C_{20}H_{10}O_{14}N_4$ (*S. 2064, Z. 3 v. u.*). *Darst.* Wie für Dinitrofluoresceïnhydrat (s. o.), doch wird die Nitrirungsflüssigkeit über Nacht stehen gelassen (H., P., *Soc.* **77**, 1329). — Gelbweisser Niederschlag. — $Na_2.C_{20}H_8O_{14}N_4$. *B.* Beim Lösen der Verbindung in Natriumacetatlösung. Rothe Tetraëder. — $Ba.C_{20}H_8O_{14}N_4.4H_2O$. Rothe Krystalle aus heissem Wasser. Liefert, einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von 40%iger Kalilauge ausgesetzt, einen gelben, lichtempfindlichen Farbstoff (R., *B.* **30**, 334).

* **Fluoresceïnsulfonsäure** $C_{20}H_{12}O_8S = C_{20}H_{11}O_5.SO_3H$ (*S. 2065*). Verwendung des Chlorids zur Darstellung von Rhodaminen: Höchster Farbw., D.R.P. 84773; *Frdl.* **IV**, 233.

Thioderivate des Fluoresceïns. Bezifferung: $\begin{matrix} C_6H_4.C < \begin{matrix} C_6H_3 < OH\,(4) \\ \quad > O\,(1) \\ C_6H_3 < OH\,(5) \end{matrix} \\ \vdots \quad \vdots \\ CO{-}O \\ (2)\ (3) \end{matrix}$ (R. MEYER, *B.* **33**, 2572).

1-Thiofluoresceïn $C_{20}H_{12}O_4S = \begin{matrix} C_6H_4.C < \begin{matrix} C_6H_3 < OH \\ \quad > S \\ C_6H_3 < OH \end{matrix} \\ \vdots \quad \vdots \\ CO{-}O \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Fluoresceïn (S. 1208) mit Natriumsulfid und Natronlauge (WYLER; vgl. R. MEYER, SZANECKI,

B. **33**, 2571, 2581). — Hochrothes, amorphes Pulver. Wird bei 180° dunkel und schmilzt gegen 220° unter Zersetzung. Die rothe alkalische Lösung fluorescirt schwach grün.

1-Thiofluoresceïnbromid $C_{20}H_{10}O_2Br_2S = C_6H_4.C\begin{smallmatrix}<C_6H_3Br\\<C_6H_3Br\end{smallmatrix}>S$ (CO—O). *B.* Man erhitzt Thiofluoresceïn (s. o.) mit der sechsfachen Menge PBr_5 auf 165° (R. M., Sz., *B.* **33**, 2583). — Braunes Pulver. Schmelzp.: 252°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

2,3-Dithiofluoresceïnchlorid $C_{20}H_{10}OCl_2S_2 = C_6H_4.C\begin{smallmatrix}<C_6H_3Cl\\<C_6H_3Cl\end{smallmatrix}>O$ (CS S). *B.* 10 g Fluoresceïnchlorid (S. 1209) und 20 g P_2S_5 werden auf 185° erhitzt (R. M., Sz., *B.* **33**, 2579). — Hellrothe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 196—197°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. In conc. Schwefelsäure gelbroth löslich ohne Fluorescenz.

4,5-Dithiofluoresceïn $C_{20}H_{12}O_3S_2 = C_6H_4.C\begin{smallmatrix}<C_6H_3(SH)\\<C_6H_3(SH)\end{smallmatrix}>O$ (CO—O). *B.* Durch Erwärmen von Fluoresceïnchlorid (S. 1209) mit alkoholischer KSH-Lösung (Gattermann, *B.* **32**, 1127). — Grau- oder röthlich-weisses, amorphes Pulver. Schmilzt noch nicht bei 300°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas leichter löslich in CS_2, in Alkalien ohne Fluorescenz (R. Meyer, *B.* **33**, 2571) mit intensiv blauer Farbe löslich, die durch Oxydation verschwindet. Zinkstaub reducirt zu einer farblosen Leukoverbindung.

Verbindung $C_{20}H_{10}O_3S_2$. *B.* Aus Fluoresceïnchlorid (S. 1209) und Na_2S_2 (Blanksma, *R.* **20**, 138). Aus 4,5-Dithiofluoresceïn (s. o.) durch Brom oder Jod (Bl.). — Grauweisses Pulver. Schmelzp.: über 300°. Unlöslich in Alkali.

Diphenyläther des **4,5-Dithiofluoresceïns** $C_{32}H_{20}O_3S_2 = C_{20}H_{10}O_3(SC_6H_5)_2$. *B.* Aus Fluoresceïnchlorid (S. 1209) und Thiophenol (S. 467) in Alkohol bei Gegenwart von KOH (G., *B.* **32**, 1129). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 197—198°.

Bis-o-methoxyphenyläther $C_{34}H_{24}O_5S_2 = C_{20}H_{10}O_3(S.C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Aus Fluoresceïnchlorid (S. 1209) und Thioguajakol (S. 562) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (G., *B.* **32**, 1129). — Schwach rosa gefärbte Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 212—213°. Bei der Einwirkung von Brom entsteht ein grünschillerndes, metallisch glänzendes Pulver, das in $CHCl_3$ mit eosinrother, sehr unbeständiger Farbe löslich ist; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe.

Bis-o-äthoxyphenyläther $C_{36}H_{28}O_5S_2 = C_{20}H_{10}O_3(S.C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Fluoresceïnchlorid (S. 1209) und Thiobrenzkatechin-O-Aethyläther (S. 562) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (G., *B.* **32**, 1130). — Fleischfarbene Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 187°.

Di-o-Tolyläther $C_{34}H_{24}O_3S_2 = C_{20}H_{10}O_3(S.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Fluoresceïnchlorid (S. 1209) mit 1-Methylthiophenol(2) (S. 481) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (G., *B.* **32**, 1129). — Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 200—201°.

Bismethoxytolyläther $C_{36}H_{28}O_5S_2 = C_{20}H_{10}O_3[S^3.C_6H_3(O.CH_3)^4(CH_3)^1]_2$. *B.* Aus Fluoresceïnchlorid (S. 1209) und Methylphenol(4)-thiol(3)-O-Methyläther (S. 580) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (G., *B.* **32**, 1130). — Fleischfarbene Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 144—145°.

2) ***Brenzkatechinphtaleïnsäure** $[(HO)_2C_6H_3]_2C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 2065*). *Anhydrid, Brenzkatechinphtaleïn $C_{20}H_{14}O_6 = [(HO)_2C_6H_3]_2C.C_6H_4.CO$ (O) (*S. 2065*). Löst sich in Alkalien ohne Fluorescenz (R. Meyer, *Ph. Ch.* **24**, 484).

3) ***Hydrochinonphtaleïnsäure** $[(HO)_2C_6H_3]_2C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 2065—2066*). *Anhydrid (Hydrochinonphtaleïn) $C_{20}H_{12}O_5$ = [Strukturformel: $C_6H_4.C$, CO—O, O, OH, OH] (*S. 2065*). *B.* Durch Erwärmen von diazotirtem 2,7-Diaminofluoran (Spl. zu Bd. III, S. 737) in schwefelsaurer Lösung (R. Meyer, Friedland, *B.* **31**, 1743). — Rhombische, fast quadratische Tafeln oder grössere, prismatische Krystalle aus Alkohol (R. M., Fr.). Krystalle mit $1C_2H_6O$ aus mässig verdünntem Alkohol (Grimm, *B.* **6**, 507). In Alkalien mit violetter Farbe löslich, die beim Erhitzen allmählich verschwindet. Löst sich sowohl in Alkalien, wie in conc. Schwefelsäure ohne Fluorescenz (R. M., *Ph. Ch.* **24**, 485). KOH spaltet erst bei 238° Benzoësäure ab. NH_3 erzeugt das Imid (S. 1212) (R. u. H. M., *B.* **28**, 2950).

S. 2066, Z. 1 und 2 v. o. sind zu streichen.

Imid des Hydrochinonphtaleïns $C_{20}H_{13}O_4N = CO<{C_6H_4 \atop NH}>C<{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}>O$ (?). *B.* Beim Aufkochen von 10 g Hydrochinonphtaleïn (S. 1211) mit 150 ccm conc. Ammoniak (R. u. H. M., *B.* **28**, 2961). — Tafeln aus Alkohol. Schmilzt nicht bei 310°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert.

Hydrochinonphtaleïndibenzoat $C_{34}H_{20}O_7 = C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$. *B.* Aus 7 g Hydrochinonphtaleïn (S. 1211), gelöst in 300 ccm Natronlauge von 10%, und 30 ccm Benzoylchlorid (R. u. H. M., *B.* **28**, 2963). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 252—253°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

2. * Säuren $C_{22}H_{20}O_7$ (*S. 2066*).

1) ***Orcinphtaleïnsäuren*** $[(HO)_2C_6H_2(CH_3)]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*S. 2066*). *Die Artikel des Hptw. Bd. II über Orcinphtaleïn, Monoacetat, Diacetat, Tetrabromorcinphtaleïn und Pentabromorcinphtaleïn sind zu streichen; vgl. an ihrer Stelle die nachfolgenden Artikel.*

*Anhydride, Orcinphtaleïne $C_{22}H_{18}O_5 = O[C_6H_2(OH)(CH_3)]_2C.C_6H_4 \cdot O > CO$ (*S. 2066*).

a) α-Orcinphtaleïn. *B.* Entsteht neben dem β- und γ-Derivat (s. u.) beim Zusammenschmelzen von Orcin (S. 581) mit Phtalsäureanhydrid (S. 1048) und Vitriolöl (R. u. H. Meyer, *B.* **29**, 2631). Man giesst das Product in Wasser, löst den entstandenen Niederschlag durch Zusatz von Natronlauge und fällt durch verdünnte Schwefelsäure; die mit heissem Wasser gewaschene und bei 120° getrocknete Fällung setzt man einige Stunden Ammoniakdämpfen aus und behandelt dann mit Wasser, wodurch nur das NH_4-Salz des γ-Orcinphtaleïns gelöst wird; der mit Ammoniumsesquicarbonatlösung (1:15) gewaschene Rückstand wird mit kalter Sodalösung behandelt, wobei nur β-Orcinphtaleïn gelöst wird, während fast reines α-Orcinphtaleïn zurückbleibt. Oder man wäscht das Rohproduct mit wässerigem Ammoniak bis dieses blauroth abläuft, wobei fast reines α-Orcinphtaleïn ungelöst zurückbleibt. — Aus α-Orcinphtalin (S. 1107) beim Schmelzen, wie auch durch Oxydationsmittel (R. u. H. M.). — Krystalle aus Eisessig. Leicht löslich in Natronlauge mit blaurother Farbe. Wird den Lösungen in Ammoniak, Soda und sehr verdünnter Kalilauge durch Aether entzogen. Wird beim Erhitzen mit Eisessig auf 180° nicht verändert. Bei der Reduction mit Zinkstaub + Natronlauge entsteht α-Orcinphtalin. Mit Brom + Eisessig entsteht Tetrabrom-α-Orcinphtaleïn (s. u.).

Dibenzoat $C_{36}H_{24}O_7 = C_{22}H_{14}(C_7H_5O)_2O_5$. Krystalle aus Benzol und Alkohol. Schmelzpunkt: 284—285° (R. u. H. M.). Leicht löslich in Chloroform und heissem Benzol, schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroïn.

Tetrabrom-α-Orcinphtaleïn $C_{22}H_{12}O_5Br_4$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Orcinphtaleïn (s. o.), gelöst in heissem Eisessig, und 4 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Eisessig (R. u. H. M., *B.* **29**, 2632). — Prismen aus heissem Nitrobenzol. Löslich in Natronlauge mit violetter Farbe, die beim Erhitzen blau wird.

b) β-Orcinphtaleïn $C_{22}H_{16}O_5 + {}^1/_3H_2O$ (bei 205° getrocknet). *B.* Siehe oben α-Orcinphtaleïn (R. u. H. M., *B.* **29**, 2635). Man fällt die Lösung des β-Orcinphtaleïns in Soda durch Säuren, löst den entstandenen Niederschlag in Ammoniak und fällt durch Schwefelsäure; die mit Wasser gewaschene Fällung krystallisirt man wiederholt aus verdünntem Alkohol um, wobei beigemengtes γ-Orcinphtaleïn (S. 1212) gelöst bleibt. — Bräunliche Nadeln, orangefarbene Blättchen oder Tafeln aus verdünntem Alkohol. Krystallisirt aus Eisessig bei gelindem Erwärmen in Nadeln, beim Einkochen in gelbrothen Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 205°. Leicht löslich mit braunrother Farbe in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Eisessig. Leicht löslich in Natronlauge und NH_3 mit intensiv kirschrother Farbe. Wird den Lösungen in essigsaurem oder phosphorsaurem Natrium durch Aether entzogen. (Unterschied von der γ-Verbindung).

Diacetat $C_{26}H_{20}O_7 = C_{22}H_{14}(C_2H_3O)_2O_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von β-Orcinphtaleïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (R. u. H. M.). — Nadeln aus siedendem Alkohol. Schmelzp.: 227—228°. Leicht löslich in Benzol, löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Ligroïn.

Dibenzoat $C_{36}H_{24}O_7 = C_{22}H_{14}(C_7H_5O)_2O_5$. Krystalle aus Benzol + Alkohol. Schmelzpunkt: 244—245° (R. u. H. M.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und heissem Benzol, schwer in Alkohol und Essigester.

Tetrabrom-β-Orcinphtaleïn $C_{22}H_{12}O_5Br_4$. *B.* Beim Eintragen unter Umschütteln von 4 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Eisessig, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. β-Orcinphtaleïn (s. o.) in 17 Thln. siedendem Eisessig (R. u. H. M.). — Tafeln aus Nitrobenzol. Schwer löslich in Lösungsmitteln, ausser in heissem Nitrobenzol, löslich in Alkalien und Soda mit grünschwarzer Farbe. Wird durch Ammoniakdämpfe nicht angegriffen.

c) γ-**Orcinphtaleïn** $C_{22}H_{16}O_5$ (bei 180° getrocknet). *B.* Entsteht neben α- und β-Orcinphtaleïn (S. 1212) beim Schmelzen von Orcin mit Phtalsäureanhydrid und P_2O_5 (R. u. H. M., *B.* **29**, 2638). Man setzt das Product Ammoniakdämpfen aus und extrahirt dann mit Wasser, wobei nur das NH_4-Salz der γ-Verbindung gelöst wird; man fällt die nach einiger Zeit vom ausgeschiedenen β-Orcinphtaleïn abfiltrirte Lösung durch Schwefelsäure, löst den mit heissem Wasser gewaschenen Niederschlag in Ammoniak, setzt Alkohol und dann Schwefelsäure bis zur milchigen Trübung hinzu und verjagt den Alkohol durch Wasserdampf. — Dunkelorangeroth gefärbte Krystalle aus heissem Eisessig. Hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Alkohol mit brauner Farbe. Löslich in Natronlauge mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. Löslich in phosphorsaurem und essigsaurem Natrium; die fluorescirende Lösung wird durch Aether nicht entfärbt. (Unterschied von der β-Verbindung.) Färbt Seide gelb.

Diacetat $C_{26}H_{20}O_7 = C_{22}H_{14}(C_2H_3O)_2O_5$. *B.* Beim Kochen von γ-Orcinphtaleïn mit Essigsäureanhydrid (R. u. H. M.). — Prismen aus Benzol + Alkohol. Schmelzp.: 207° bis 208°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol.

Tetrabrom-γ-Orcinphtaleïn $C_{22}H_{12}O_5Br_4$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von γ-Orcinphtaleïn (s. o.), gelöst in Eisessig, mit Brom (R. u. H. M.). — Bräunliche Prismen aus heissem Nitrobenzol. Breite Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich in Alkohol u. s. w., ausser in heissem Nitrobenzol, löslich in Soda mit intensiv eosinrother Farbe. Wird durch NH_3 rosa gefärbt. Färbt Seide roth.

K. *Säuren $C_nH_{2n-26}O_7$ bis $C_nH_{2n-50}O_7$ (*S. 2067*).

Ia. Anhydrobisdiketohydrinden-o,o'-Dicarbonsäure $C_{20}H_{10}O_7$ =

$HO.OC.C_6H_3<{CO \atop CO}>C:C<{CH_2 \atop C_6H_3.CO_2H}>CO$. *B.* Durch Aufkochen von 1,3-Diketohydrindendicarbonsäure(2,4)-Monoäthylester (S. 1177) mit Salzsäure (EPHRAIM, *B.* **31**, 2088). — Dunkelgrüne Flocken; auch in Wasser etwas löslich. Die Alkalisalze sind rothviolett, Blei- und Silbersalz violett. Färbt Wolle violett.

Ib. Dioxytriphenylcarbinoldicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_7 = C_6H_5.C(OH)[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$.

p-Nitrodioxydiphenylcarbinoldicarbonsäure $C_{21}H_{15}O_9N = NO_2.C_6H_4.C(OH)[C_6H_3(OH).CO_2H]_2$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 15) und 2 Mol.-Gew. Salicylsäure (S. 885) beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 75803; *Frdl.* **IV**, 197). — Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, leicht in Aceton, löst sich in Alkalien tiefblauroth. Fällt durch Säuren hochroth aus. Vereinigt sich mit Bisulfit zu einer farblosen Verbindung. Färbt Chrombeize rothviolett.

Ic. Triphenylcarbinoltricarbonsäure(2,4',4'') $C_{22}H_{16}O_7 = HO.C(C_6H_4.CO_2H)_3$.

B. Durch Oxydation von Ditolylphtalid (S. 1021) (LIMPRICHT, *A.* **299**, 295). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 165°. Sehr wenig löslich in Benzol, leichter in Alkohol, Methylalkohol und Aether. Bei 180° wird die Säure wieder fest, schmilzt erst wieder bei 304°: sie verliert dabei 1 Mol. Wasser unter Bildung des Lactons (s. u.). — $Ag_2.C_{22}H_{14}O_7$. Niederschlag.

Lacton $C_{22}H_{14}O_6 = (CO_2H.C_6H_4)_2C<{C_6H_4 \atop O}>CO$. *B.* Durch Erhitzen der Säure (L., *A.* **299**, 296). — Geht sehr leicht wieder in die Säure über.

Diäthylester des Lactons $C_{26}H_{22}O_6 = (C_2H_5.O.CO.C_6H_4)_2C<{C_6H_4 \atop O}>CO$. *B.* Aus Thriphenylcarbinoltricarbonsäure durch alkoholische Salzsäure (L., *A.* **299**, 298).

Triphenylcarbinoltricarbonsäuretriamid $C_{22}H_{19}O_4N_3 = HO.C(C_6H_4.CO.NH_2)_3$. *B.* Aus dem Chlorür durch conc. Ammoniak (L., *A.* **299**, 299). — Prismen. Fast unlöslich in Aether und Benzol. Schmelzp.: 309°.

Dinitrotriphenylcarbinoltricarbonsäure $C_{22}H_{14}O_{11}N_2 = HO.C(C_6H_4.CO_2H)[C_6H_3(NO_2).CO_2H]_2$. *B.* Aus dem Dinitroditolylphtalid (S. 1021) durch Oxydation (LIMPRICHT, *A.* **299**, 299).

Id. Norrhizocarpsäure $C_{26}H_{18}O_7$ und Rhizocarpsäure $C_{28}H_{22}O_7$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2039 u. Spl. Bd. II, S. 1192.*

Ie. 2,4'-Bis-carboxybenzoyl-Benzophenon $C_{29}H_{18}O_7 + {}^1/_2H_2O$ = $C_6H_4(CO.C_6H_4.CO_2H).CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + {}^1/_2H_2O$. *B.* 2,4'-Ditoluylbenzophenon (Spl. zu Bd. III, S. 322) wird 3—4 Tage mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig erwärmt (LIMPRICHT, *A.* **309**, 112). — Pulver aus Benzol. Schmelzp.: 185—190°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $Ba.C_{29}H_{16}O_7$. Krystallinisches Pulver.

S. 2067, Z. 15 v. o. Die Structurformel des Truxillfluoresceïns muss lauten:

$$„C_{16}H_{14}<\begin{matrix}C[C_6H_3(OH)_2]_2\\ >O\\ CO\end{matrix}“.$$

XXIX. *Säuren mit acht Atomen Sauerstoff (*S. 2067—2089*).

A. *Säuren $C_nH_{2n-8}O_8$ (*S. 2067—2068*).

*Säuren $C_{18}H_{18}O_8$ (*S. 2067—2068*).

1) *α-*Santorsäure* $\begin{matrix}CO_2H.C(CH_3).CH.CH_2.CO_2H\\ CO_2H.C(CH_3).CH.CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 2067, Z. 19 v. u.*). Constitution: FRANCESCONI, *G.* **29** II, 206. *Darst.*: FR., *G.* **29** II, 237.

*Inactive (α)-Santoronsäure $C_{10}H_{16}O_6 = CO_2H.CH(CH_3).CH(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$ (*S. 2068, Z. 3 v. o.*). Constitution: FRANCESCONI, *G.* **29** II, 212. *B.* Entsteht neben CO_2, Essigsäure und einer isomeren, activen, nicht rein isolirten Säure (β-Santoronsäure) beim Erhitzen von 5 g α-Santorsäure mit 20 g NaOH und etwas Wasser bis 300° {(FR., *G.* **23** II, 264}; **29** II, 239; vgl. *C.* **1896** II, 1114). — Inactiv.

*Santoron $C_8H_{14}O$ = $\begin{matrix}C_2H_5.CH.CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2.CO\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}C_2H_5.CH - CH.CH_3\\ CH_2.CH_2.CO\end{matrix}$ (*S. 2068, Z. 10 v. o.*). Constitution: FR., *G.* **29** II, 217. *Darst.*: FR., **29** II, 247. — Liefert durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen Kohlenwasserstoff C_8H_{16} vom Kp: 134° (Hexahydroäthylbenzol?) (FR., *C.* **1896** II, 1114). — Das Oxim schmilzt bei 117,5—118,5° (FR., *C.* **1896** II, 1114).

Semicarbazon des Santorons $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}(:N.NH.CO.NH_2)$. Aus verdünntem Alkohol. Nadeln. Schmelzp.: 174—175°. Sehr wenig löslich in Aether (FR., *G.* **29** II, 248)

2) *β-*Santorsäure* (*S. 2068, Z. 13 v. o.*). Schmelzp.: 130° (FRANCESCONI, *C.* **1896** II, 1114). $[\alpha]_D$: +29,16° (in wässeriger Lösung).

S. 2068, Z. 21 v. o. statt: „135—135°“ lies: „134—135°“.

C. *Säuren $C_nH_{2n-12}O_8$ (*S. 2069—2072*).

Ia. 2,4-Dioxybenzoltricarbonsäure(1,3,5), Resorcintricarbonsäure, Dioxytrimesinsäure $C_9H_6O_8 = (HO)_2^{2,4}C_6H(CO_2H)_3^{1,3,5}$.

Diäthylester $C_{13}H_{14}O_8 = C_6H(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2.CO_2H$. *B.* Durch Kochen des Triäthylesters (s. u.) mit der berechneten Menge Natronlauge (ERRERA, *B.* **32**, 2794; *G.* **31** I, 163). — Nädelchen mit 1 Mol. H_2O aus alkoholhaltigem Wasser, die bei 100° wasserfrei werden und bei 150—151° schmelzen. — $Na.C_{13}H_{13}O_8$. Nadeln aus wenig Wasser.

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_8 = C_6H(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natrium-Acetondicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 375) und Aethoxymethylenmalonsäureester (Spl. Bd. I, S. 373) in Alkohol (E., *B.* **32**, 2793; *G.* **31** I, 162). — Nadeln aus Alkohol oder Benzol. Schmelzpunkt: 104—105°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung rothviolett.

Monoamid $C_9H_7O_7N = C_6H(OH)_2(CO_2H)_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Kochen des Monoamiddiäthylesters (s. u.) mit Natronlauge (E., *B.* **32**, 2795; *G.* **31** I, 165). — Flocken.

Schmelzp.: ca. 245° (unter Zersetzung). Fast unlöslich. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. — $Ba.C_9H_5O_7N + 3H_2O$. Nadeln (aus siedendem Wasser).

Diäthylester des Monoamids $C_{13}H_{15}O_7N = C_6H(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (S. 1214) und conc., wässerigem Ammoniak (E., *B.* **32**, 2795; *G.* **31** I, 164). — Nadeln aus viel Alkohol. Schmelzp.: 218—219°.

2. *Säuren $C_{10}H_8O_8$ (*S. 2070*).

1) ***2,6-Dioxyphenylessigsäure(4)-dicarbonsäure(1,3), Orcintricarbonsäure*** (*S. 2070*) $(CO_2H.CH_2)^4C_6H(OH)_2{}^{2,6}(CO_2H)_2{}^{1,3}$ (Jerdan, *Soc.* **75**, 814).

Trimethylester $C_{13}H_{14}O_8 = (HO)_2C_6H(CH_2.CO_2.CH_3)(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Acetondicarbonsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 764) auf 170—180° (Dootson, *Soc.* **77**, 1198). — Nadeln. Schmelzp.: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Giebt beim Verseifen 3,5-Dioxyphenylessigsäure (S. 1031).

1-Monoäthylester $C_{12}H_{12}O_8 = (HO)_2C_6H(CO_2H)(CH_2.CO_2H).CO_2.C_2H_5$. *B.* Der 1,4-Diäthylester (s. u.) wird mit alkoholischem Kali im Wasserbade behandelt (J., *Soc.* **75**, 821). — Krystallisirt aus Eisessig mit 1 Mol. Eisessig in Krystallplatten, welche an der Luft Essigsäure verlieren. Schmelzp.: 198° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Chloroform. $FeCl_3$ erzeugt in der alkoholischen Lösung eine purpurrothe Färbung. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_8$.

1,3-Diäthylester $C_{14}H_{16}O_8 = (HO)_2C_6H(CO_2.C_2H_5)_2.CH_2\ CO_2H$. *B.* Durch 2-tägiges Stehenlassen des Triäthylesters (s. u.) mit der 8-fachen Menge 10%iger Natronlauge (v. Pechmann, Wolman, *B.* **31**, 2016). Aus dem Triäthylester durch 2—3 Minuten währendes Kochen mit alkoholischem Kali (Jerdan, *Soc.* **75**, 820). — Rhomboëdrische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 186—187° (J.); 183—184° (v. P., W.). Löslich in siedendem Wasser, und Alkohol schwer löslich in Aether und Benzol. Wird von $FeCl_3$ roth gefärbt. Giebt mit $CHCl_3 + NaOH$ Homofluoresceïnreaction.

1,4-Diäthylester $C_{14}H_{16}O_8 = (HO)_2C_6H_2(CO_2H)(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Magnesium auf Acetondicarbonsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 375) bei Gegenwart von Chloressigsäureester (Spl. Bd. I, S. 168) (J., *Soc.* **75**, 812). — Schmelzp.: 141°. Körnige Krystalle aus siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Wasser. $FeCl_3$ ruft in alkoholischer Lösung eine blauviolette Färbung hervor. Kann durch längere Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in den Triäthylester (s. u.) übergeführt werden.

***Triäthylester** $C_{16}H_{20}O_8 = (HO)_2C_6H(CH_2.CO_2.C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 2070*). Ueber die *Darstellung* aus Acetondicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 375) mittels verschiedener Condensationsmittel s. J., *Soc.* **75**, 809. — Bei kurzem Schmelzen mit Kali entsteht Orcindicarbonsäure (s. S. 1163). Wird von Natronlauge in der Kälte zum 1,3-Diäthylester (s. o.) verseift, in der Wärme in 3,5-Dioxyphenylessigsäure (S. 1031) übergeführt. Kaltes, alkoholisches Ammoniak verseift nur die $CO_2.C_2H_5$-Gruppe der Seitenkette. Methylamin liefert ein Gemenge verschiedener Amide, die beim Verseifen in der Kälte eine Säure vom Schmelzp.: 199° ergeben. Dimethylamin und Anilin sind ohne Einwirkung (v. P., W., *B.* **31**, 2015).

Monoäthylester des 4-Monoamides $C_{12}H_{13}O_7N = (HO)_2C_6H(CO_2H)(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Stehenlassen des Monoamiddiäthylesters (s. u.) mit 20—30%iger Natronlauge (v. P., W., *B.* **31**, 2017). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 221—222°. $FeCl_3$ färbt roth.

Diäthylester des 4-Monoamides $C_{14}H_{17}O_7N = (HO)_2C_6H(CO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Stehenlassen des Triäthylesters (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak (v. P., W., *B.* **31**, 2016). — Nadeln aus viel Alkohol. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich, ausser in $CHCl_3$ und Aceton. — $Na.C_{14}H_{16}O_7N$. Prismen aus Alkohol. Wird von Wasser zerlegt.

Nitroorcintricarbonsäuretrimethylester $C_{13}H_{13}O_{10}N = (HO)_2C_6(NO_2)(CH_2.CO_2.CH_3)(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Durch Nitriren des Trimethylesters (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 50—60° (Dootson, *Soc.* **77**, 1200). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 157° bis 158°. Verliert beim Verseifen zugleich 1 Mol. CO_2.

Nitroorcintricarbonsäuretriäthylester $C_{16}H_{19}O_{10}N = (HO)_2C_6(NO_2)(CH_2.CO_2.C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Analog aus dem Triäthylester (s. o.) (D.). — Schmelzp.: 98—99°.

Lactamdimethylester der Aminoorcintricarbonsäure $C_{12}H_{11}O_7N = (HO)_2C_6(CO_2.CH_3)_2\!<\!{}^{CH_2.CO}_{NH}\!\lrcorner$. *B.* Durch Reduction von Nitroorcintricarbonsäuretrimethylester (s. o.) mit Aluminiumspähnen in alkalischer Lösung (D., *Soc.* **77**, 1201). — Krystalle aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 260—265° unter Zersetzung.

Lactamdiäthylester $C_{14}H_{15}O_7N$. Schmilzt bei 235—236° unter Zersetzung (D.).

3) ***3-Propanoylsäure-2,4,6-Trioxybenzoësäure(1), Trioxybenzoylessig-m-Carbonsäure:***

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_8 = (OH)_3C_6H(CO.CH_2.CO_2.C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Aus dem Aethylester des Lactons (s. u.) durch Kochen mit Aethylalkohol, der 3 % Salzsäure enthält (JERDAN, *Soc.* **71**, 1111). — Schmelzp.: 90°. Leichter löslich in Alkohol als der Methyläthylester (s. u.).

HO_2C, OH, OH, $CO.CH_2.CO_2H$, OH (Ring)

Methyläthylester $C_{13}H_{14}O_8 = (OH)_3C_6H(CO.CH_2.CO_2.C_2H_5)(CO_2.CH_3)$. *B.* Aus dem Aethylester des Lactons (s. u.) durch Kochen mit Methylalkohol, der 3 % Salzsäure enthält (J., *Soc.* **71**, 1111). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 128—130°. Löslich in Alkohol.

Aethylester des Lactons der Trioxybenzoylessig-m-Carbonsäure $C_{12}H_{10}O_7 = (HO)_3C_6H\langle{}^{C:CH.CO_2.C_2H_5}_{CO}\rangle O$. *B.* Durch Erhitzen von 20 g (2 Mol.-Gew.) Acetondicarbonsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 375) mit 3,5 g (3 At.-Gew.) fein vertheiltem Natrium und 100 g Benzol am Rückflusskühler, Versetzen mit Wasser und Ansäuern (J., *Soc.* **71**, 1106). Bei der Einwirkung von Natrium auf mit etwas Alkohol verdünnten Acetondicarbonester (v. PECHMANN, WOLMAN, *B.* **31**, 2015). — Kryptokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Alkohol, von bitterem Geschmack, röthet Lackmus, löst sich unter Entwickelung von CO_2 in Carbonaten. Giebt mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung tiefe Purpurfärbung, addiert 1 Mol. Alkohol, tauscht leicht 2 At. Wasserstoff gegen Brom ein, giebt ein Phenylhydrazon (s. u.) mit 1 Mol. Phenylhydrazin, wird durch Barytwasser in CO_2, Malonsäure, Aethylalkohol und Phloroglucin (S. 614) gespalten.

Phenylhydrazon des Lactonäthylesters $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_{12}H_{10}O_6:N.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung des Lacton-Aethylesters (s. o.) in Eisessig mit Phenylhydrazin (J., *Soc.* **71**, 1112). — Nadeln. Schmelzp.: 243°.

Dibromderivat des Methyläthylesters $C_{13}H_{12}O_8Br_2$. *B.* Durch Behandlung des Methyläthylesters (s. o.) in siedendem Chloroform mit Brom (JERDAN, *Soc.* **71**, 1112). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 139—140°.

Dibromderivat des Lactonäthylesters $C_{12}H_8O_7Br_2$. *B.* Durch Behandlung des Lacton-Aethylesters (s. o.) oder des Methyläthylesters (s. o.) in siedendem Chloroform mit Brom (J., *Soc.* **71**, 1112). — Nadeln. Schmelzp.: 208—220° unter Zersetzung.

4) ***Tetraoxyphenylbutendisäure*** $(HO)_4^{2,3,4,6}C_6H[C(CO_2H):CH.CO_2H]^1$. 2,4-Dimethyläther der Anhydrosäure, Dimethoxy-Oxycumarin-β-Carbonsäure $C_{12}H_{10}O_7 + 2H_2O = (CH_3O)_2C_6H(OH)\langle{}^{O\text{———}CO}_{C(CO_2H):CH} + 2H_2O$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Eintröpfeln einer Lösung von 5 g Dimethoxylhydrochinon $(OH)_2C_6H_2(O.CH_3)_2$ in 20 g Oxalessigsäureester in 40 g Vitriolöl (BIGINELLI, *G.* **25** II, 366). Man giesst auf das 9-fache Vol. gestossenen Eises und filtrirt nach 24 Stunden ab. — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 248—250° unter Gasentwickelung. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird roth. Durch Kochen dieses rothen Rückstandes mit verdünnter Salzsäure entstehen die Hydrate $C_{12}H_{10}O_7 + H_2O$ und $C_{12}H_{10}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, die bei 100° kein Krystallwasser verlieren und nicht roth werden. Durch Lösen in Soda und Ansäuern liefern sie wieder das Hydrat mit $2H_2O$.

Aethylester $C_{14}H_{14}O_7 = C_{12}H_9O_7.C_2H_5$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 199—200° (B.). Etwas löslich in Wasser, löslich in Natronlauge.

2,3,4-Trimethyläther der Anhydrosäure, Trimethoxycumarin-β-Carbonsäure $C_{13}H_{12}O_7 = (CH_3.O)_3C_6H\langle{}^{O\text{———}CO}_{C(CO_2H):CH}$. *B.* Der Methylester entsteht bei 6-stdg. Kochen unter Druck von 3 g 2,4-Dimethyläther der Anhydrosäure (s. o.) mit 1,2 g KOH, gelöst in Methylalkohol, und 3,3 g CH_3J unter Druck (B., *G.* **25** II, 369). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 209°. Zerfällt in der Hitze in CO_2 und Trimethoxycumarin.

Methylester $C_{14}H_{14}O_7 = C_{13}H_{11}O_7.CH_3$. Prismatische Tafeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 105—106° (B.).

6. *Kaffeegerbsäure (*S. 2071—2072*). Zusammensetzung: $C_{21}H_{28}O_{14} = CO_2H.CH:CH.C_6H_3(O.C_6H_{11}O_5)_2$? (CAZENEUVE, HADDON, *C. r.* **124**, 1458). *V.* In Strychnossamen und Ignatiusnüssen (SANDOR, *C.* **1897** I, 475). — Unter den Destillationsproducten derselben findet sich Brenzkatechin (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **231**, 613; *B.* **30**, 1617, 1621). Die alkoholische Lösung der Säure giebt mit Natrium einen tiefgoldgelben Niederschlag einer Natriumverbindung, deren wässerige, anfangs gelbe Lösung allmählich grün, dann braun wird (K.-K., *Ar.* **236**, 567). Kaffeegerbsäure giebt mit Uranacetat einen rothbraunen

Niederschlag, mit Chloralhydrat eine gelbe, lockere Verbindung (K.-K., *C.* **1897** II, 1176). — Bleisalz $Pb(C_{21}H_{27}O_{14})_2 + 2PbO$. Gelber Niederschlag (C., H.).

Die Maté-Gerbsäure aus Ilex paraguayensis (vgl. Hptw. Bd. II, S. 2072, Z. 8 v. o.) ist identisch mit Kaffeegerbsäure (K. K., *Ar.* **231**, 613; *B.* **30**, 1617, 1621).

D. *Säuren $C_nH_{2n-14}O_8$ (*S. 2072—2077*).

1. *Säuren $C_{10}H_6O_8$ (*S. 2072—2075*).

1) ****Benzoltetracarbonsäure(1,2,3,4), Prehnitsäure*** $C_6H_2(CO_2H)_4$ (*S. 2072 bis 2073*). *B.* Durch Oxydation von Phtaliddicarbonsäure (S. 1196) mit $KMnO_4$ (Döbner, *A.* **311**, 143). — Schmelzp.: 238°. — $Ag_4 \cdot C_{10}H_2O_8$.

3) ****Benzoltetracarbonsäure(1,2,4,5), Pyromellithsäure*** $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$ (*S. 2073*). *B.* Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Holzkohle; Ausbeute: 2 % der Holzkohle (Verneuil, *C. r.* **132**, 1342). — Trikline Krystalle (Wyrouboff).

S. 2073, Z. 18 v. u. statt: „35°" lies: „53°".

4. *Säuren $C_{14}H_{14}O_8$ (*S. 2075—2076*).

6) ***4-Phenyl-3,3-Dimethylsäure-Hexandisäure*** $CO_2H.CH_2.CH(C_6H_5).C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$. Triäthylester des 3-Mononitrils $C_{20}H_{25}O_6N = C_2H_5.CO_2.CH_2.CH(C_6H_5).C(CN)(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* 11,5 g Natrium werden in 140 g Alkohol gelöst, 65 g Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) und 90 g Zimmtsäureester (S. 850) zugesetzt, 18 Stunden gekocht, darauf 90 g Bromessigsäureester (Spl. Bd. I, S. 478) zugesetzt und bis zur Neutralität gekocht (Thorpe, Udall, *Soc.* **75**, 906). — Dickes Oel. Kp_{20}: 270—280°. Liefert bei der Verseifung β-Phenylbutan-α,γ,δ-Tricarbonsäure (S. 1172).

7) ***3-Methyl-3-Phenyl-2,4-Dimethylsäure-Pentandisäure*** $(CH_3)(C_6H_5)C[CH(CO_2H)_2]_2$. Imid des Dinitrils, β-Methyl-β-Phenyl-$\alpha\alpha'$-Dicyanglutarimid $C_{14}H_{11}O_2N_3 = (CH_3)(C_6H_5)C{<}{CH(CN).CO \atop CH(CN).CO}{>}NH$. *B.* Aus 6 g Acetophenon (Hptw. Bd. III, S. 118), 22,6 ccm Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) und 60 ccm alkoholischem Ammoniak (1 ccm = 0,0856 NH_3) (Guareschi, *C.* **1901** I, 581). — Aus Alkohol Nadeln, bei 270° sich bräunend, bei 280° schmelzend. Sehr wenig löslich, selbst in siedendem Wasser, löslich in Alkohol.

4a. m,p-Dioxybenzalbisacetessigsäure $C_{15}H_{16}O_8 = (HO)_2C_6H_3.CH[CH(CO.CH_3).CO_2H]_2$.

Diäthylester der Methylenäthersäure, Piperonylidenbisacetessigsäurediäthylester $C_{20}H_{24}O_8 = CH_2{:}O_2{:}C_6H_3.CH[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *B.* 2 Mol.-Gew. Acetessigester (69,2 g) und 1 Mol.-Gew. Piperonal (40 g) (Hptw. Bd. III, S. 102) werden mittels Diäthylamins (3 g) oder Piperidins condensirt (Knoevenagel, *A.* **303**, 228). — Nadeln. Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich in Benzol und heissem, schwer in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Wird durch HCl in alkoholischer Lösung in den Methylenäthersäure-Diäthylester der 1-Methyl-3-m,p-Dioxyphenylcyclohexenon(5)-dicarbonsäure(2,4) (S. 1200), beim Kochen mit Kalilauge in den Methylenäther des 1-Methyl-3-m,p-dioxyphenylcyclohexen(6)-ons(5) (Spl. zu Bd. III, S. 173) übergeführt. Geht beim Behandeln mit Hydroxylamin in das Oxim eines Cyclohexenonderivates über.

Diimid des Dinitrils, Piperonylidenbisaminocrotonsäurenitril bezw. Piperonylidenbisiminobuttersäurenitril $C_{16}H_{16}O_2N_4 = CH_2{:}O_2{:}C_6H_3.CH[C(CN){:}C(CH_3)NH_2]_2$ oder $CH_2{:}O_2{:}C_6H_3.CH[CH(CN).C(CH_3){:}NH]_2$. *B.* Wird erhalten, wenn Piperonal (Hptw. Bd. III, S. 102) mit Diacetonitril (Spl. Bd. I, S. 802) und Alkohol wochenlang steht (Mohr, *J. pr.* [2] **56**, 134). — Nadeln aus Alkohol oder Wasser. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Aether, Benzol und Chloroform.

5. *Säuren $C_{16}H_{18}O_8$ (*S. 2076*).

1) ****Aethylbenzyldicarboxyglutarsäure, 2-Benzyl-2,4,4-Trimethylsäure-Hexansäure(1)*** $(CO_2H)_2C(CH_2.C_6H_5).CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ (*S. 2076*). *Tetraäthylester $C_{24}H_{34}O_8 = C_{16}H_{14}O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 2076*). Dielekricitätsconstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 311.

2) ***3-Methyl-3-Phenäthyl-2,4-Dimethylsäure-Pentandisäure*** $(CH_3)(C_6H_5.CH_2.CH_2)C[CH(CO_2H)_2]_2$. Imid des Dinitrils, β-Methyl-β-Phenäthyl-$\alpha\alpha'$-Dicyanglutar-

imid $C_{16}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)(C_6H_5.CH_2.CH_2)C<{CH(CN).CO \atop CH(CN).CO}>NH$. *B.* Aus 20 g Benzylaceton (Hptw. Bd. III, S. 148), 32 ccm Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) und 70 ccm 14%igem Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 581). — Aus Alkohol rhombische Blättchen mit abgestumpften Winkeln. Schmelzp.: 223—224,5°. Fast unlöslich in Wasser. Verhält sich wie eine zweibasische Säure. Zersetzt sich nach Zusatz von NH_3 in Aethylbenzol (S. 18) und α,α'-Dicyan-β-Methylglutaconimid (Spl. Bd. I, S. 779). — $(NH_4)_2C_{16}H_{13}O_2N_3$. — $(NH_4)C_{16}H_{14}O_2N_3$.

Methylimid des Dinitrils $C_{17}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)(C_6H_5.CH_2.CH_2)C<{CH(CN).CO \atop CH(CN).CO}>N.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 203—204° (G., *C.* **1901** I, 581). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem, mehr löslich in warmem Alkohol, löslich in warmer Essigsäure und in Alkalien, daraus durch Säuren wieder fällbar. Einbasische Säure.

Methyl-Phenäthyl-Dicyan-Dibromglutarimid $C_{16}H_{13}O_2N_3Br_2 = (CH_3)(C_6H_5.CH_2.CH_2)C<{CBr(CN).CO \atop CBr(CN).CO}>NH$. *B.* Aus dem Methylphenäthyldicyanglutarimid (1 Mol.-Gew.) (s. o.) in viel Eisessig durch Einwirkung von (2 Mol.-Gew.) Brom in Eisessig (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 581). — Schmelzp.: 163—165° (unter Schäumen).

3) ***4-Methyl-4-Phenyl-3,5-Dimethylsäure-Heptadiën(2,5)-tetrol(1,2,6,7)*** ${CH_3 \atop C_6H_5}>C\left[C<{C(OH).CH_2.OH \atop CO_2H}\right]_2$. **Dilacton, Phenyläthyliden-Bistetronsäure** $C_{16}H_{14}O_6 = {CH_3 \atop C_6H_5}>C\left[C<{C(OH).CH_2 \atop CO — O}\right]_2$. *B.* Aus Tetronsäure (Spl. Bd. I, S. 289) und Acetophenon (Hptw. Bd. III, S. 118) in kaltem Alkohol (GABLER, WOLFF, SCHIMPFF, *A.* **315**, 159). — Krystalle. Schmelzp.: 169—171° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Wasser. Wird schon durch Wasser theilweise zersetzt.

6. *Biliansäure (*S. 2076—2077*). Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_8$ (BULNHEIM, *H.* **25**, 308). — *Darst.* 100 g von Krystallalkohol befreite Cholalsäure (Spl. Bd. I, S. 390), in Natriumcarbonat gelöst, werden in 15 L. einer 2%igen Lösung von Kaliumpermanganat gegossen; nach 2 Tagen entfärbt man durch Zusatz von Natriumbisulfit und Schwefelsäure. Die Rohsäure wird durch Ueberführen in das Baryumsalz von der Isobiliansäure (Hptw. Bd. II, S. 2077), deren Baryumsalz in heissem Wasser sehr wenig löslich ist, befreit (LASSAR-COHN, *B.* **32**, 683; vgl. auch PREGL, *C.* **1898** II, 495). — Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei, aus verdünntem Alkohol mit $2H_2O$, die bei 130° abgegeben werden (B.). Leicht löslich in Essigsäure, Aether und Essigester, fast unlöslich in Ligroïn. Schmelzp.: 264° (B.); 269° (L.-C.). 100 ccm Wasser lösen bei 23° 0,0717 g, bei 96° 0,3968 g, 100 ccm Alkohol bei 23° 8,785 g wasserfreie Säure. $[\alpha]$: +76° in alkoholischer Lösung von ca. 0,3% Gehalt. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Phenollösung besimmt. Bei der Titration erweist sich die Säure als dreibasisch (B.). Giebt durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung Ciliansäure (S. 1223) (L.-C.). — $K.C_{24}H_{33}O_8$. Drusen. Leicht löslich in verdünntem, sehr wenig in absolutem Alkohol (B.). — $Ag_2.C_{24}H_{32}O_8$ (B.).

E. *Säuren $C_nH_{2n-16}O_8$ (*S. 2077—2078*).

I. *Säuren $C_{14}H_{12}O_8$ (*S. 2077—2078*).

1) **Benzyldicarboxylglutaconsäure, 4-Benzyl-2,4-Dimethylsäure-Penten(2)-disäure* $(CO_2H)_2C(CH_2.C_6H_5).CH:C(CO_2H)_2$ (*S. 2077*). *Teträthylester $C_{22}H_{28}O_8 = C_{14}H_8O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 2077*). Beim Verseifen mit Barytwasser entstehen CO_2, Malonsäure und Benzylglutaconsäure (S. 1077—1078).

3. I-Methyl-I-Phenäthylcyclopropantetracarbonsäure (2,2,3,3) $C_{16}H_{16}O_8 = (CH_3)(C_6H_5.CH_2.CH_2)C<{C(CO_2H)_2 \atop C(CO_2H)_2}$.

Imid des Dinitrils $C_{16}H_{13}O_2N_3 = (CH_3)(C_6H_5.CH_2.CH_2)C<{C(CN).CO \atop C(CN).CO}>NH$. *B.* Aus dem Dibromderivat des β-Methyl-β-Phenäthyl-$\alpha\alpha'$-Dicyanglutarimids (s. o.) mittels 50%iger Essigsäure (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 581). — Aus Essigsäure farblose, schwere Krystalle. Schmelzp.: 203—205°. Sehr wenig löslich in Wasser mit saurer Reaction.

F. *Säuren $C_nH_{2n-18}O_8$ (*S. 2079—2081*).

*Narceïn $C_{23}H_{27}O_8N = CH_2<^O_O>C_6H(O.CH_3)[CH_2.CH_2.N(CH_3)_2].CH_2.CO<\quad>O.CH_3$ (HO_2C, $O.CH_3$) (*S. 2079—2080*). *B.* Beim Stehen von Narcotinmethylhydroxyd $C_{22}H_{23}O_7N.CH_3.OH$ mit Wasser (ROSER, *A.* **247**, 169). Wird leichter erhalten durch Einleiten von Wasserdampf in ein Gemenge von Narcotinchlormethylat $C_{22}H_{23}O_7N.CH_3Cl$ und 1 Mol.-Gew. Natronlauge. — Bildet Hydrate mit 1, 2 und 3 Mol. H_2O; molekulare Verbrennungswärme für $C_{23}H_{27}O_8N + 2H_2O$: 2792,2 Cal. (constanter Druck) (LEROY, *A. ch.* [7] **21**, 116); beim Lösen dieses Hydrates in Wasser und Abkühlen der Lösung wird das Hydrat $C_{23}H_{27}O_8N + 3H_2O$ erhalten (L., *C. r.* **129**, 1259). 100 Thle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 17° 0,011 Thle. Narceïn (SCHINDELMEISER, *Ch. Z.* **25**, 129). Narceïn ist eine schwache Base; es wirkt nicht auf Lakmus ein (L.). — $C_{23}H_{27}O_8N.HCl + 3H_2O$. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser, nicht vollständig löslich in reinem Wasser (L., *C. r.* **129**, 1259). — Das *Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 120—123° (R.). — $PtCl_4(C_{23}H_{27}O_8N.HCl)_2$. Schmelzp.: 196—198° (R.). — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 130° (R.). — $Na.C_{23}H_{26}O_8N + C_2H_6O$. Prismen. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Wasser (FREUND, *A.* **277**, 36). — $K.C_{23}H_{26}O_8N$. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser (L.). — $K.C_{23}H_{26}O_8N + C_2H_6O$. Krystalle (F.). — $Ba(C_{23}H_{26}O_8N)_2$. Schmelzp.: 182°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (F.). — $Pb(C_{23}H_{26}O_8N)_2$. Nadeln. Schmelzp.: ca. 157° (F.). — $Cu(C_{23}H_{26}O_8N)_2$. Zersetzt sich bei 172° (F.). — $Ag.C_{23}H_{26}O_8N$ (F.). — Ueber Alkalisalze des Narceïns vgl. auch FREUND, FRANKFORTER, D.R.P. 68419; *Frdl.* **III**, 974.

*Methylester $C_{24}H_{29}O_8N = C_{22}H_{26}NO_8(CH_3)$ (*S. 2080*). *B.* {.... (FREUND, ...}; D.R.P. 71797; *Frdl.* **III**, 975).

*Narceïnamid $C_{23}H_{28}O_7N_2$ (*S. 2080, Z. 10 v. u.*). *B.* {.... (FREUND, MICHAELS, ...}; D.R.P. 58394; *Frdl.* **III**, 972).

Homonarceïn $C_{24}H_{29}O_8N$. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in ein Gemenge von Narcotinjodäthylat und 1 Mol.-Gew. Natronlauge (ROSER, *A.* **247**, 173). — Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann unter Zersetzung bei 173°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird aus der Lösung in Natronlauge durch CO_2 gefällt. Wird durch Jod blau gefärbt. — $(C_{24}H_{29}O_8N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Unlöslich in Wasser.

Methylesterchlorhydrat $C_{25}H_{31}O_8N.HCl = C_{24}H_{28}NO_8(CH_3).HCl$. Schmelzp.: 134° bis 135° (FREUND, D.R.P. 71797; *Frdl.* **III**, 975).

Aethylesterchlorhydrat $C_{26}H_{33}O_8N.HCl = C_{24}H_{28}NO_8(C_2H_5).HCl$. Schmelzp.: 168° bis 169° (FR.).

Homonarceïnamid $C_{24}H_{30}O_7N_2$. *B.* Aus Narcotinbromäthylat und NH_3 (FR., HEIM, D.R.P. 58394; *Frdl.* **III**, 972). — Krystalle. Schmelzp.: 111°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

G. *Säuren $C_nH_{2n-20}O_8$ (*S. 2081—2083*).

S. 2082, Z. 16 v. u. statt: „175,5°" lies: „177,5°".

4. *Cetrarsäure (Cetrarin) (*S. 2082—2083*). Zusammensetzung: $C_{26}H_{20}O_{12}$ (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 301). *V.* In Cetraria fahlunensis (ZOPF, *A.* **300**, 323; vgl. indess: H., *J. pr.* [2] **62**, 345). In Pertusaria communis neben Pertusarsäure (S. 1238) (H., *J. pr.* [2] **58**, 502). Ist in Cetraria islandica primär nicht enthalten, sondern entsteht erst während der Verarbeitung aus Protocetrarsäure (S. 1233) (H., *J. pr.* [2] **62**, 361). — *B.* Bei der Einwirkung von Alkalien auf Protocetrarsäure neben Fumarsäure: $C_{30}H_{22}O_{15} + H_2O = C_{26}H_{20}O_{12} + C_4H_4O_4$ (H., *J. pr.* [2] **57**, 302; **62**, 361). — Löslich in heissem Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in Petroleumäther. Schmeckt intensiv bitter. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ rothbraune Färbung. — Ammoniumsalz. Schleimige Masse (H.). — $Ba.C_{26}H_{18}O_{12}$. Unlöslich in Wasser (H.).

5. *„Atranorsäure", von HESSE **Atranorin** genannt, (identisch mit dem im Hptw. Bd. III, S. 640 aufgeführten Parmelin) $C_{19}H_{18}O_8$ (*S. 2083*) $= (CH_3)_2C_6H(OH)(CO_2.CH_3)$. $O.CH_2.O<\quad>CO$ (O; CH_3, OH)? (H., *J. pr.* [2] **57**, 294). Ueber das Vorkommen in Flechtenarten

(Anaptychia-, Cladonia-, Evernia-, Lecanora-, Mycoblastus-, Pachnolepia-, Parmelia-, Platysma-, Physcia-, Ramalina-, Sphyridium-, Stereocaulon-, Urceolaria-Arten) siehe: HESSE, *B.* **30**, 357, 1983; *J. pr.* [2] **57**, 232, 409; **58**, 465; **62**, 430; ZOPF, *A.* **284**, 174; **295**, 222; **297**, 271; **300**, 322; **306**, 282; **313**, 317; **317**, 120, 139. Uebersicht über die Verbreitung in Flechten: Z., *A.* **295**, 292; H., *J. pr.* [2] **58**, 553. — *Darst.* Zur Gewinnung eignet sich als Ausgangsmaterial besonders Evernia furfuracea (Z., *A.* **295**, 286). Trennung von Usninsäure (S. 1202): H., *J. pr.* [2] **58**, 481.

Prismatische Krystalle. Optisch inactiv (SALKOWSKI, *A.* **314**, 110). Enthält der Methoxylbestimmung zu Folge eine $CH_3.O$-Gruppe (H., *J. pr.* [2] **57**, 282). Geht aus ätherischer Lösung nicht in eine wässerige Lösung von $KHCO_3$, löst sich nur wenig in Ammoniak (H.). Wird von Strontianwasser (im Gegensatz zu verdünnter Kalkmilch) leicht gelöst (H., *J. pr.* [2] **58**, 468). Geht beim Erhitzen mit verdünnter Essigsäure in die HESSE'sche Atranorinsäure $C_{18}H_{18}O_9$ (s. u.) über. Eisessig erzeugt bei 150° CO_2, Physciol (s. u.) und Betorcinolcarbonsäuremethylester (s. u.). Die gleichen Producte entstehen durch Erhitzen mit Wasser auf 150° und sind früher als „Atranorinsäure" und „Atrarsäure" bezeichnet (vgl. Hptw. Bd. II, S. 2083, Z. 29—30 v. o.). Beim Erhitzen mit Alkoholen entsteht neben Betorcinolcarbonsäuremethylester der entsprechende Ester der Hämatommsäure (s. u.): $C_{17}H_{15}O_6.CO.O.CH_3 + X.OH = C_8H_9O_2.CO.O.CH_3 + C_8H_7O_3.CO.OX$ (H., *J. pr.* [2] **57**, 289).

***Atranorinsäure** von PATERNÒ, **Physciol** (*S. 2083, Z. 29 v. u.*). Zusammensetzung $C_7H_8O_3 = CH_3 \langle \rangle OH$ (mit zwei weiteren OH am Ring) (?) (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 284). *B.* Entsteht neben Betorcinolcarbonsäuremethylester (s. u.) beim Kochen von Physcion (Hptw. Bd. III, S. 641) mit Soda (H., *A.* **284**, 190; vgl. H., *B.* **30**, 359). Durch 1-stdg. Erhitzen von Atranorin (s. o.) mit Eisessig auf 150° (H., *J. pr.* [2] **57**, 285). — Nadeln. Schmelzp.: 104—105°. $FeCl_3$ giebt blaugrüne Färbung.

Monoacetylphysciol $C_9H_{10}O_4 = C_7H_7O_2.O.C_2H_3O$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von Physciol und Essigsäureanhydrid auf 85° (H., *J. pr.* [2] **57**, 285). — Tafelförmige Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 78°. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine purpurviolette Färbung.

Verbindung $C_{11}H_{10}O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Physciol und Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (H., *J. pr.* [2] **57**, 286).

Methylphysciol $C_8H_{10}O_3$. *B.* Neben Hämatommsäuremethylester (s. u.) beim Erhitzen von Atranorin (s. o.) mit Methylalkohol auf 150° (H., *B.* **30**, 360). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 142°.

***Atrarsäure** (*S. 2083, Z. 22 v. u.*). *Die im Hptw. Bd. II an dieser Stelle beschriebene Verbindung ist als* **Betorcinolcarbonsäuremethylester** $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_6H(OH)_2.CO_2.CH_3$ *erkannt worden. Die Verbindung ist identisch mit dem im Hptw. Bd. III, S. 627 aufgeführten* **Ceratophyllin** *und dem im Hptw. Bd. III, S. 642 aufgeführten* **Physcianin** (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 287, 422; *B.* **30**, 359, 1988). — *B.* Beim Kochen von Physcion mit Soda, neben Physciol (s. o.) (H., *A.* **284**, 188). Bei der Zersetzung des Atranorins (s. o.) durch Erhitzen mit Eisessig, Wasser oder Alkoholen (H., *J. pr.* [2] **57**, 287; vgl. H., *A.* **119**, 365; *J. pr.* [2] **57**, 422). — Behandlung mit HJ liefert β-Orcin: $C_{10}H_{12}O_4 + HJ = CH_3J + CO_2 + C_8H_8(OH)_2$.

***Hämotommsäureäthylester** (*im Hptw. Bd. II, S. 2083, Z. 18 v. u. als Hämatommsäure aufgeführt*). Zusammensetzung: $C_{11}H_{12}O_5 = C_8H_7O_3.CO_2.C_2H_5$ (HESSE, *B.* **30**, 360, 1985). — *V.* In Parmelia perlata (ZOPF, *A.* **295**, 280, 297). — *B.* Durch Erhitzen von Atranorin mit Alkohol auf 150° (Rohr) (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 292). — Nadeln. Schmelzp.: 111—112°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

***Hämatommsäuremethylester** (*im Hptw. Bd. II, S. 2083, S. 13 v. u. fehlerhaft als Hämatommsäure statt mit dem früher üblichen Namen Hämatomminsäure aufgeführt*). Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_7O_3.CO_2.CH_3$ (H., *B.* **30**, 360, 1985). *B.* Beim Erhitzen von Atranorin (s. o.) mit Methylalkohol auf 150°, daneben entsteht Methylphysciol (s. o.) (H., *B.* **30**, 360; *J. pr.* [2] **57**, 290). — Nadeln. Schmelzp.: 147°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung braunroth.

Hämatommsäureisoamylester $C_{14}H_{18}O_5 = C_8H_7O_3.CO.O.C_5H_{11}$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 54° (H., *J. pr.* [2] **57**, 292).

Atranorinsäure von HESSE $C_{18}H_{18}O_9 + H_2O$. *V.* In Cladonia rangiformis (H., *J. pr.* [2] 57, 293). — *B.* Entsteht bisweilen beim Verdunsten einer essigsauren Lösung von Atranorin (s. o.) bei 80° (H., *B.* **30**, 359; *J. pr.* [2] **57**, 293). — Nadeln. Schmelzpunkt: 157°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Aether. Färbt sich in alkoholischer

Lösung mit $FeCl_3$ braunroth. Wird durch Alkalien gelb gelöst. Löst sich in Alkalibicarbonaten. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Physciol (S. 1220), β-Orcin und CO_2.

***Stereocaulsäure** (*S. 2083, Z. 5 v. u.*) *ist Usnetinsäure* (vgl. S. 933) (H., *J. pr.* [2] **62**, 445), *daher hier zu streichen.*

7. Barbatinsäure $C_{22}H_{24}O_8$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2054 u. Spl. Bd. II, S. 1202.*

H. *Säuren $C_nH_{2n-22}O_8$ (*S. 2084—2086*).

1. *Ellagsäure $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O = CO\langle{}^{C_6H(OH)_2}_{C_6(OH)_2.CO_2H}\rangle O + 2H_2O$ (*S. 2084—2085*). *V.*

Im Holze von Quebracho colorado (Perkin, Gunnell, *Soc.* **69**, 1307). In den Blättern von Arctostaphylos Uva Ursi, von Haematoxylon Campeachianum und von Coriaria myrtifolia (P., *Soc.* **77**, 424). Ellagsäure bezw. Ellagengerbsäure ist in Gerbstoffen enthalten, die aus Samen und Früchten erhalten werden und die von Verbindungen der Quercetinreihe frei sind; so kommt sie namentlich vor in den Eicheln von Quercus Aegilops, in den Samenhülsen von Caesalpina coriaria, in den unreifen Früchten von Terminalia Chebula, in den Samenhülsen von Caesalpina brevifolia, in Granatapfelrinde und in Galläpfeln (P., *Soc.* **71**, 1137).

S. 2084, Z. 16 v. u. statt: „$C_{14}H_{10}$" lies: „$C_{13}H_{10}$".

Glaukomelansäure und **Glaukohydroellagsäure** *s. Hptw. Bd. II, S. 2049—2050.*
Katellagsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2050.*
Rufohydroellagsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2022.*

2. *Säuren $C_{16}H_{10}O_8$ (*S. 2085*).

2) ***3-Phenylbenzoltetracarbonsäure(1,2,4,5)*** $(C_6H_5)^3C_6H(CO_2H)_4^{1,2,4,5}$. *B.* Durch Oxydation der 1-Phenylnaphtalindicarbonsäure(2,3) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Michael, Bucher, *Am.* **20**, 103). — Krystallinisch. Beginnt sich bei 230° zu färben, ist aber bei 280° noch nicht vollständig geschmolzen. Löslich in Alkohol, langsam löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Benzol. Bei der Destillation des Baryumsalzes mit $Ba(OH)_2$ entsteht Diphenyl. — $Ba_2.C_{16}H_6O_8 + 8H_2O$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. — $Ag_4.C_{16}H_6O_8$. Weisser Niederschlag.

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_{12}H_6(CO_2.CH_3)_4$. *B.* Aus dem Silbersalz (s. o.) und CH_3J (M., B., *Am.* **20**, 104). — Rhomboëder (aus CCl_4). Schmelzp.: 130—133°. Löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol.

Tetrabenzylester $C_{44}H_{34}O_8 = C_{12}H_6(CO_2.CH_2.C_6H_5)_4$. Krystallinisch. Schmelzp.: 114—118° (M., B., *Am.* **20**, 106).

Anhydrid $C_{16}H_6O_6 = C_{12}H_6[(CO)_2O]_2$. *B.* Durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid (M., B., *Am.* **20**, 106). — Hellgelb. Krystallinisch.

2a. Säuren $C_{19}H_{16}O_8$.

1) ***Bis-o-carboxybenzyl-Malonsäure*** $(CO_2H.C_6H_4.CH_2)_2C(CO_2H)_2$. **Diäthylester des Dinitrils** $(NC.C_6H_4.CH_2)_2C(CO_2.C_2H_5)_2$ *s. Di-o-Cyanbenzylmalonsäurediäthylester Hptw. Bd. II, S. 1893.*

Trinitril $(CN.C_6H_4.CH_2)_2C(CN).CO_2H$ *s. Di-o-Cyanbenzylcyanessigsäure Hptw. Bd. II, S. 1470.*

2) ***Bis-p-carboxybenzyl-Malonsäure*** $(CO_2H.C_6H_4.CH_2)_2C(CO_2H)_2$. **Diäthylester des Dinitrils, Di-p-cyanbenzylmalonsäurediäthylester** $C_{23}H_{22}O_4N_2 = (CN.C_6H_4.CH_2)_2C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und p-Cyanbenzylchlorid in Alkohol (Moses, *B.* **33**, 2627). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 194°. Wird von Salzsäure zu Bis-p-carboxybenzylessigsäure (S. 1184) verseift.

Aethylester des Trinitrils, Di-p-cyanbenzylcyanessigsäureäthylester $C_{21}H_{17}O_2N_3 = (CN.C_6H_4.CH_2)_2C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigester und p-Cyanbenzylchlorid in Alkohol (M., *B.* **33**, 2626). — Radialfaserige Krystallmasse. Schmelzp.: 110,5°. Wird von Salzsäure bei 160° in Bis-p-carboxybenzylessigsäure (S. 1184) übergeführt.

2b. Bis-p-Dimethylphtalsäure, 2,5,2',5'-Tetramethylbiphenyltetracarbonsäure(3,4,3',4') $C_{20}H_{18}O_8 = \left[\begin{matrix}CO_2H.C:C(CH_3).C\\ CO_2H.C:C(CH_3).CH\end{matrix}\right]_2$. *B.* Bei der Oxydation der

Bisdihydrosantinsäure (S. 1189) mittels alkalischer $KMnO_4$-Lösung neben der Bis-p-Dimethyl-o-carboxyzimmtsäure (s. u.) (GRASSI, TOMARCHIO, *G.* **30** II, 125). — $Ba_2.C_{20}H_{14}O_8$. Unlöslich in Wasser.

3. *Dibenzyldicarboxylglutarsäure $C_{21}H_{20}O_8 = CH_2[C(CH_2.C_6H_5)(CO_2H)_2]_2$ (*S. 2085*).

*Tetraäthylester $C_{29}H_{36}O_8 = C_{21}H_{16}O_8(C_2H_5)_4$ (*S. 2085*). Dielektricitätsconstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311.

I. *Säuren $C_nH_{2n-24}O_8$ (*S. 2086*).

***Säuren** $C_{20}H_{16}O_8$ (*S. 2086*).

1) ****Säure*** $[(HO)_3C_6H_2]_2CH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 2086*). *Anhydrid, Gallin $C_{20}H_{14}O_7$ (*S. 2086*). Constitution: (ORNDORFF, BREWER, *Am.* **23**, 429). *Identisch mit Gallol* (*Hptw. Bd. II, S. 1124*) *und Hydrogalleïn* (*Hptw. Bd. II, S. 2093* (*O., Br.*). *B.* Beim Erhitzen von Galleïn (s. u.) mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (BAEYER, *B.* **4**, 556; BUCHKA, *A.* **209**, 264; vgl. O., BR.). Beim Behandeln von Galleïn mit Zinkstaub und Kalilauge in der Kälte (BU., vgl. O., BR.).

HO O OH / HO ... OH / HC / CO_2H

K. *Säuren $C_nH_{2n-26}O_8$ (*S. 2086—2087*).

S. 2087, Z. 24 v. o. statt: „Auridincarbonsäure" lies: „Aurindicarbonsäure".

4. Bis-p-Dimethyl-o-carboxyzimmtsäure, 2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-Dipropenylsäure-Biphenyldicarbonsäure(3,3') $C_{24}H_{22}O_8 = \left[\begin{matrix} CO_2H.C:C(CH_3).C- \\ CO_2H.CH:CH.C:C(CH_3).CH \end{matrix}\right]_2$.

B. Bei der Oxydation von Bisdihydrosantinsäure (S. 1189) in alkalischer Lösung mittels $KMnO_4$ neben Bis-p-Dimethylphtalsäure (S. 1221) (GRASSI, TOMARCHIO, *G.* **30** II, 124). — $Ba_2.C_{24}H_{18}O_8$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_4.C_{24}H_{18}O_8$. Unlöslich in Wasser.

L. *Säuren $C_nH_{2n-28}O_8$ (*S. 2087—2089*).

1. *Pyrogallinphtaleïnsäure (*S. 2087—2088*).

*Galleïn (*S. 2087—2088*). Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_7$ (*nicht* $C_{20}H_{10}O_7$). Constitution s. unten Formel I und II (ORNDORFF, BREWER, *Am.* **23**, 429). {*Darst.* ...... (BUCHKA)}. An Stelle von Pyrogallol kann man auch die billigere Gallussäure (S. 1110) verwenden (GÜRKE, D.R.P. 30648; *Frdl.* **I**, 317, 319, 320).

I: HO O OH / HO ... :O / C / CO_2H = II: OH O OH / HO ... OH / C—O / CO

III: OH O OH / O: ... OH / C / CO

IV: HO O OH / HO ... OH / C / C.OH

*Coeruleïn (*S. 2088*). Zusammensetzung: $C_{20}H_{10}O_6$ (*nicht* $C_{20}H_8O_6$) (s. oben Formel III) (O., BR., *Am.* **23**, 430).

*Coerulin (*S. 2088*). Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_6$ (s. oben Formel IV) (O., BR., *Am.* **23**, 430).

Das im Hptw. Bd. II, S. 2088, Z. 11 v. u. aufgeführte Cörulintetracetat *ist nach* ORNDORFF, BREWER (*Am.* **23**, 430) *zu streichen.*

2. *Säuren $C_{21}H_{14}O_8$ (*S. 2088—2089*).

2) ***Resorcinphtaleïncarbonsäure(3):*** Anhydroanhydrid, Fluoresceïncarbonsäure(3)-Anhydrid $C_{21}H_{10}O_8 = O\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!C_6H_3.C\!\left\langle{}^{C_6H_3:O}_{C_6H_3.OH}\right\rangle\!O$. *B.* Entsteht neben Fluoresceïncarbonsäure(6) (s. u.) bei 3-stdg. Erhitzen auf 200° von 1 Thl. Hemimellithsäureanhydrid (S. 1167) mit 1,3 Thln. Resorcin (S. 564) (GRÄBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 236). Man kocht das Product mit Wasser aus, wobei nur die 6-Carbonsäure gelöst wird. — Röthlichgelb. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe.

Acetylderivat $C_{23}H_{12}O_7 = C_{21}H_9O_6(C_2H_3O)$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: oberhalb 300° (G., L.).

3) ***Resorcinphtaleincarbonsäure(6):*** Anhydroderivat, Fluoresceïncarbonsäure(6) $C_{21}H_{12}O_7 = (CO_2H)_2C_6H_3.C\!\left\langle{}^{C_6H_3:O}_{C_6H_3.OH}\right\rangle\!O$. *B.* Entsteht neben Fluoresceïncarbonsäure(3)-Anhydrid (s. o.) beim Erhitzen von Hemimellithsäureanhydrid mit Resorcin auf 200° (GRÄBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 237). — Röthlichgelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 280°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol mit dunkelbrauner Farbe.

3. Dioxytriphenylmethantricarbonsäure $C_{22}H_{16}O_8 = [HO.C_6H_3(CO_2H)]_2CH^{(1)}.C_6H_4.CO_2H^{(2)}$. *B.* Aus Disalicylsäurephtalid (S. 1225) durch Reduction mit Zink und alkoholischem Ammoniak (LIMPRICHT, WIEGAND, *A.* **303**, 288). — Amorphes, weisses Pulver, welches bei 145° erweicht, bei 152° erstarrt und dann bei 251° schmilzt. — Baryumsalz. Weisses Pulver.

Lα. Säuren $C_nH_{2n-32}O_8$.

Dibenzoyltrimesinsäure $C_{23}H_{14}O_8 = C_6H(CO.C_6H_5)_2(CO_2H)_3$. *B.* Durch Oxydation der beiden isomeren Dibenzoyluvitinsäuren (S. 1192) (MILLS, EASTERFIELD, *P. Ch. S.* Nr. 203). — Rosetten (aus Salzsäure). Schmelzp.: 245°.

XXX. *Säuren mit neun Atomen Sauerstoff (*S. 2089—2093*).

A. *Säuren $C_nH_{2n-12}O_9$ (*S. 2089—2090*).

1. *Phloroglucintricarbonsäure $C_9H_6O_9 = (HO)_3C_6(CO_2H)_3$ (*S. 2089—2090*). *Triäthylester $C_{15}H_{18}O_9 = C_9H_3O_9(C_2H_5)_3$ (*S. 2089*). *B.* {. . . . (BAEYER, ...)}; vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1272). Aus Acetontricarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 431) und Malonester durch Erhitzen mit Natriumäthylat auf 145° (W., *B.* **32**, 1285).

S. 2089, Z. 25 v. u. statt: „2038“ lies: „2938“.

3. Ciliansäure $C_{20}H_{30}O_{10} = C_{20}H_{28}O_9 + H_2O$ (?). *B.* 5 g Biliansäure (S. 1218), in 40 ccm 12%iger Natronlauge gelöst, werden mit einer Lösung von 10 g Permanganat in 250 ccm Wasser 20 Minuten gekocht (LASSAR-COHN, *B.* **32**, 685). — Spitze Platten. Schmelzp.: 242°.

Trimethylester $C_{23}H_{34}O_9 = C_{20}H_{25}O_9(CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von ciliansaurem Silber mit CH_3J (L.-C., *B.* **32**, 686). — Krystallisirt. Schmelzp.: 119°.

B. *Säuren $C_nH_{2n-14}O_9$ (*S. 2090*).

3-Aethylolsäure-Benzoltricarbonsäure(1,2,4) $C_{11}H_8O_9 = (CO_2H)_3{}^{1,2,4}C_6H_2[CH(OH)CO_2H]^3$.

Anhydrosäure, Phtalidtricarbonsäure $C_{11}H_6O_8$ = *B.* Aus diacetyldioxyessigsaurem Kalium [aus dichloressigsaurem Kalium (Hptw. Bd. I, S. 469) und Kaliumacetat] und Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235) bei 60—70° in alkalischer Lösung (DÖBNER, *A.* **311**, 136). — Nadeln (aus Wasser von 30—40°). Schmelzp.: 270° bis 280° (spaltet schon bei 200° CO_2 ab). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen der wässerigen Lösung unter CO_2-Abspaltung in Phtaliddicarbonsäure (S. 1196) über.

CO_2H / —$CH.CO_2H$ / >O / —CO / CO_2H

o-Oxybenzylidenbismalonsäure $C_{13}H_{12}O_9 = OH.C_6H_4.CH[CH(CO_2H)_2]_2$. Dicarbonylderivat des Tetramids, Salicylidenbisbarbitursäure $C_{15}H_{12}O_7N_4 = OH.C_6H_4.CH\left[CH<{CO.NH \atop CO.NH}>CO\right]_2$. *B.* Durch Einwirkung von Salicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 66) auf Barbitursäure (Spl. Bd. I, S. 765) in heisser, wässeriger Lösung (CONRAD, REINBACH, *B.* **34**, 1343). — Krystallinische Masse. Bräunt sich bei 225°, schmilzt bei 260° unter Gasentwickelung. Ziemlich löslich in siedendem Eisessig, sehr wenig in Alkohol.

C. *Säuren $C_nH_{2n-16}O_9$ (*S. 2090*).

3. 4,4-Bis-Trioxyphenyl-Butanol(4)-säure(1) $C_{16}H_{16}O_9 = CO_2H.CH_2.CH_2.C(OH)[C_6H_2(OH)_3]_2$.

Lacton, Pyrogallolsuccineïn $C_{16}H_{14}O_8$ = $CO.CH_2.CH_2.C[C_6H_2(OH)_3]_2$ (CO und C durch O verbunden). *B.* Neben anderen Producten beim mehrstündigen Erhitzen von 10 g Bernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 284) mit 20 g Pyrogallol (S. 611) und 8—10 g geschmolzenem Chlorzink auf ca. 170° (v. GEORGIEVICS, *M.* **20**, 450). — Rothbraunes Pulver. Fast unlöslich in allen Solventien; beim Lösen in Pyridin wird es verändert, beim Erhitzen auf 180° völlig zersetzt. Löslich in Alkalien mit schön blauer Farbe. — Salzsäure-Verbindung $C_{16}H_{14}O_8 + HCl$. *B.* Beim Kochen des Succineïns mit Alkohol und etwas conc. Salzsäure. Metallisch glänzende Kryställchen, die bei 105—110° den HCl quantitativ abspalten.

D. *Säuren $C_nH_{2n-18}O_9$ (*S. 2090—2092*).

Vor 1. Thiophaninsäure $C_{12}H_6O_9 + H_2O$. *B.* Aus Thiophansäure $C_{12}H_6O_{12}$ (S. 1232) und rauchender Jodwasserstoffsäure (HESSE, *B.* **30**, 364; *J. pr.* [2] **58**, 494). — Hellgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 264°. Schwer löslich in Alkohol.

Dieselbe Säure scheint in Pertusaria lutescens (HOFFM.) vorzukommen (ZOPF, *A.* **317**, 144).

S. 2091, Z. 21 v. u. statt: „$C_{16}H_{15}O_9$“ lies: „$C_{16}H_{15}O_9N$“.

E. *Säuren $C_nH_{2n-20}O_9$ bis $C_nH_{2n-26}O_9$ (*S. 2092—2093*).

S. 2092, Z. 4 v. o. statt: „$C_{14}H_4O_9$“ lies: „$C_{14}H_8O_9$“.

1a. Indon-Bis-Malonsäure $C_{15}H_{10}O_9 = C_6H_4<{CO \atop C.CH(CO_2H)_2}>C.CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester des Dinitrils, Indon-Bis-Cyanessigsäureäthylester $C_{19}H_{16}O_5N_2$ = $C_6H_4<{CO \atop C.CH(CN).CO_2.C_2H_5}>C.CH(CN).CO_2\,C_2H_5$. *B.* Aus 2,3-Dibromindon (Hptw. Bd. III, S. 168, Z. 22 v. u.) und Natrium-Cyanessigester (Hptw. Bd. I, S. 1218), neben Bromindoncyanessigester (S. 1141) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 917). — Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 142—143°. Alkalische Lösung carminroth.

1b. Indon-Dicarboxylglutaconsäure $C_{16}H_{10}O_9 = C_6H_4<{CO \atop C.C(CO_2H)_2.CH:C(CO_2H)_2}>CH$.

Bromindondicarboxylglutaconsäuretetraäthylester $C_{24}H_{25}O_9Br$ = $C_6H_4<{CO \atop C(CO_2.C_2H_5)_2.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2}>CBr$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 2,3-Dibromindon

und Natrium-Dicarboxylglutaconsäureester auf 140° (LANSER, WIEDERMANN, *B.* 33, 2419). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Alkalische Lösung blau.

2. *Säure $C_{19}H_{14}O_9$ (*S. 2092*).

***Eupittonsäure** (*S. 2092*) (besser als **Eupitton** zu bezeichnen), **Hexamethoxyaurin** $C_{25}H_{26}O_9$ = (vgl. LIEBERMANN, *B.* 34, 1029, 1031). *B.* {Entsteht daher auch . . . . . hochsiedenden Buchenholztheerölen . . . . (GRÄTZEL, ...}; vgl. D.R.P. 9328; *Frdl.* I, 566).

$$CH_3.O \diagup \;\; \diagdown : C[C_6H_2(O.CH_3)_2.OH]_2 \quad O: \; | \;\; | \quad \diagdown \diagup \; O.CH_3$$

— Ueber die färberischen Eigenschaften des Eupittons vgl.: L., *B.* 34, 1026. Gefälltes Eupitton löst sich in überschüssiger, starker Salzsäure mit rother Farbe. Conc. Schwefelsäure löst ebenfalls mit fuchsinrother Farbe; beim Erhitzen schlägt diese in reines Blau um; aus der Lösung scheidet sich dann durch Wasseranziehung an der Luft Eupittonschwarz (Hexaoxyaurin) (S. 1230) ab. Mit Zinkstaub in essigsaurer und schwach salzsaurer Lösung entsteht Leukoeupitton, welches auch beim Erhitzen mit Wasser auf 260° neben dem Dimethyläther des Pyrogallols erhalten wird L., WIEDERMANN, *B.* 34, 1031). — Chlorhydrat $C_{25}H_{26}O_9.HCl + C_2H_6O$. Krystallinische, goldglänzende Masse aus alkoholischer Salzsäure; wird von Wasser zerlegt.

Verbindung $C_{28}H_{35}O_7N_3$ (?) (**Hexamethoxydimethylformylparaleukanilin**, $HC[C_6H_2(O.CH_3)_2.NH.CH_3]_2.C_6H_2(O.CH_3)_2.NH.CHO$?). *B.* Durch 2½-stdg. Erhitzen von 2 g Eupitton (s. o.) mit 20 ccm 10%iger alkoholischer Methylaminlösung auf 150—160° (L., W., *B.* 34, 1037). — Säulchen aus Aether oder Benzol. Nädelchen aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkoholen, Aceton und verdünnten Säuren. Liefert durch Oxydation mit Mangansuperoxydhydrat in alkoholisch-essigsaurer Lösung einen blauen Farbstoff.

***Triamin** $C_{25}H_{31}O_7N_3$ (*S. 2092, Z. 11 v. u.*), **Hexamethoxypararosanilin** $OH.C[C_6H_2(NH_2)(O.CH_3)_2]_3$ (vgl. L., W., *B.* 34, 1034). Ist kein Beizenfarbstoff. · Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure + Essigsäureanhydrid entsteht Hexaoxyparaleukanilin. — Das prächtig metallglänzende Acetat verliert beim Erwärmen Essigsäure unter Zurücklassung von fast farbloser Base.

3. *Säuren $C_{20}H_{16}O_9$ (*S. 2093*).

2) ****Säure*** $[(HO)_3C_6H_2]_2C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (*S. 2093*). *Das im Hptw. Bd. II, S. 2093, Z. 19 v. o. aufgeführte* ***Hydrogallein** *hat die Zusammensetzung* $C_{20}H_{14}O_7$ *und ist identisch mit Gallin* (*Hptw. Bd. II, S. 2086; vgl. Spl. Bd. II, S. 1222*) (ORNDORFF, BREWER, *Am.* 23, 425). *Die Verbindung ist daher nebst ihrem Tetracetylderivat* (*Z. 24 v. o.*) *hier zu streichen.*

4. *Psoromsäure (*S. 2093*) *ist mit Parellsäure* (*s. Spl. Bd. II, S. 1074*) *identisch und daher hier zu streichen.*

F. Säuren $C_nH_{2n-28}O_9$ bis $C_nH_{2n-30}O_9$.

I. Dioxytriphenylcarbinoltricarbonsäure $C_{22}H_{16}H_9$ = $[HO.C_6H_3(CO_2H)]_2C^{(1)}(OH).C_6H_4.CO_2H^{(2)}$.

Anhydrid, „Disalicylsäurephtalid" $C_{22}H_{14}O_8 = C_6H_4 \langle {C[C_6H_3(OH).CO_2H]_2 \atop CO} \rangle O$. *B.* Aus dem Dimethylester (s. u.) durch Kochen mit verdünnter Natronlauge (LIMPRICHT, WIEGAND, *A.* 303, 282). — Krystalle. Schmilzt bei 276° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Aether. Die mit Alkali in der Kälte neutralisirte Lösung wird beim Kochen wieder alkalisch. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 190° entsteht Phtalsäure, Phenol und CO_2. — $Ba.C_{22}H_{12}O_8$. Fast farbloses Pulver. — Silbersalz. Weisser, unbeständiger Niederschlag.

Dimethylester $C_{24}H_{18}O_8 = C_6H_4 \langle {C[C_6H_3(OH).CO_2.CH_3]_2 \atop CO} \rangle O$. *B.* Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Salicylsäureester in Gegenwart von $AlCl_3$ (neben Phtaloylsalicylsäure) (L., W., *A.* 303, 286). Bei mehrstündigem Erwärmen der methylalkoholischen Lösung des Disalicylsäurephtalids (s. o.) mit wenig HCl (L., W.). — Wasserklare Krystalle. Schmelzp.: 171°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Benzol und

Alkohol. Bei anhaltendem Kochen mit Sodalösung tritt theils Verseifung, theils Spaltung zu Salicylsäure und Phtaloylsalicylsäure ein.

Diäthylester $C_{26}H_{22}O_8 = C_{22}H_{12}O_8(C_2H_5)_2$. *B.* Bei Behandlung des Salicylsäureäthylesters mit Phtalylchlorid und $AlCl_3$ (L., W., *A.* **303**, 287). — Röthlich gefärbte, säulenförmige Krystalle. Schmelzp.: 144°.

2. Anhydro-Bis-Methyl-oxy-α,γ-diketohydrindencarbonsäure $C_{22}H_{14}O_9 = (CH_3)(HO)(HO_2C)C_6H<^{CO}_{CO}>C:C<^{CH_2}_{C_6H(CO_2H)(OH)(CH_3)}>CO$.

Dimethyläthersäure, Anhydro-Bis-Methylmethoxy-α,γ-diketohydrindencarbonsäure $C_{24}H_{18}O_9 = (CH_3)(CH_3.O)(HO_2C)C_6H<^{CO}_{CO}>C:C<^{CH_2}_{C_6H(CO_2H)(O.CH_3)(CH_3)}>CO$. *B.* Durch Erhitzen von 1 g ihres Dimethylesters (s. u.) mit einer Lösung von 2 g Kalium in 50 ccm absolutem Methylalkohol auf 100° (LANDAU, *B.* **33**, 2453). — Hellgelbe Nädelchen aus viel Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 294—296° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol. Lösung in Alkalien violettroth, in conc. Schwefelsäure strohgelb.

Monomethylester der Dimethyläthersäure $C_{25}H_{20}O_9 = C_{22}H_6O_5(CO_2H)(CO_2.CH_3)$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 1 g des Dimethylesters (s. u.) mit einer Auflösung von 0,5 g Kalium in 25 ccm absolutem Methylalkohol auf 100° (L., *B.* **33**, 2452). — Hellgelbe Nädelchen aus wenig Eisessig + Wasser. Schmelzp.: 222—223°. Schwer löslich in Alkohol. In Alkalien mit cochenilleartiger Farbe löslich.

Dimethylester der Dimethyläthersäure $C_{26}H_{22}O_9 = (CH_3)(CH_3.O)(CH_3.O_2C)C_6H<^{CO}_{CO}>C:C<^{CH_2}_{C_6H(CO_2.CH_3)(O.CH_3)(CH_3)}>CO$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Natrium-Methylmethoxy-α,γ-diketohydrindendicarbonsäuredimethylester (S. 1200) mit rauchender Salzsäure auf 100° (L., *B.* **33**, 2450). — Hellgelbe Nädelchen aus Essigsäure. Schmelzp.: 243—244°. Sehr leicht löslich in Aether, viel schwerer in siedendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. In Alkalien mit violettrother und in conc. Schwefelsäure mit strohgelber Farbe löslich.

XXXI. *Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff (*S. 2094—2101*).

B. *Säure $C_nH_{2n-12}O_{10}$ (*S. 2094*).

***Cyclohexandion(2,5)-Tetracarbonsäure(1,3,4,6), p-Diketohexamethylentetracarbonsäure** $C_{10}H_8O_{10} = \begin{matrix} CO_2H.CH.CO.CH.CO_2H \\ CO_2H.CH.CO.CH.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 2094*).

*Tetraäthylester $C_{18}H_{24}O_{10} = C_{10}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$ (*S. 2094*). Wird von Jod, besonders in Gegenwart von Alkali, leicht zu Hydrochinontetracarbonsäureäthylester (s. u.) oxydirt (v. PECHMANN, WOLMANN, *B.* **30**, 2570 Anm.).

S. 2094, Z. 10 v. u. statt: „Soc. **12**, *406" lies: „A.* **258**, *295".*

Cyclohexandion(2,5)-Tetracarbonsäure(1,1,4,4) *s. Spl. Bd. I, S. 451.*

C. *Säuren $C_nH_{2n-14}O_{10}$ (*S. 2094—2096*).

2. *Säuren $C_{10}H_6O_{10}$ (*S. 2095—2096*).

1) ****Phendiol(2,5)-Tetracarbonsäure(1,3,4,6), Hydrochinontetracarbonsäure*** $C_6(OH)_2(CO_2H)_4$ (*S. 2095*). *Tetraäthylester $C_{18}H_{22}O_{10} = C_{10}H_2O_{10}(C_2H_5)_4$ (*S. 2095*). *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Acetondicarbonsäureäthylesters bezw. auf p-Diketohexamethylentetracarbonsäureäthylester (s. o.) (v. PECHMANN, WOLMANN, *B.* **30**, 2570).

S. 2095, Z. 27 v. u. statt: „p-Diketomethylencarbonsäureester" lies: „p-Diketohexamethylencarbonsäureester".

S. 2096, Z. 9 v. o. statt: „**Phendiol(4,6)-Diäthylsäure(1,3)-Dimethylsäure(1[1],3[1])**" *lies:* „**Phendiol(2,5)-Bismalonsäure(1,4)**".

D. *Säuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$ (*S. 2096—2099*).

1. *Chinontetracarbonsäure $C_{10}H_4O_{10}$ = $\begin{matrix} CO_2H.C.CO.C.CO_2H \\ CO_2H.C.CO.C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 2096*). Diimid des Tetraäthylesters $\begin{matrix} C_2H_5.CO_2.C.C(:NH).C.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_5.CO_2.C.C(:NH).C.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ s. *Diiminopyromellithsäuretetraäthylester, Hptw. Bd. II, S. 2074—2075.*

2. *Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10}$ = $C_6H(CO_2H)_5$ (*S. 2097*). *B.* Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Holzkohle (Verneuil, *C. r.* **132**, 1340). — Rhombische Krystalle mit $5H_2O$ (Wyroubow). Die rohe, gelb gefärbte Säure phosphorescirt, die reine, farblose nicht.

3. *Chinon(1,4)-Bis-Malonsäure(2,5) $C_{12}H_8O_{10}$ = $O_2C_6H_2[CH(CO_2H)_2]_2$ (*S. 2097*).

*3,6-Dichlorchinon-2,5-Dimalonsäuretetäthylester $C_{20}H_{22}O_{10}Cl_2$ = $C_6Cl_2O_2[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2$ (*S. 2097*). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintröpfeln von Natriummalonsäureester (aus je 2 g Diäthylmalonat und 0,15 g Natrium, gelöst in 10 ccm absolutem Alkohol) in ein Gemisch aus 1 g Dichlordioxychinondiphenyläther und 10 ccm absolutem Alkohol (Jackson, Grindley, *Am.* **17**, 598; vgl. G., J., *B.* **26**, 398). — Nadeln aus Alkohol. Beim Kochen mit trockener Soda + Alkohol entsteht Diäthoxychinonbismalonsäureester (S. 1232). — *Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. *Carminsäure (*S. 2097—2099*). Zusammensetzung sehr wahrscheinlich: $C_{22}H_{22}O_{13}$ (Liebermann, Höring, Wiedermann, *B.* **33**, 149). Ueber Beziehungen zur Indongruppe vgl.: L., *B.* **31**, 2079. — *Darst.* Reindarstellung durch Umkrystallisiren aus 4 Thln. Eisessig und Waschen der erhaltenen Nadeln mit verdünntem Alkohol, dann mit Aether: L., H., W., *B.* **33**, 149. — Reine, krystallisirte Carminsäure (*Darst.*: v. Miller, Rhode, *B.* **30**, 1762) bildet granatrothe, schief abgeschnittene Prismen, die im durchfallenden Lichte orangeroth erscheinen und im polarisirten Licht gerade Auslöschung zeigen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Trocknen im Vacuum oder im Wasserstoffstrom färbt sich die Säure dunkel, beim Liegen an der Luft nimmt sie jedoch ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Geht beim Trocknen über 145° in wasserunlösliche Producte über (L., *B.* **31**, 2079). Die Oxydation mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung führt zu Cochenillesäure (S. 1196) und α-Coccinsäure (S. 1123) (L., Voswinckel, *B.* **30**, 688, 1735). — Saures Silbersalz $Ag.C_{22}H_{21}O_{13}$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag (L., H., W.). — Aethylaminsalz $C_{22}H_{22}O_{13}.3C_2H_7N$. Braune Nädelchen aus Alkohol. Löslich in Wasser, unlöslich in Aether (L., H., W.). — Anilinsalz (von v. Miller und Rohde $C_{30}H_{29}O_{14}N$ formulirt). Rothe Nadeln aus 50%igem Alkohol. Schmelzp.: gegen 190° unter Zersetzung (v. M., R.). — Benzylaminsalz $C_{22}H_{22}O_{13}.3C_7H_9N$. Dem Aethylaminsalz sehr ähnlich (L., H., W.). — Chinolinsalz (von v. Miller und Rhode $C_{33}H_{29}O_{14}N$ formulirt). Rothe Schuppen. Schmelzp.: gegen 220° unter Zersetzung (v. M., R.).

S. 2097, Z. 7 v. u. statt: „388“ lies: „329“.

Acetylverbindungen der Carminsäure wurden von v. Miller und Rhode (*B.* **30**, 1760) untersucht und auf Grund ihrer Carminsäure-Formel $C_{24}H_{22}O_{14}$ interpretirt.

a) Hexaacetylverbindung $C_{24}H_{16}O_{14}(CO.CH_3)_6$. *B.* In geringer Menge neben der Oktoacetylverbindung (s. u.) bei der Acetylirung der Carminsäure mit Essigsäureanhydrid + $ZnCl_2$ oder conc. Schwefelsäure. — Goldgelbe Nädelchen. Schmilzt bei ca. 210° unter Zersetzung.

b) Oktoacetylverbindung $C_{24}H_{12}O_{13}(CO.CH_3)_8$. *B.* Neben geringen Mengen der Hexaacetylverbindung (s. o.) bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid + $ZnCl_2$ oder conc. Schwefelsäure auf Carminsäure. Beim weiteren Acetyliren des Hexaacetylproductes. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: ca. 155—165°. Löst sich in doppeltkohlensauren Alkalien unter CO_2-Entwickelung und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder abgeschieden.

Hexabenzoylcarminsäure $C_{64}H_{46}O_{19}$ = $C_{22}H_{16}(CO.C_6H_5)_6O_{13}$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 2 g Carminsäure mit 5 ccm Benzoylchlorid auf 80° und schliesslich auf 110° (Liebermann, Höring, Wiedermann, *B.* **33**, 151). — Orangefarbenes Pulver aus Benzol + Ligroïn. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in kalter Sodalösung. Wird von verdünntem, wässerigem Alkali nur langsam gelöst.

*α-**Bromcarmin** $C_{10}H_4O_3Br_4$ (*S. 2097—2098*). *Darst.* Durch Einlaufenlassen von 12—15 g Brom in eine heisse Lösung von 5 g Carminsäure in 200 g 25%iger Essigsäure, bis eine Trübung entsteht; das Product wird mit Alkohol verrieben und aus Amylalkohol umkrystallisirt (Liebermann, Höring, Wiedermann, *B.* **33**, 156). — Natriumsalz. *B.* Durch Anreiben von α-Bromcarmin mit conc., wässeriger Sodalösung. Gelber Krystallbrei. — p-Toluidinsalz $C_{10}H_4O_3Br_4.C_7H_9N$. *B.* Aus α-Bromcarmin und p-Toluidin in Alkohol. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: ca. 165° (unter Zersetzung).

*β-**Bromcarmin** s. *Hptw. Bd. III, S. 398 u. Spl. dazu.*

Dibromcarminsäurehydrobromid $C_{22}H_{21}O_{13}Br_3$. *B.* Aus Carminsäure und Brom in 50%iger Essigsäure unter intensiver Kühlung und bei Lichtabschluss (L., H., W., *B.* **33**, 152) — Citronengelbe Kryställchen. Unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser unter Abspaltung von HBr, sowie CO_2 und Bildung von Decarboxydibromcarminsäure (s. u.). Geht in letztere Verbindung auch beim Erhitzen mit Eisessig auf 110°, sowie bei der Einwirkung von alkoholisch-schwefeliger Säure über, sehr lichtempfindlich und leicht zersetzlich.

Decarboxydibromcarminsäure $C_{21}H_{20}O_{11}Br_2$. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen von Dibromcarminsäurehydrobromid (s. o.) mit etwas Eisessig auf 110° (im Rohre) (L., H., W., *B.* **33**, 154). — Rothe Nädelchen. Hygroskopisch. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, löslich in verdünntem Alkali mit Cochenillefärbung. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen violettrothen Niederschlag. Färbt Beizen ähnlich wie Cochenille.

Hexaacetyldecarboxydibromcarminsäure $C_{33}H_{32}O_{17}Br_2 = C_{21}H_{14}(CO.CH_3)_6O_{11}Br_2$. *B.* Aus Decarboxydibromcarminsäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L., H., W., *B.* **33**, 155). — Orangefarbenes Pulver.

Hexabenzoyldecarboxydibromcarminsäure $C_{63}H_{44}O_{17}Br_2 = C_{21}H_{14}(CO.C_6H_5)_6O_{11}Br_2$. *B.* Durch Erwärmen von Decarboxydibromcarminsäure mit Benzoylchlorid (L., H., W., *B.* **33**, 155). — Orangerothes Pulver aus Benzol und Ligroïn. Schmilzt bei 160° bis 170° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkali.

E. *Säuren $C_nH_{2n-18}O_{10}$ (*S. 2099*).

2. *Hexaoxydiphenylmethandicarbonsäuren, Methylendigallussäuren $C_{15}H_{12}O_{10} = CH_2[C_6H(OH)_3.CO_2H]_2$ (*S. 2099*). Existirt in vier Modificationen (s. u.); die amorphen dürften Polymere der krystallisirten sein. *B.* Bei der Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf wässerige Gallussäure-Lösungen (S. 1110) (Möhlau, Kahl, *B.* **31**, 260).

a) Schwer lösliche krystallinische Modification. Nädelchen aus Alkohol. Schwärzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol. Die Lösung in Aetzalkalien färbt sich an der Luft roth. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Nitrose kirschroth gefärbt. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol ein Anhydrid $C_{15}H_{10}O_9$ (S. 1229). Oxydirt sich in conc. Schwefelsäure zur Trioxyfluorondicarbonsäure (Spl. zu Bd. III, S. 737) (M., K., *B.* **31**, 267).

b) Leicht lösliche krystallinische Modification. Nädelchen aus Wasser. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft braunroth. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Nitrose kirschroth gefärbt. Liefert beim Erhitzen mit wenig Wasser und etwas conc. Salzsäure ein Anhydrid $C_{30}H_{22}O_{19}$ (S. 1229).

c) Leicht lösliche amorphe Modification. *B.* Beim längeren Stehen der Modification b) mit verdünnter Salzsäure. — Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Die rothbraune Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Nitrose rothviolett gefärbt. Das Phenylhydrazinsalz ist in Alkohol sehr leicht löslich und amorph. Die Säure liefert beim längeren Erhitzen mit Alkohol ein Anhydrid $C_{15}H_{10}O_9$ (S. 1229). Geht beim Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure in die Modification d) (s. u.) über.

d) Schwer lösliche amorphe Modification. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, leicht in Alkalien. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ein Anhydrid $C_{30}H_{22}O_{19}$ (S. 1229).

Methylendigallussaures Wismuth. Darstellung und medicinische Verwendung: Merck, D.R.P. 87099; *Frdl.* **IV**, 1124.

Anhydride $C_{15}H_{10}O_9$ der Methylendigallussäuren. a) Tetraoxyxanthendicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_9$ = [Strukturformel: HO_2C, CH_2, CO_2H, HO, OH, O, OH, OH]
B. Bei der Reduction von Trioxyfluorondicarbonsäure (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit Traubenzucker in Sodalösung (Möhlau, Kahl, *B.* **31**, 270). — Prismen aus 50%igem Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr

wenig löslich in heissem Wasser, leichter in verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol, leicht in Alkalien (die Lösungen färben sich an der Luft roth). Oxydirt sich in conc. Schwefelsäure wieder zur Trioxyfluorondicarbonsäure. Liefert bei Zinkstaubdestillation Xanthen (S. 603).

Tetraacetylderivat $C_{23}H_{18}O_{13} = C_{15}H_6O_5(O.CO.CH_3)_4$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von Tetraoxyxanthendicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 170° (M., K., *B.* **31**, 271). — Blättchen aus 50%iger Essigsäure. Schmelzp.: 241°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

b) Anhydrid $C_{15}H_{10}O_9$ aus der schwer löslichen krystallinischen Methylendigallussäure (vgl. S. 1228). *B.* Durch Kochen der gesättigten alkoholischen Lösung oder beim 1-stdg. Erhitzen der Säure mit 95%igem Alkohol auf 105° (M., K., *B.* **31**, 260). — Rhombische Kryställchen aus Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die gelbliche Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Nitrose erdbeerroth gefärbt. Löslich in kohlensauren und ätzenden Alkalien.

c) Anhydrid $C_{15}H_{10}O_9$ aus der leicht löslichen amorphen Methylendigallussäure (vgl. S. 1228). *B.* Durch längeres Kochen mit Alkohol (M., K., *B.* **31**, 263). — Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in ätzenden, schwieriger in kohlensauren Alkalien. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Nitrose kirschroth gefärbt.

Anhydride $C_{30}H_{22}O_{19}$ der Methylendigallussäuren. a) Anhydrid $C_{30}H_{22}O_{19}$ aus der leicht löslichen krystallinischen Methylendigallussäure (vgl. S. 1228). *B.* Durch Kochen oder (besser) 2—3-stdg. Erhitzen auf 110° mit wenig Wasser und einigen Tropfen conc. Salzsäure (M., K., *B.* **31**, 262). — Röthliche, körnige, rhombische Krystalle. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Nitrose dunkelroth gefärbt.

b) Anhydrid $C_{30}H_{22}O_{19}$ aus der schwer löslichen amorphen Modification der Methylendigallussäure (vgl. S. 1228). *B.* Beim Eintragen in siedende, verdünnte Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (M., K., *B.* **31**, 264). — Nädelchen, deren Lösung in conc. Schwefelsäure durch Nitrose erdbeerroth gefärbt wird. *Identisch mit der „Säure $C_{16}H_{12}O_{10}$“ von Baeyer, B.* **5**, *1096 und von Kleeberg, Hptw. Bd. II, S. 1924, Z. 31 v. o.*

Methylendigallamid $C_{15}H_{14}O_8N_2 = CH_2[C_6H(OH)_3.CO.NH_2]_2$. *B.* Aus Gallamid (Hptw. Bd. II, S. 1922) und Formaldehyd durch siedende, verdünnte Salzsäure (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] **63**, 89). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich über 250°. Nur in Pyridin löslich. Färbt sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure braunroth. Wird von conc. Schwefelsäure roth gelöst, von conc. Natronlauge grün. Auch die Metallsalze sind amorph.

3. 3,4,7,3',4',7'-Hexaoxydiphenyläthandicarbonsäure(2,2') $C_{16}H_{14}O_{10} = (HO)_2C_6H_2(CO_2H).CH(OH).CH(OH).C_6H_2(CO_2H)(OH)_2$.

Dilactam der 3,4,3',4'-Tetramethyläthersäure $\left[(CH_3.O)_2C_6H_2<{CH \atop CO}>NH\right]_2$ s. *Tetramethoxyldihydrodiphtalyldiimid, Hptw. Bd. II, S. 1941.*

4. Benzal-Bisacetondicarbonsäure $C_{17}H_{16}O_{10} = C_6H_5.CH[CH(CO_2H).CO.CH_2.CO_2H]_2$.

Tetramethylester $C_{21}H_{24}O_{10} = C_{17}H_{12}O_{10}(CH_3)_4$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 764) und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd durch Zusatz einiger Tropfen Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) oder beim Durchleiten von NH_3 (PETRENKO-KRITSCHENKO, JELTSCHANINOW, *Ж.* **31**, 908; *C.* **1900** I, 608). — Schmelzp.: 167° bis 172°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. $FeCl_3$ giebt eine schwachrothe Färbung.

Tetraäthylester $C_{25}H_{32}O_{10} = C_{17}H_{12}O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Beim Eintröpfeln von 10 Tropfen Diäthylamin (Spl. Bd. I, S. 602) in ein Gemisch aus 80 g Acetondicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 375) und 21 g frisch destillirtem Benzaldehyd (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 347). Bei 24-stdg. Stehen eines mit NH_3 gesättigten Gemenges aus 2 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäureester und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (K.). Aus Benzaldehyd (1 Mol.-Gew.) und Acetondicarbonsäurediäthylester (2 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Piperidin (Hptw. Bd. IV, S. 3) (R. SCHIFF, *B.* **31**, 1392). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 146° (K.); 130° (SCH.). Fast unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in heissem Chloroform, Alkohol und Benzol. Spaltet sich schon beim Auflösen in siedendem Alkohol theilweise in die Componenten. Bei längerem Stehen mit Piperidin entsteht eine bei 117° schmelzende Verbindung $C_{25}H_{30}O_9$ (?). Mit Salzsäuregas entsteht in Gegenwart von wenig Alkohol eine bei 106° schmelzende Verbindung $C_{25}H_{30}O_9$(?). Natriumäthylat erzeugt 1-Methyl-5-Phenylcyclohexenon(3) (Hptw. Bd. III, S. 173).

F. *Säuren $C_nH_{2n-20}O_{10}$ (*S. 2099—2100*).

Säuren $C_{15}H_{10}O_{10}$.

Trioxyfluorondicarbonsäure $C_{15}H_8O_9$ *s. unter Pyronderivaten, Spl. zu Bd. III, S. 737.*

I. *Die im Hptw. Bd. II, S. 2099, Z. 20 v. u. bis S. 2100, Z. 6 v. o. aufgeführten Verbindungen sind nicht Derivate der 5,6,7,5',6',7'-Hexaoxydiphenyläthendicarbonsäure(2,2'), sondern Derivate der* **3,4,7,3',4',7'-Hexaoxydiphenyläthendicarbonsäure(2,2')** $C_{16}H_{12}O_{10}$. *Daher müssen die Structurformeln lauten:*

S. 2099, Z. 18 v. u.: [Structural formula: two benzene rings joined via C=C, each with >O and CO (dilactone); substituents HO, OH, OH, OH]

S. 2099, Z. 14 v. u.: [Structural formula: C(OH)—C, O, OC; CH_3O, CO_2H, $O.CH_3$, $O.CH_3$, $O.CH_3$]

S. 2100, Z. 3 v. o.: [Structural formula: C=C, >O, O<, CO, C, HN; CH_3O, $O.CH_3$, $O.CH_3$, $O.CH_3$]

Dilactim des Tetramethylesters $\left[(CH_3.O)_2C_6H_2\left<\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right>N\right]_2$ *s. Bisdimethoxylindolon, Hptw. Bd. II, S. 1941.*

G. *Säuren $C_nH_{2n-22}O_{10}$ (*S. 2100*).

I. *Säuren $C_{16}H_{10}O_{10}$ (*S. 2100*).

1) *Die im Hptw. Bd. II, S. 2100, Z. 9—17 v. o. aufgeführten Verbindungen sind nicht Derivate der 5,6,5',6'-Tetraoxybenzildicarbonsäure(2,2'), sondern Derivate der* ***3,4,3',4'-Tetraoxybenzildicarbonsäure(2,2').*** *Die Structurformel auf S. 2100, Z. 11 v. o. muss daher lauten:* [Structural formula: CO—CO linking two rings; CH_3O, CO_2H, HO_2C, $O.CH_3$, $O.CH_3$, $O.CH_3$].

2) ***Naphtochinon(1,4)-Bismalonsäure(2,3)*** $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO.C.CH(CO_2H)_2\\CO.C.CH(CO_2H)_2\end{matrix}\right.$. Tetraäthylester $C_{24}H_{26}O_{10} = C_{16}H_6O_{10}(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 373) und Natriummalonester, durch 24-stdg. Stehen in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* 33, 577). — Gelbe Krystalle aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 98°. Unlöslich in Soda, löslich in verdünntem Aetzalkali mit grüner Farbe und vorübergehender Fluorescenz. Geringe Mengen Natriumäthylat färben die alkoholische Lösung schön blau. Durch Einwirkung von Alkali entsteht Naphthydrindonchinondicarbonsäurediäthylester (S. 1207).

Diäthylester des Dinitrils, α-Naphtochinon-2,3-Biscyanessigsäureäthylester $C_{20}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO.C.CH(CN).CO_2.C_2H_5\\CO.C.CH(CN).CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 2,3-Dichlor-α-Naphtochinon (Hptw. Bd. III, S. 372) und Natrium-Cyanessigester (Hptw. Bd. I, S. 1218), neben 3-Chlornaphtochinon-Cyanessigester(2) (S. 1181) (L., *B.* 32, 918). — Röthliche Nadeln. Schmelzp.: 203—204°. Alkalilösung blau.

2. *Säuren $C_{19}H_{16}O_{10}$ (*S. 2100*).

2) ***Hexaoxyaurin, Noreupitton, Eupittonschwarz*** $C_{19}H_{14}O_9 = [C_6H_2(OH)^{3,4,5}]_2C:C_6H_2(OH)_2^{3,5}:O^4$. *B.* Durch Eintragen von Eupitton (S. 1225) in auf 140° erwärmte Schwefelsäure und Halten der Temperatur auf 125°, bis die Masse rein blau gefärbt erscheint (LIEBERMANN, WIEDERMANN, *B.* 34, 1033). — Dunkelmetallglänzendes bezw. schwarzes Pulver. Färbt Beizen, durch ein unreines Violett hindurch, tief und seifenecht schwarz. Ist frisch gefällt in siedendem Wasser und Alkohol mit dunkelbrauner Farbe leicht löslich; Lösung in Alkalien schmutzig-violett, sehr luftempfindlich. — Chlorhydrat $C_{19}H_{14}O_9.HCl + C_2H_6O$. Tiefblauer Niederschlag.

Hexamethyläther *s. Eupitton, S. 1225.*

H. *Säuren $C_nH_{2n-26}O_{10}$ bis $C_nH_{2n-28}O_{10}$ (*S. 2100—2101*).

3. *Trioxytriphenylcarbinoltricarbonsäure $C_{22}H_{16}O_{10}$ = $HO.C[C_6H_3(OH).CO_2H]_3$ (*S. 2100—2101*).

*Aurintricarbonsäure $C_{22}H_{14}O_9$ (*S. 2100—2101*). *B.* Durch gemeinsame Oxydation von Salicylsäure (S. 885) mit Methylalkohol, Formaldehyd oder Methylal in Lösung von conc. Schwefelsäure vermittels salpetriger Säure (Geigy & Co., D.R.P. 49970; *Frdl.* II, 50).

I. Säure $C_nH_{2n-34}O_{10}$.

Bis-Indonmalonsäure $C_{24}H_{14}O_{10}$ = $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{C.C(CO_2H)_2.(HO_2C)_2C.C}{}}>CH \quad CH<\overset{CO}{\underset{}{}}>C_6H_4$.

Bis-2-Chlorindon-3-malonsäurediäthylester $C_{32}H_{28}O_{10}Cl_2$ = $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{C.C(CO_2.C_2H_5)_2.(C_2H_5.O_2C)_2C.C}{}}>C.Cl \quad Cl.C<\overset{CO}{\underset{}{}}>C_6H_4$. *B.* Durch kurzes Kochen einer alkoholischen Chlorindonmalonesterlösung (S. 1141) mit feuchtem Silberoxyd (Lanser, Wiedermann, *B.* 33, 2419). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 219—220°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heissem Chloroform und Eisessig.

XXXII. *Säuren mit elf Atomen Sauerstoff (*S. 2101—2103*).

Aα. Säuren $C_nH_{2n-18}O_{11}$.

1. Oxymethylendigallussäure $C_{15}H_{12}O_{11}$ = $HO.CH[C_6H(OH)_3.CO_2H]_2$.

Tetraacetyloxymethylendigallussäureanhydrid $C_{23}H_{16}O_{13}$ = [Strukturformel: HO_2C, O, CO, CH, $CH_3.CO.O$, $O.CO.CH_3$, O, $CH_3.CO.O$, $O.CO.CH_3$]
B. Beim 4-stdg. Erhitzen von Trioxyfluorondicarbonsäure (Spl. zu Bd. III, S. 737) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Möhlau, Kahl, *B.* 31, 269). — Blättchen aus Alkohol. Schmilzt bei 140,5—141,5° unter Bräunung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol, Aether und $CH_3.OH$, leichter in $CHCl_3$ und Aceton.

B. *Säuren $C_nH_{2n-20}O_{11}$ (*S. 2102—2103*).

2. *Säuren $C_{19}H_{18}O_{11}$ (*S. 2102—2103*).

*Euxanthinsäure $C_6H_3(OH)<\overset{O}{\underset{CO}{}}>C_6H_3.O.CH(OH).(CH.OH)_4.CO_2H$ (*S. 2102*). Das Kalium- und Baryum-Salz leiten sich von der Säure $C_{19}H_{18}O_{11}$ ab; das Silbersalz, die aus letzterem mittels Alkyljodiden darstellbaren Ester (Methylester, Schmelzp.: 212°; Aethylester, Schmelzp.: 198°), sowie die Acetyl- und Benzoyl-Verbindung sind dagegen Derivate des Anhydrids oder Lactons, $C_{19}H_{16}O_{10}$. Die Ester geben mit Jod intensiv blaue, gelatinöse, in Wasser unlösliche Verbindungen (Gräbe, *B.* 33, 3360).

S. 2102, Z. 18 v. u. statt: „Kali“ lies: „Kalk“.

C. *Säuren $C_nH_{2n-26}O_{11}$ bis $C_nH_{2n-28}O_{11}$ (*S. 2103*).

Benzophenonpentacarbonsäure(2,4,6,3′,5′) $C_{18}H_{10}O_{11}$ = $(CO_2H)_2C_6H_3.CO.C_6H_2(CO_2H_3)_3$. *B.* Aus 2,4,6,3′,5′-Pentamethyldiphenylmethan (S. 117) durch langes Kochen mit Permanganat (Weiler, *B.* 33, 343). — Prismen aus Wasser. Sintert bei 350—355°. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag.

Pentamethylester $C_{23}H_{20}O_{11}$ = $C_{18}H_5O_{11}(CH_3)_5$. *B.* Aus der Säure durch PCl_5 und Methylalkohol (W., *B.* 33, 343). — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich in Benzol.

XXXIII. *Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff (*S. 2104—2107*).

B. *Säuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$ bis $C_nH_{2n-18}O_{12}$ (*S. 2104—2107*).

1. *Hydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ = $C_6H_6(CO_2H)_6$ (*S. 2104*). Hydromellithsäure ist durch Behandlung mit Alkoholen und Salzsäure nicht esterificirbar (VAN LOON, *B.* 28, 1272).

*Isohydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ = $C_6H_6(CO_2H)_6$ (*S. 2104*). Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Liefert mit Methylalkohol und Salzsäure einen Monomethylester (VAN LOON, *B.* 28, 1273).

1a. 3,6-Dioxychinon(2,5)-Bismalonsäure(1,4) $C_{12}H_8O_{12}$ = $(HO)_2C_6O_2[CH(CO_2H)_2]_2$.

3,6 - Diäthoxychinon(2,5) - Bismalonsäure(1,4) - Teträthylester $C_{24}H_{32}O_{12}$ = $(C_2H_5.O)_2C_6O_2[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von 3,6-Dichlorchinon-Dimalonsäureteträthylester (S. 1227) mit trockener Soda + absolutem Alkohol (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 599). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. *Säuren $C_{12}H_6O_{12}$ (*S. 2104—2107*).

1) ****Benzolhexacarbonsäure, Mellithsäure*** $C_6(CO_2H)_6$ (*S. 2104—2107*). *B.* Fand sich in einer schwarzen Masse, welche sich in der längere Zeit unbenutzten Rohrleitung einer Zuckerfabrik durch allmähliche Umbildung aus der zuletzt darin stehen gebliebenen Zuckerlösung bei 35—40° gebildet hatte (v. LIPPMANN, *B.* 27, 3408). — *Darst.* Man kocht Holzkohle 24 Stunden mit rauchender Salpetersäure und giebt dann zur kochenden Lösung Kaliumchlorat (DICKSON, EASTERFIELD, *P. Ch. S.* Nr. 197). — Verhält sich Helianthin gegenüber wie eine dreibasische, anderen Indicatoren gegenüber wie eine sechsbasische Säure (ASTRUC, *C. r.* 130, 1564). Ist mit Alkoholen und Salzsäure nicht esterificirbar (VAN LOON, *B.* 28, 1271). — $Na_6.C_{12}O_{12}$ + $17H_2O$ (TAYLOR, *Ph. ch.* 27, 361).
S. 2105, Z. 19 v. o. statt: „Baeyer, A. Spl. 7, 5" lies: „Baeyer, Scheibler, A. ***141****, 271".*

*Hexamethylester $C_{18}H_{18}O_{12}$ = $C_6(CO_2.CH_3)_6$ (*S. 2105*). *B.* Aus der Säure und Diazomethan in ätherischer Lösung (v. PECHMANN, *B.* 31, 502).

*Paramid $C_{12}H_3O_6N_3$ = $C_6\left(\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH\right)_3$ (*S. 2106*). *B.* Beim Erhitzen von Mellithsäure mit 3 Mol.-Gew. Acetonitril (neben Euchronsäure, s. u.) (MATHEWS, *Am. Soc.* 20, 663).

*o-Euchronsäure $C_{12}H_4O_8N_2$ = $(CO_2H)_2C_6\left(\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH\right)_2$ (*S. 2106*). *B.* Beim Erhitzen von Mellithsäure mit 3 Mol.-Gew. Acetonitril (neben Paramid, s. o.) (M., *Am. Soc.* 20, 663).

p-Euchronsäure $C_{12}H_4O_8N_2$ =

CO₂H / NH<(CO)(CO) ... (CO)(CO)>NH? / CO₂H

B. Man erhitzt das Dinatriumsalz der Mellithsäure mit 2 Mol.-Gew. Acetonitril 5 Stunden auf 225—240° und befreit durch Waschen mit Aether von Essigsäure (M., *Am. Soc.* 20, 666). — Platten aus Wasser oder feine Nadeln beim Ausfällen mit Säure. Bei 295° noch nicht geschmolzen.

2) ***Thiophansäure*** $C_{12}H_6O_{12}$. *V.* In Lecanora sordida var. SWARTZII, neben Lecasterinsäure (S. 1236) und deren Anhydrid (HESSE, *B.* 30, 364; *J. pr.* [2] 58, 490). — Schwefelgelbe Nadeln mit $1H_2O$ aus Eisessig oder wasserfrei kleine, gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 242°. Schwer löslich in Aether, löslich in heissem Alkohol. Enthält keine OCH_3-Gruppe. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine grünlichschwarze Färbung. Wird von HJ zu Thiophaninsäure $C_{12}H_8O_9$ (S. 1224) reducirt. — $K_2.C_{12}H_4O_{12}$ + $4H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ba.C_{12}H_4O_{12}$ + $5H_2O$. Gelbe, amorphe Masse. — $Pb.C_{12}H_4O_{12}$ + H_2O (bei 110°). Gelb, amorph.

C. *Säuren $C_nH_{2n-20}O_{12}$ bis $C_nH_{2n-28}O_{12}$ (*S. 2107*).

4. Caprarsäure $C_{24}H_{20}O_{12}$ *s. S. 1234.*

D. Säuren $C_nH_{2n-32}O_{12}$.

Cetrarsäure $C_{26}H_{20}O_{12}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2082 u. Spl. Bd. II, S. 1219.*

XXXIV. *Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff (*S. 2108*).

2. *Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13}$ (*S. 2108*). $[\alpha]_r$: $-39,86^0$ (p = 27,78). Drehungsvermögen der Salze: BOUCHARDAT, vgl. H. SCHIFF, *B.* **32**, 2702.

XXXV. *Säuren mit vierzehn und mehr Atomen Sauerstoff (*S. 2108—2109*).

2a. Protocetrarsäure $C_{30}H_{22}O_{15}$. *V.* In Dendrographa leucophaea (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 272). In Cetraria islandica (neben Lichesterinsäure) (H.). In Sticta Pulmonaria (H., *J. pr.* [2] **57**, 441). In Cladonia rangiferina (L.), vulgaris (SCHAERER) und silvatica (HOFFM.) (H., *J. pr.* [2] **58**, 468; vgl. ZOPF, *A.* **300**, 327). In Parmelia saxatilis var. panniformis (H., *J. pr.* [2] **62**, 458). — Nadeln, die sich bei etwa 230° zu färben beginnen, bei 260° schwarz gefärbt sind, ohne dass Schmelzung eintritt. Unlöslich in Wasser, Petroleumäther und Ligroïn, löslich in heissem Alkohol, Eisessig und in Alkalien mit gelber Farbe. Mit conc. Schwefelsäure tritt intensive Rothfärbung ein. Bei der Behandlung mit Alkalien, Alkalicarbonat oder NH_3 in der Wärme zerfällt sie in Fumarsäure und Cetrarsäure (S. 1219). — Kaliumsalz. Schleimige Masse. — $Ag_3.C_{30}H_{19}O_{15}$. — $Ba_3(C_{30}H_{19}O_{15})_2$. Gelblicher, flockiger, etwas gelatinöser Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser.

XXXVI. *Einzelne Säuren (*S. 2109—2113*).

Aescinsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2104.*

Agaricinsäure *s. Hptw. Bd. I, S. 760 u. Spl. Bd. I, S. 371; vgl. ferner:* ADRIAN, TRILLAT, *C. r.* **132**, 151.

Alectorsäure $C_{28}H_{24}O_{15}$. *V.* In verschiedenen Flechten (Alectoria jubata L., Usnea barbata); Isolirung durch das schwer lösliche Kaliumsalz (HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 437; **63**, 528; vgl. ZOPF, *A.* **317**, 143). — Nadeln aus heissem Eisessig. Schmelzp.: 186°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform. Färbt sich mit $FeCl_3$ braunroth. Ist in H_2SO_4 mit gelber Farbe ohne Zersetzung löslich. Schmeckt schwach bitter. Siedendes Barytwasser färbt roth und liefert eine bei 220° schmelzende Säure. Ueberschüssige Kalilauge giebt eine gelbe, rasch dunkelnde Lösung. — Kaliumsalz. Schwer löslicher Niederschlag durch $KHCO_3$. — $Ba.C_{28}H_{22}O_{15}$. Farblose Flocken durch Barytwasser; färbt sich an der Luft fleischfarben.

Atranorinsäure *s. S. 1220.*

Barbatinsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2054 u. Spl. Bd. II, S. 1202.*

Bryopogonsäure $C_{28}H_{22}O_{14}$. *V.* In den äussersten Zellschichten von Alectoria jubata L.; Trennung von Alectorsäure (s. o.) durch Eisessig (HESSE, *J. pr.* [2] **63**, 529). — Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Zersetzt sich gegen 260°. In kaltem Alkohol und Aether sehr wenig löslich. Schmeckt kratzend. Die saure, alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ braunroth. In Alkalien und Carbonaten gelb löslich; die Lösungen dunkeln schnell. Beim Stehen mit Kali entsteht Isobryopogonsäure (s. u.).

Isobryopogonsäure $C_{28}H_{22}O_{14}$. *B.* Aus Bryopogonsäure durch Stehen mit Kali und Fällung mit Salzsäure als schleimiger Niederschlag (H., *J. pr.* [2] **63**, 531). — Rothes, krystallinisches Pulver aus Eisessig. Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Schwer löslich in heissem Alkohol, ziemlich löslich in heissem Eisessig. Die saure alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelbraun. In Alkalien und NH_3 dunkelbraun löslich.

Callutansäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2090.*

Caperatsäure $C_{22}H_{38}O_8 = C_{21}H_{35}O_7.O.CH_3$. *V.* Neben Usninsäure (S. 1202) und Caperin bezw. Caperidin (Spl. zu Bd. III, S. 625) in Parmelia caperata (HESSE, *B.* **30**, 365; *J. pr.* [2] **57**, 427). In Platysma glaucum (L.), Mycoblastus sanguinarius (L.) (neben Atranorin,

S. 1219) (Zopf, *A.* **306**, 306, 312). — Fast farblose Blättchen. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Petroleumäther. Liefert mit HJ Norcaperatsäure (s. u.), mit Essigsäureanhydrid Caperatid (s. u.). — $Ba.C_{22}H_{36}O_8$. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_{22}H_{36}O_8$. Schmelzp.: gegen 100° (H., *J. pr.* [2] **57**, 427).

Caperatid (Caperatsäureanhydrid) $C_{22}H_{36}O_7 = H_3C.O_2C.C_{18}H_{33}O_2<^{CO}_{CO}>O$? *B.* Aus der Caperatsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 85° (H., *J. pr.* [2] **57**, 429). — Blättchen. Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Norcaperatsäure $C_{21}H_{36}O_8 + 2H_2O = C_{18}H_{33}O_2(CO_2H)_3 + 2H_2O$?. *B.* Aus Caperatsäure bei Behandlung mit conc. Jodwasserstoffsäure (Hesse, *J. pr.* [2] **57**, 430). — Blättchen. Schmilzt entwässert bei 138°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig. — $Ba_3(C_{21}H_{33}O_8)_2$. Amorph. Unlöslich in Wasser.

Caprarsäure $C_{24}H_{20}O_{12}$. *V.* In Parmelia caperata und P. physodes (Hesse, *B.* **30**, 1987; *J. pr.* [2] **57**, 423). — Nadeln. Sehr wenig löslich. Beginnt sich bei 240° zu bräunen, wird gegen 260° schwarz. Schmeckt kratzend bitter. Die verdünnte, alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ purpurn gefärbt. Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht ihr Anhydrid (s. u.); beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht ein Kaliumsalz, das beim Ansäuern mit Salzsäure unter CO_2-Abspaltung eine amorphe Säure (Capransäure $C_{23}H_{20}O_{10}$) liefert, welche bei 100° Wasser verliert und Capranid ($C_{46}H_{38}O_{19}$) zurücklässt. — $Ba.C_{24}H_{18}O_{12}$. Schwach gelblicher Niederschlag.

Anhydrid $C_{24}H_{18}O_{11}$. *B.* Beim 2 stdg. Kochen von Caprarsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (H., *J. pr.* [2] **57**, 425). — Braunrothe, amorphe Masse.

Capsuläscinsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2075.*

Carminsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2097—2099 u. Spl. Bd. II, S. 1227.*

Carmufelsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2109.*

Cetrarsäure s. Hptw. Bd. II, S. 2082—2083 u. Spl. Bd. II, S. 1219.
Protocetrarsäure s. S. 1233.
Chrysocetrarsäure s. Hptw. Bd. II, S. 2037 u. Spl. Bd. II, S. 1190.

Chinäthonsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2069.*

Chinovasäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1860.*

Cholsäure, Cholalsäure *s. Hptw. Bd. I, S. 781—783 u. Spl. Bd. I. S. 390.*
Verwandte Säuren: s. **Desoxycholsäure, Choleïnsäure** (Hptw. Bd. I, S. 734 u. 735 u. Spl. Bd. I, S. 353), **Cholecamphersäure, Choloïdansäure** (Hptw. Bd. I, S. 727), **Dehydrocholsäure** (Hptw. Bd. II, S. 1969—1970 u. Spl. Bd. II, S. 1139), **Cholansäure** (Hptw. Bd. II, S. 2016—2018 u. Spl. Bd. II, S. 1173), **Cholesterinsäure** (Hptw. Bd. II, S. 2040—2041), **Biliansäure** (Hptw. Bd. II, S. 2076—2077 u. Spl. Bd. II, S. 1218), **Ciliansäure** (Spl. Bd. II, S. 1223).

Coccellsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2059 u. Spl. Bd. II, S. 1207.*

Cuspidatsäure $C_{16}H_{20}O_{10} + H_2O$. *V.* In Ramalina cuspidata (Nyl.) (Hesse, *J. pr.* [2] **62**, 440). — Nadeln aus verdünntem Aceton. Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt.

Divaricatsäure $C_{22}H_{26}O_7$. *V.* In Evernia thamnodes (Zopf, *A.* **297**, 298), Evernia divaricata (Hesse, *B.* **30**, 364; *J. pr.* [2] **57**, 246; **62**, 439; Z., *A.* **297**, 298; **317**, 137). In Haematomma ventosum (Z., *A.* **300**, 352). — Nädelchen aus Aether + Petroleumäther oder Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 131—132°. Ziemlich leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Lösung in Alkalien farblos, in conc. Schwefelsäure gelb. Die alkoholische Lösung wird von $FeCl_3$ violett, von Chlorkalk gelblich gefärbt. Kochen mit Alkalien bewirkt Zerfall in Divaricatinsäure (S. 1235) und Orcin (S. 581). — $Ba.C_{22}H_{24}O_7 + 2H_2O$. Weisser Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Divaricatinsäure. *B.* Beim Kochen der Divaricatsäure mit verdünnter Kalilauge (Z., *A.* **300**, 353). — Prismen aus Benzol. Schmilzt bei 149° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in kaltem Alkohol und siedendem Aether. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ violett.

Elemisäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1878.*

Embeliasäure $C_{18}H_{28}O_4 = C_7H_3O_2(OH)_2C_{11}H_{23}$(?). *V.* In den Beeren von Ribes Embelia (Warden; vgl. Heffter, Feuerstein, *Ar.* **238**, 16). — *Darst.* Man extrahirt die feingepulverten Beeren mit Aether und krystallisirt die nach Entfernung des Aethers erhaltenen bräunlichen Blättchen der Säure anfangs aus heissem Alkohol, dann aus Benzol, dann wieder aus Alkohol um. Ausbeute 2,5 % (H., F.). — Orangerothe Blätter. Schmelzpunkt: 142°. Sublimirbar. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Hitze, ziemlich schwer in der Kälte, sehr wenig in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Schwache Säure. Giebt mit Alkalien und Alkalicarbonaten röthlichviolette Lösungen, aus denen überschüssiges Alkali die Alkalisalze in violetten Kryställchen fällt. Verbindet sich mit primären Aminen unter Wasseraustritt. Giebt bei der Oxydation mit Permanganat sehr wahrscheinlich Laurinsäure (Spl. Bd. I, S. 158), neben wenig Ameisensäure u. s. w. Färbt, innerlich genommen, den Harn nach einiger Zeit kirschroth. — $Ag_2.C_{19}H_{26}O_4$. Schwarzbraunes Pulver.

Dibenzoylembeliasäure $C_{32}H_{36}O_6 = C_{18}H_{26}O_2(O.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Embeliasäure und Benzoylchlorid in Pyridin (H., F., *Ar.* **238**, 21). — Gelbliche Prismen. Schmelzpunkt: 97—98°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Methylamin-Embeliasäure $C_{19}H_{31}O_3N$. *B.* Analog der Anilinverbindung (s. u.) (H., F., *Ar.* **238**, 21). — Kupferrothe, sublimirbare Blättchen. Schmelzp.: 166,5°.

Anilin-Embelliasäure $C_{24}H_{33}O_3N$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von Embeliasäure in Eisessig mit überschüssigem Anilin 5—10 Minuten zum Sieden (H., F., *Ar.* **238**, 19). — Dunkelviolette Nädelchen. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Aether und heissem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Componenten.

o-Toluidin-Embeliasäure $C_{25}H_{35}O_3N$. Schwarzblaue, mikroskopische Nädelchen. Schmelzp.: 130°. Ziemlich löslich in Alkohol (H., F., *Ar.* **238**, 20).

Hydroembeliasäure $C_{18}H_{30}O_4$. *B.* Man kocht eine alkoholische Lösung von Embeliasäure mit Salzsäure und Zinkstaub bis zur Entfärbung, fällt das Filtrat mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (Heffter, Feuerstein, *Ar.* **238**, 22). — Weisse, an der Luft sich röthlich färbende Prismen. Schmelzp.: 116—117°. Geht in alkalischer Lösung rasch in Embeliasäure über.

Eudesmiasäure *s. Spl. zu Bd. III, S. 547.*

Evernursäure $C_{22}H_{24}O_8$. *V.* In Evernia furfuracea L. neben Atranorin (S. 1219), von dem sie durch $KHCO_3$ getrennt wird (Hesse, *J. pr.* [2] **63**, 533). — Nädelchen aus verdünnter, heisser Essigsäure. Schmelzp.: 191—192°. In Alkohol sehr leicht löslich, in Chloroform ziemlich löslich. Die saure, alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett, durch Chlorkalk gelb. Einbasische Säure. Die gelbe, ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen flockigen Niederschlag.

Ist vielleicht identisch mit Everniol von Zopf (Spl. zu Bd. III, S. 631).

Filixsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1967—1968 u. Spl. Bd. II, S. 1136.*

***Fleischsäure** $C_{10}H_{15}O_5N_3$ *(S. 2109).*

Ergänzungen vgl. unter Antipepton, Hptw. Bd. IV, S. 1640 u. Spl. dazu.

Gallactinsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2090.*

Graphitsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2021 u. Spl. Bd. II, S. 1180.*

Guajakonsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1974 u. Spl. Bd. II, S. 1146.*

Hämatommsäure *s. S. 1220.*

Helianthsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2069.*

Hesperinsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2049.*

Ipecacuanhasäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2046.*

Japansäure $C_{22}H_{42}O_4 = C_{20}H_{40}(CO_2H)_2$?. *V.* Als Glycerid im Japanwachs neben Palmitinsäure, von der sie durch Magnesiumacetat in alkoholischer Lösung oder durch ihre Unflüchtigkeit im Vacuum oder durch ihr in Alkohol schwer lösliches Kaliumsalz getrennt wird (GEITEL, V. D. WANT, *J. pr.* [2] **61**, 153). — Weisse Blättchen aus Alkohol oder Chloroform. Schwerer als Wasser. Schmelzp.: 117,7—117,9°. In den meisten Mitteln sehr wenig löslich. Reagirt nicht mit Jodlösung. Beim Erhitzen auf 200° verliert sie Wasser und CO_2 unter Bildung eines Ketones $C_{21}H_{40}O$ (s. u.).

Keton $C_{21}H_{40}O = \begin{matrix} C_{10}H_{20} \\ \cdot \\ C_{10}H_{20} \end{matrix}\!>\!CO$(?). *B.* Aus Japansäure durch Erhitzen auf 200° (G., V. D. W., *J. pr.* [2] **61**, 156). — Nadeln aus viel siedendem Alkohol. Schmelzp.: 82° bis 83°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Lecasterinsäure $C_{10}H_{20}O_4$. *V.* In Lecanora sordida var. SWARTZII, neben ihrem Anhydrid (s. u.) und Thiophansäure (S. 1232) (HESSE, *B.* **30**, 364; *J. pr.* [2] **58**, 495). — Farblose Blätter. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Ba-, Sr-, Pb- und Ag-Salzen weisse Niederschläge. — $Ba(C_{10}H_{19}O_4)_2$. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_{10}H_{19}O_4$. Amorph, lichtempfindlich.

Aethylester $C_{12}H_{24}O_4 = C_{10}H_{19}O_4.C_2H_5$. Gelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol (H.).

Anhydrid, Lecasterid $C_{10}H_{18}O_3$. *V.* Neben Lecasterinsäure und Thiophansäure (S. 1232), in Lecanora sordida var. SWARTZII (H., *B.* **30**, 464; *J. pr.* [2] **58**, 494). — *B.* Aus Lecasterinsäure durch Acetanhydrid (H.). — Farblose Tafeln aus Aceton. Schmelzpunkt: 105°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von Na_2CO_3-Lösung in Lecasterinsäure übergeführt.

Laccainsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2082.*

Lecidsäure $C_{24}H_{30}O_6 = C_{21}H_{26}O_2(CO_2.CH_3).CO_2H$ oder $C_{20}H_{25}(CO_2.CH_3)(CO_2H)_2$. *V.* In Lecidea cinereoatra ACH. (neben Lecidol, Schmelzp.: 93°) (HESSE, *J. pr.* [2] **58**, 508). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 147°. Sehr leicht löslich in Aether, unlöslich in Wasser. — Ammonium- und Kalium-Salz sind in reinem Wasser leicht löslich.

α-Lupulinsäure, α-Hopfenbittersäure (C = 68,83 und 69,07 %, H = 8,36 und 8,39 %). *V.* Im α-Harz des Hopfens (BARTH, *C.* **1900** II, 915). — Rhomboëder. Schmelzp.: 54° bis 56°. Unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Verharzt an der Luft. Liefert bei Destillation mit Kalilauge im Dampfstrome eine Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_3$ (Schmelzp.: 84—85°), die mit Eisessig und conc. Schwefelsäure Violettfärbung giebt, und bei der Schmelze mit Kali den gleichen Kohlenwasserstoff C_5H_8, wie die β-Säure (s. u.).

***Lupulinsäure, β-Hopfenbittersäure** (*S. 2110, Z. 9 v. u.*) $C_{25}H_{36}O_4$. (Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch und ebullioskopisch in Benzollösung bestimmt.) *Darst.* Man extrahirt Lupulin bei gewöhnlicher Temperatur mit Petroleumäther und krystallisirt den Abdampfrückstand wiederholt aus Petroleumäther und schliesslich aus 90%igem Methylalkohol um (BARTH, LINTNER, *B.* **31**, 2023; B., *C.* **1900** II, 915). — Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 92°. Verharzt an der Luft allmählich unter Entwickelung eines Fettsäuregeruches. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter. Beim Erwärmen mit alkalischer Jod-Jodkaliumlösung scheidet sich CHJ_3 ab. Liefert bei der Oxydation mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung Baldriansäure. Giebt kein constant zusammengesetztes Kupfersalz, bei der Benzoylirung harzartige Producte, reducirt ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung nicht, wohl aber bei Gegenwart von NaOH. Bindet SO_2, addirt 4 At.-Gew. Brom. Liefert bei Destillation mit Kali Fettsäuren und beim Schmelzen mit KOH einen Kohlenwasserstoff C_5H_8 (D^{15}: 0,8840; n^{20}: 1,4866).

Olivetorsäure $C_{27}H_{36}O_8$. *V.* In Evernia furfuracea L. (ZOPF, *A.* **313**, 341; vgl. indess HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 480). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol. Wird durch Chlor-

kalklösung roth, durch Barytwasser erst gelb, dann grün, dann farblos. Beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 150° entsteht CO_2 und „Olivetorinsäure".
Die Säure wird von HESSE (*J. pr.* [2] **63**, 533) nicht anerkannt.

Ocelatsäure $C_{21}H_{18}O_{12} = C_{20}H_{15}O_{11}.O.CH_3$. *V.* In Pertusaria corallina Ach. (HESSE, *J. pr.* [2] **63**, 551). — Mikroskopische Krystallaggregate aus Eisessig. Schmelzp.: 208° (unter Zersetzung). In heissem Alkohol schwer löslich. Die saure, alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ purpurviolett gefärbt; die alkalische Lösung wird beim Stehen rothbraun. — Kaliumsalz. Farblose Nadeln.

Orbiculatsäure $C_{22}H_{36}O_7$. *V.* In Pertusaria communis DC. (HESSE, *J. pr.* [2] **63**, 552). — Fettglänzende Blättchen. Schmelzp.: 82°. In Aether und Alkohol leicht löslich. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Verursacht beim Kauen Hustenreiz. In Alkalien und NH_3 löslich. Giebt keine Niederschläge mit Baryum- oder Silber-Salzen.

***Ornithursäure, α-δ-Dibenzoylaminovaleriansäure** $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 2111*). a) *Natürliche Ornithursäure (*S. 2111*). Zur Darstellung vgl. ELLINGER, *H.* **29**, 337). — Schmelzp.: 184° (E. SCHULZE, WINTERSTEIN, *B.* **30**, 2881). $[\alpha]_D^{20}$ (in alkoholischer Lösung): +7,85° (E. FISCHER, *B.* **34**, 456).

b) Synthetische Ornithursäure (racem. Ornithursäure). *B.* Aus racem. α,δ-Diaminovaleriansäure und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (E. F., *B.* **34**, 462). — Mikroskopische Nadeln aus ca. 12 Thln. Alkohol. Schmelzp.: 187—188° (corr.). — $Ca(C_{19}H_{19}O_4N_2)_2$. Krystallinisch.

Racem. Benzoylornithin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5.CO.NH)(NH_2)C_4H_7.CO_2H$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von racem. Ornithursäure (s. o.) mit conc. Salzsäure (E. F., *B.* **34**, 463). — Blättchen aus Wasser. Schmilzt bei 228° unter Gasentwickelung.

*Ornithin, α,δ-Diaminovaleriansäure $C_5H_{12}O_2N_2 = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (*S. 2111*). a) *Ornithin der natürlichen Ornithursäure (*S. 2111*). *B.* Bei der Spaltung des Arginins durch Aetzbaryt neben Harnstoff (E. SCHULZE, WINTERSTEIN, *B.* **30**, 2879; *H.* **26**, 1). — Die wässerigen Lösungen werden gefällt durch Phosphorwolframsäure, Sublimat, Mercurinitrat und Goldchlorid; nicht gefällt durch Kaliumwismuthjodid, Gerbsäure, Pikrinsäure und NESSLER's Reagens. Sie reagiren alkalisch und lösen HgO und $Cu(OH)_2$. Einwirkung von salpetriger Säure: S., W., *H.* **26**, 11. Ornithin geht durch Anlagerung von Cyanamid in Arginin über (S., W., *B.* **32**, 3191). Bei der trockenen Destillation des Chlorhydrates scheint Pyrrolidin zu entstehen. Bei der Einwirkung von Fäulnissbacterien entsteht Tetramethylendiamin (ELLINGER, *B.* **31**, 3183).

b) Synthetisches Ornithin, racemisches Ornithin. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 20 g δ-Phtalimino-α-Bromvaleriansäure mit 100 ccm bei 0° gesättigtem, wässerigem Ammoniak auf 50—55°, Verdampfen der Lösung und 12-stdg. Erhitzen des Rückstandes mit conc. Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, *B.* **34**, 462).

***Oxyprotsulfonsäure** (*S. 2111—2112*). Bei 8-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade entstehen Melanoidinsäure, Leucin und wenig Asparaginsäure (BERNERT, *H.* **26**, 279), sowie Lysin und eine Base $C_{11}H_{20}O_6N_6$ (SIEGFRIED, *B.* **24**, 427).

Nur aus krystallinischem Serumalbumin lässt sich eine einheitliche Oxyprotsulfonsäure darstellen. Die Säure aus Hühnereiweiss kann durch fractionnirtes Fällen ihrer Lösung in Ammoniak mit $(NH_4)_2SO_4$ in zwei Körper getrennt werden (B.).

*Peroxyprotsäure (*S. 2112*). {Beim Erwärmen mit Barytwasser .... Glutaminsäure} ferner Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzaldehyd und Pyridin (B., *H.* **26**, 306). Die Säure besteht nach BERNERT aus mehreren Verbindungen.

Oxypulvinsäure *s. S. 1190.*

Oxyroccellsäure *s. Spl Bd. I, S. 371.*

Pannarsäure $C_9H_8O_4$. *V.* In Pannaria lanuginosa Ach. (HESSE, *J. pr.* [2] **63**, 541). — Nadeln (sechsseitige Prismen) aus verdünntem Alkohol. Schmilzt nach dem Trocknen bei 224°. In heissem Alkohol leicht löslich, in Aether sehr wenig. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit $1^1/_2$ bezw. $2H_2O$. Einbasische Säure. Die saure, alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blau. In Kalilauge und conc. Ammoniak orange löslich, die letztere Lösung reducirt $AgNO_3$. Heisse, conc. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; dann entsteht ein stahlblauer Niederschlag (Chinhydron?).

Parellsäure und **Parellinsäure** *s. S. 1074.*

Pertusarsäure $C_{23}H_{36}O_6$ oder $C_{24}H_{38}O_6$. *V.* In Pertusaria communis neben Cetrarsäure (S. 1219) und indifferenten Stoffen (Pertusarin, Pertusaren und Pertusaridin) (HESSE, *J. pr.* [2] 58, 502). — Nadeln oder rhombische Blättchen aus Aceton. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Geschmacklos, während die ungereinigte Säure (Schmelzp.: ca. 80°) sehr bitter schmeckt. — Baryumsalz, löslich in reinem Wasser. — $Ag.C_{23}H_{35}O_6$ oder $Ag.C_{24}H_{37}O_6$. Weiss, gelatinös. Unlöslich in Wasser.

Physodsäure $C_{20}H_{22}O_6 = C_{20}H_{20}(OH)_2O_4$(?). *V.* In Parmelia physodes zugleich mit Caprarsäure (S. 1234), Atranorin (S. 1219) und Physol (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 416). — Nadeln. Schmelzp.: 190—192°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform. $FeCl_3$ färbt blauschwarz. Beim Kochen mit Barytwasser wird aus 1 Mol. Physodsäure 1 Mol. CO_2 abgeschieden, ohne Bildung von Orcin. Die Lösungen der Säure in Alkalien oder Ammoniak bläuen auch bei einem Ueberschuss ungelöster Säure rothes Lakmuspapier. — Silbersalz. Blassgelber, amorpher, unbeständiger Niederschlag.

Beim anhaltenden Kochen mit Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton geht die Physodsäure in amorphe Physodsäure über, welche auch durch freiwillige Oxydation von Physol entsteht. Braune Masse. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihre gelbe, ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiacetat einen fast weissen, flockigen Niederschlag. $FeCl_3$ färbt blaugrün.

Diacetylphysodsäure $C_{24}H_{26}O_8 = C_{20}H_{20}(C_2H_3O)_2O_6$. *B.* Beim Erhitzen der Physodsäure mit Essigsäureanhydrid (H., *J. pr.* [2] **57**, 420). — Nadeln. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizuckerlösung einen dichten, weissen Niederschlag.

Photosantonsäure und verwandte Säuren *s. Hptw. Bd. II, S. 1931—1933.*

Piscidinsäure $C_{11}H_{12}O_7 = C_9H_8O(OH)_2(CO_2H)_2$. *V.* Als Calciumsalz im wässerigen Extracte der Wurzelrinde von Piscidia Erythrina L. (Jamaica Dogwood) (FREER, CLOVER, *Am.* **25**, 390). — Fiederige Krystalle (beim Ausfällen aus ätherischer Lösung mittels $CHCl_3$); zähe Klumpen (aus Aether). Ist am bequemsten aus Methylpropylketon umzukrystalliren. Schmelzp.: 182—185°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Zweibasische Säure. Verkohlt beim Erhitzen unter Karamelgeruch und Hinterlassung einer porösen Kohle. Giebt beim Erhitzen mit Resorcin eine fluorescirende Verbindung. — Calciumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Anilinsalz $C_{11}H_{12}O_7(NH_2.C_6H_5)_2$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 149°.

Monoäthylester $C_{13}H_{16}O_7$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von Piscidinsäure mit salzsäurehaltigem, absolutem Alkohol (F., C.). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 207—208°.

Diacetylpiscidinsäuremonoäthylester $C_{17}H_{20}O_9 = C_9H_8O(O.C_2H_3O)_2(CO_2H)(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Piscidinsäuremonoäthylester (s. o.) mit Essigsäureanhydrid auf 100° (F., C.). — Weisse, rhombische Schuppen. Schmelzp.: 149—151°.

Dianilid $C_{23}H_{22}O_5N_2 = C_9H_8O(OH)_2(CO.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen des Anilinsalzes der Piscidinsäure auf 170—180° (F., C.). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 196°.

Verbindung $C_{11}H_{12}O_7Br_2$(?). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Piscidinsäure (FREER, CLOVER, *Am.* **25**, 397). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 234—236° (unter Zersetzung und Entweichen von HBr).

Plicatsäure $C_{21}H_{36}O_9 = CH_3.O.C_{18}H_{31}O_4(CO_2H)_2$. *V.* In Usnea plicata neben Usninsäure (S. 1202) und Usnarsäure (S. 1241); wird von letzterer durch heissen, verdünnten Alkohol getrennt (HESSE, *J. pr.* [2] 62, 435). — Blätter aus Eisessig. Schmelzp.: 133°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak. — $Ba.C_{21}H_{34}O_9$. Flockiger, weisser Niederschlag.

Plumeriasäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1954.*

Hydroplumeriasäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1931.*

Polyporsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1906—1907.*

Proteasäure *s. S. 1037.*

Protocetrarsäure *s. S. 1233.*

***Psoromsäure** (*S. 2112*). *Ist nach Hesse* (*J. pr.* [2] *38*, *518*) *identisch mit der Parellsäure* (*S. 1074*); *von Zopf* (*A. 317*, *117*) *wird die Identität indessen nicht für erwiesen gehalten.* — Ueber das *Vorkommen* vgl.: Z., *A.* **317**, 114, 118. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht eine der Parellinsäure (S. 1074) gleichende Verbindung [Täfelchen. Schmelzpunkt: 231° (unter Gasentwickelung)] (Z.).

Ramalsäure *s. S. 1036.*

Rangiformsäure *s. S. 1158.*

Rhizocarpsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2039 u. Spl. Bd. II, S. 1192.*

Rhizonsäure und **Rhizoninsäure** *s. S. 1036.*

Rhodotannsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2076.*

Salazinsäure. *V.* In Stereocaulon salazinum (Bary.) (Zopf, *A.* **295**, 231). In Alectoria cana (Ach.), Parmelia perforata (Ach.), P. excrescens (Arnold), P. conspersa (Ehrh.), Everniopsis trulla (Ach., Nyl.) (Z., *A.* **297**, 312; **317**, 141; vgl. Hesse, *J. pr.* [2] **63**, 529). In Parmelia acetabulum (neben Atranorin, S. 1219) (Z., *A.* **300**, 347; H., *J. pr.* [2] **63**, 536). In Lecidea sudetica (Körber) (im Mark) (Z., *A.* **306**, 309). In Pertusaria amara (Ach., Nyl.) (Z., *A.* **313**, 337). In Graphis scripta (H., *J. pr.* [2] **62**, 473). In Placodium alphophaeum (Nyl.) kommt eine bei 265—267° schmelzende Verbindung vor, welche durch Zersetzung mit starkem Alkali Salazinsäure liefert (Z., *A.* **317**, 110) — Mikroskopische Nädelchen aus Eisessig. Beginnt sich bei 230° braun zu färben und ist bei 265° verkohlt. Sehr wenig löslich in Aether und Benzol, leichter in Eisessig, Alkohol und $CHCl_3$. Die gelbe, ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ und $AgNO_3$ schleimige Niederschläge, in viel Wasser löslich. Beim Stehen mit Kalilauge entsteht das rothe Kaliumsalz der Rubidinsäure (s. u.).

Acetylderivat. *B.* Aus Salazinsäure beim Kochen (etwa $^1/_2$ Stunde) mit Acetanhydrid unter Rückfluss (Z., *A.* **317**, 113). — Nädelchen (aus siedendem, absolutem Alkohol). Schmelzp.: 206—207°. Schwer löslich in absolutem Alkohol, sehr wenig in Aether, ziemlich leicht in Benzol.

Rubidinsäure $C_{28}H_{24}O_{12}$. *B.* Wird als Kaliumsalz durch Stehen von Salazinsäure mit Kalilauge oder $KHCO_3$-Lösung gewonnen (Hesse, *J. pr.* [2] **63**, 537). — Ziegelrothe, pulverige Masse. Zersetzt sich bei hoher Temperatur. In heissem Alkohol schwer löslich. Die alkalische Lösung oxydirt sich an der Luft zum Salz einer Säure $C_{28}H_{20}O_{11}$ (schwarzbraune, amorphe Masse). — $K_4.C_{28}H_{20}O_{12}$. Prismatische, rothe Krystalle oder breiige Masse. In Wasser löslich.

Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$. *V.* Im ostindischen Sandelholzöl (Guerbet, *C. r.* **130**, 419). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{20}: 210—212°. Unlöslich in Wasser. Wird aus den alkalischen Lösungen durch CO_2 gefällt. — Calciumsalz. Krystallinische Krusten. Ziemlich löslich in Wasser (G., *Bl.* [3] **23**, 221). — Silbersalz. Farblose Blättchen. Unlöslich in Wasser (G.).

Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$. *V.* Im ostindischen Sandelholzöl im freien Zustande (ca. 0,5 %) (Guerbet, *C. r.* **130**, 419; Müller, *Ar.* **238**, 374). — *Darst.* Durch Ausschütteln des Oeles mit verdünnter Natronlauge (M.). — Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 157°. Kp_{11}: ca. 150° (M.); Kp_{28}: 183° (G.). Wird von Permanganat wenig angegriffen. HCl in Methylalkohol erzeugt Hydrochlorteresantalsäure (S. 1240). Das Calciumsalz giebt beim Erhitzen einen Kohlenwasserstoff C_7H_{10}. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht die Säure unter CO_2-Abspaltung in α-Santen C_9H_{14} über. Leitet man Dampf in ein Gemisch der Teresantalsäure und verdünnter Schwefelsäure, so destillirt hauptsächlich ein fester nach Fenchylalkohol riechender Körper über. — Natriumsalz. Sehr wenig löslich in Natronlauge. — $Ca(C_{10}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$ (G.). — Silber- und Blei-Salze sehr wenig löslich (M.).

Teresantalsäurelacton $C_{10}H_{14}O_2$. *B.* Man schüttelt fein gepulverte Hydrochlorteresantalsäure (S. 1240) mit verdünnter Natronlauge durch, wobei sie sofort in Lösung geht. Nach sehr kurzer Zeit scheidet sich das Lacton als fester Körper ab. Die Lauge enthält etwas Oxyhydroditeresantalsäure (S. 1240) (M., *Ar.* **238**, 376). — Schmelzp.: 103°. Riecht borneolartig.

Hydrochlorteresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2.HCl$. *B.* Man leitet Salzsäure in eine kalte, conc., methylalkoholische Lösung der Teresantalsäure (S. 1239) ein, wobei sich letztere ausscheidet, und lässt 24 Stunden stehen (M., *Ar.* **238**, 375). — Schmelzp.: 193°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in Petroleumäther. Sättigt in der Kälte nur 1 Mol.-Gew. Alkali.

Oxyhydroditeresantalsäure $C_{18}H_{28}O(CO_2H)_2$. *B.* Man kocht Teresantalsäurelacton (S. 1239) mit verdünnter Natronlauge (M., *Ar.* **238**, 377). — Krystalle. Schmelzp.: 143° bis 144°.

Solanthsäure $C_9H_{10}O_{10}$. *V.* In der Sonnenblume (Helianthus annuus), wahrscheinlich an Calcium gebunden (Bräutigam, *C.* **1899** II, 669). — *Darst.* Der ausgepresste Saft der Blume wird mit Salzsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und die erhaltene Krystallmasse aus Wasser umkrystallisirt. — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 144°. Löslich in Alkohol, Aether und Wasser; unzersetzt sublimirbar. — Kaliumsalz. Monokline Täfelchen oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Solorinsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1971 u. Spl. Bd. II, S. 1142.*

Squamarsäure *s. S. 1074.*

Squamatsäure $C_{19}H_{20}O_9 = C_{18}H_{17}O_8.O.CH_3$ (Hesse, *J. pr.* [2] **63**, 536). *V.* In Cladonia squamosa (Hoffm.) α) ventricosa (Schaerer) (H., *J. pr.* [2] **62**, 451). — Krystallpulver (mikroskopische, vierseitige Prismen) aus Eisessig. Schmelzp.: 215° (unter Zersetzung). In Aether und Alkohol schwer löslich. Schmeckt schwach bitter. Die Lösung in Alkalien färbt sich beim Stehen dunkel. Conc., heisse Schwefelsäure löst gelblich.

Thamnolsäure $C_{20}H_{18}O_{11} = CH_3.O.C_{19}H_{15}O_{10}$. *V.* In Thamnolia vermicularis Sw. (Hesse, *J. pr.* [2] **62**, 441). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 213°. Schmeckt schwach bitter, dann süsslich. Die gelbe, ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ allmählich einen Niederschlag, mit $AgNO_3$ Silberabscheidung. Siedendes Barytwasser liefert unter Abspaltung von Methylalkohol und CO_2 Thamnolinsäure $C_{16}H_{20}O_7$.

Thamnolinsäure $C_{16}H_{20}O_7$. *B.* Aus Thamnolsäure durch siedendes Barytwasser: $C_{20}H_{18}O_{11} + 3H_2O = C_{16}H_{20}O_7 + CH_3.OH + 3CO_2$ (H., *J. pr.* [2] **62**, 442; **63**, 536). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 163°. In Alkohol und Aether leicht löslich, in heissem Wasser löslich. Färbt sich mit $FeCl_3$ purpurroth.

Thiophansäure *s. S. 1232.*

Thiophaninsäure *s. S. 1224.*

Umbilicarsäure $C_{25}H_{22}O_{10} = C_{24}H_{19}O_9.O.CH_3$. *V.* In verschiedenen Gyrophoraarten, neben Gyrophorsäure (Zopff, *A.* **300**, 338; **317**, 139; *J. pr.* [2] **63**, 545). Trennung von Gyrophorsäure durch Kochen mit Aceton und Fällen mit Wasser. — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 185—186° (H.). In Alkohol leicht löslich, in wässerigem Aceton schwer. Reagirt nicht mit Chlorkalk. Spaltet sich durch siedende Jodwasserstoffsäure in CH_3J und Orcin. Siedendes Barytwasser liefert Umbilicarinsäure (s. u.) und Orsellinsäure, welch' letztere in Orcin und CO_2 zerfällt. — $K_2.C_{25}H_{20}O_{10} + 5H_2O$. Farblose, mikroskopische Masse; in Wasser schwer löslich.

Umbilicarinsäure $C_{17}H_{16}O_7 = C_{16}H_{13}O_6.O.CH_3$. *B.* Aus Umbilicarsäure durch Kochen mit Baryt (H., *J. pr.* [3] **63**, 548). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung). In Alkohol und Aether leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird mit $FeCl_3$ violett. — Kaliumsalz; in Wasser schwer löslich.

Uncinatsäure $C_{23}H_{28}O_9$. *V.* In Cladonia uncinata Hoffm. (Hesse, *J. pr.* [2] **62**, 449). — Farblose Krystalle (mikroskopische, gestreckte Doppelpyramiden) (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 212°. In Aether, Chloroform und Eisessig sehr wenig löslich. Färbt sich mit $FeCl_3$ purpurroth. Schmeckt kratzend. Löst sich in H_2SO_4 gelb. — Ammoniumsalz. Nadeln. Giebt mit $BaCl_2$ einen farblosen, amorphen Niederschlag. — Kaliumsalz. Kleine Nadeln; in $KHCO_3$-Lösung schwer löslich.

***Urocaninsäure** $C_{12}H_{12}O_4N_4$ (*S. 2113*). Schmelzp.: je nach Schnelligkeit des Erhitzens bis 229°. Löslichkeit in Wasser: 100 ccm Lösung enthalten bei 17,4° 0,15 g, bei 50° 0,77 g,

63° 0,96 g. Bildet mit Essigsäure eine lose Verbindung, die schon beim Waschen mit Aether wieder zerfällt. Zersetzt sich schon bei 185° langsam in Urocanin (s. u.), Wasser und CO_2 (SIEGFRIED, *H.* **24**, 400). — $Ba.C_{12}H_{10}O_4N_4 + 8H_2O$. Krystallisirt aus der eingeengten wässerigen Lösung bei Zusatz von Alkohol. Verliert über Schwefelsäure oder bei 100° 6 Mol. H_2O, bei 150° die übrigen 2 Mol.

*Urocanin $C_{11}H_{10}ON_4$ (*S. 2113*). *B.* Entsteht neben Wasser und CO_2 beim Erhitzen der Urocaninsäure über 185° (SIEGFRIED, *H.* **24**, 402). – Giebt die Reactionen der Xanthinkörper. Giftig.

Urocaninsäure-Dibromid $C_{12}H_{12}O_4N_4Br_2$. *B.* Man fügt eine Lösung von 3 g Brom in Eisessig zu einer essigsauren Lösung von Urocaninsäure, saugt ab und wäscht den Niederschlag mit Eisessig, dann mit Aether (SIEGFRIED, *H.* **24**, 404). — Hellbraunes Pulver. Unter Zersetzung löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Beim Zersetzen mit Wasser entsteht ein Bromhydrat (farblose Prismen), das mit Silberoxyd Urocaninsäure giebt.

Verbindung $C_7H_5N_4Br_5$. *B.* Man suspendirt Urocaninsäure in Wasser und fügt etwa die doppelte Menge Brom hinzu. Die Verbindung scheidet sich, indem gleichzeitig CO_2 entwickelt wird, als weisser, flockiger Niederschlag ab; aus dem Filtrate erhält man eine Verbindung $C_7H_6O_4N_2Br_4$ (s. u.) (S., *H.* **24**, 406). — Wird bei 125° weich; schmilzt bei 133°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Beim zweitägigen Behandeln mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entsteht ein bromfreier Körper, der mit Phosphorwolframsäure eine körnige Fällung giebt und nach seinen Reactionen anscheinend ein Purinkörper ist.

Verbindung $C_7H_6O_4N_2Br_4$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Urocaninsäure in Gegenwart von Wasser; man gewinnt sie aus dem Filtrat von der Verbindung $C_7H_5N_4Br_5$ (s. o.) durch Ausäthern (S., *H.* **24**, 408). — Vierseitige Prismen (aus Methylal durch Zusatz von Benzol). Unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroleumäther, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Usnarsäure $C_{30}H_{22}O_{15}$. *V.* In Usnea barbata (aus Java) neben Usnarin (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 242). In Usneaarten von javanischen Chinarinden (H., *J. pr.* [2] **62**, 432). — Zu Kügelchen aggregirte Nadeln. Schmelzp.: über 260°. Unlöslich in Wasser. Intensiv bitter schmeckend. Beim Erwärmen einer Lösung der Säure in verdünnter Kalilauge geht die ursprünglich gelbe Farbe rasch in Dunkelbraunroth über. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ purpurviolette bis braunrothe Färbung (H., *J. pr.* [2] **57**, 242). Liefert mit HJ kein Alkyljodid. Siedende Kalilauge oder Barytwasser spalten CO_2 ab; siedendes Acetanhydrid liefert zwei Acetylverbindungen (Schmelzp.: 209° und 128°). Conc. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. — Ammoniumsalz. Schleimig; colloïdal in Wasser löslich; wird rasch gelb. — Kaliumsalz. Färbt sich in Lösung rasch gelb und braun. — Baryumsalz. Schleimiger Niederschlag. — Silbersalz. Dunkler Niederschlag.

Usnarin, *V.* In Usnea barbata (auf Java) (H., *J. pr.* [2] **57**, 243). — Neutraler Körper. Sternförmig aggregirte Prismen. Schmelzp.: 180°.

Usninsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2056—2058 u. Spl. Bd. II, S. 1202—1206.*

Usnetinsäure *s. S. 933.*

Ventosarsäure. *V.* In Haematomma ventosum (L.) (SCHAERER) (ZOPF, *A.* **295**, 253). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 205—207°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Aether und Chloroform, löslich in Natronlauge mit anfangs gelber, dann rother, zuletzt violetter Farbe. Zersetzt Carbonate.

Viridinsäure *s. Hptw. Bd. II, S. 2072.*

Berichtigungen und Zusätze

A) zum I. Bande des Hauptwerkes.

(Siehe auch Ergänzungsband I, S. 857.)

Seite 28 Zeile 18 v. o. Die Formeln sind durch die folgenden zu ersetzen:

$$\frac{h_\alpha}{m} - \frac{h_\beta}{m_1} = \frac{h_{\alpha^1}}{m} - \frac{h_{\beta^1}}{m_1}; \quad \frac{h_\alpha - h_{\alpha^1}}{h_\beta - h_{\beta^1}} = \frac{m}{m_1}.$$

„ 125 „ 4 v. o. statt: „wasserähnlich“ lies: „wachsähnlich“.

„ 205 „ 26 v. o. statt: „GÖTTING, *A.* **243**, 115“ lies: „KISSEL, *B.* **15**, 1574“.

„ 476 „ 33 v. o. statt: „β-Oxyisocapronsäure“ lies: „γ-Oxyisocapronsäure“.

„ 509 „ 29 v. o. statt: „$HO.CH_2.CH_2.CO(CO_2H)_2$“ lies: „$HO.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$“.

„ 550 „ 20 v. o. vor: „Kleine, prismatische Krystalle“ schalte ein: „$Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$“.

„ 724 „ 4 v. o. statt: „263“ lies: „293“.

„ 747 „ 1 v. o. statt: „Glutarsäure“ lies: „Glutaconsäure“.

„ 833 „ 19—20 v. o Die Angabe: „{Liefert bei der Oxydation . . . Camphersäure}“ ist zu streichen.

„ 836 „ 12 v. u. statt: „Calciumnitrat“ lies: „Calciumcitrat“.

„ 924 „ 28 v. u. statt: „. . . . ester““ lies: „. . . . äther“.

„ 967 „ 8 v. o. statt: „45—50°“ lies: „45—50 mm“.

„ 1158 „ 6 v. u. statt: „375“ lies: „352“.

„ 1198 „ 22 v. o. statt: „ASCHAN, 24“ lies: „ASCHAN, *B.* 24“.

„ 1228 „ 8 v. o. Die Formel muss lauten: „$CH_2<\begin{matrix}CO.NH\\S-CS\end{matrix}$“.

„ 1296 „ 1 v. o. statt: „284“ lies: „294“.

„ 1372 „ 20 v. o. statt: „Dibrommaleïnsäurediäthylester“ lies: „Dibrommalonsäurediäthylester“.

„ 1475 „ 3 v. o. statt: „alkalischer“ lies: „alkoholischer“.

„ 1475 „ 16 v. u. statt: „Dimethylpropionil . . . .“ lies: „Dimethylpropionyl . . . .“.

„ 1491 „ 22 v. o. hinter „Glutariminodiacetat“ schalte ein: „(identisch mit Glutarsäurediacetamid, Spl. Bd. I, S. 774)“.

B) zum I. Ergänzungsbande.

(Siehe auch Ergänzungsband I, S. 857—860.)

„ 26 „ 4 v. o. statt: „1900“ lies: „1990“.

„ 27 „ 28 v. o. statt: „1,73033“ lies: „0,73033“.

„ 78 „ 24 v. o. statt: „4%iger“ lies: „40%iger“.

„ 109 „ 9 v. o. statt: „*B.* **29**“ lies: „*B.* **29** Ref.“.

„ 205 „ 16 v. u. hinter „*B.* **27**, 3123)“ schalte ein: „$CH_2:CH.C_8H_{16}.CO_2H$ (vgl. KRAFFT, *B.* **29**, 2232)“.

„ 211 „ 18—17 v. u. streiche den Satz: „Entsteht neben . . . . HNO_2 (NOYES, *B.* **28**, 553)“.

„ 212 „ 12—11 v. u. Die Angabe: „Beim Behandeln von Dihydroaminocampholytsäure mit HNO_2 (NOYES, *Am.* **16**, 505)“ gehört nicht hierher, sondern nach Z. 21 v. u. sub Nr. 3.

Seite 212 Zeile 11 v. u. füge hinzu: „Entsteht neben anderen Verbindungen aus Aminolauronsäure (S. 665) und salpetriger Säure (NOYES, *Am.* **16**, 508; **17**, 433)".

„ 247 „ 14 v. u. füge hinzu: „(Stereoisomer mit der im Spl. Bd. II, S. 881 sub Nr. **2**, 2 aufgeführten Säure?)".

„ 265 „ 6 v. u. vor a) schalte ein: „Zur Constitution vgl. NOYES, *Am.* **20**, 795."

„ 265 „ 5 v. u. die Formel muss lauten: „$CH_3.C\langle{}^{CH_2.CH.CH_3}_{CH.C(OH)}\rangle C.CO_2H$".

„ 274 nach Z. 6 v. u. schalte ein: „Aethylester der activen Dioxystearinsäure $C_{20}H_{40}O_4 = C_{18}H_{35}O_4(C_2H_5)$. Schmelzp.: 98—99° (FREUNDLER)."

„ 279 Zeile 12 v. u. schalte ein: „Condensation mit Bernsteinsäureester, Adipinsäureester, Tricarballylsäureester und Isoallylentetracarbonsäureester: WISLICENUS, SCHWANHÄUSER, *A.* **297**, 98."

„ 372 „ 25—23 v. u. streiche den Passus: „Condensation mit .... *A.* **297**, 98."

„ 388 zwischen Z. 16 u. 15 v. u. füge hinzu: „*Isomere Säuren s. Hptw. Bd. II, S. 1929 bis 1933 und Spl. Bd. II, S. 1114—1116.*"

„ 421 zwischen Z. 6 u. 5 v. u. schalte ein: „*Isomere Säuren s. Hptw. Bd. II, S. 1900—1902 u. Spl. dazu.*"

„ 446 nach Z. 27 v. o. schalte ein: „**5a. Santorsäuren** $C_{13}H_{18}O_8$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2067—2068 u. Spl. Bd. II, S. 1214.*"

„ 480 Zeile 24 v. o. Die an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist identisch mit dem S. 815 Z. 2 v. u. aufgeführten „Cyanhydrin des Isobutyraldols".

„ 527 nach Z. 25 v. o. schalte ein: „16) ***Nopinon*** *s. Spl. zu Bd. III, S. 111.*"

„ 529 Zeile 17 v. u. statt: „Ionen" lies: „Ionon".

„ 541 zwischen Z. 15 u. 16 v. o. schalte ein: „**l-Methyl-4-Methoäthenyl-Cyclohexandion(2,6)** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3.CH\langle{}^{CO.CH_2}_{CO.CH_2}\rangle CH.C(:CH_2).CH_3$ *s. Spl. zu Bd. III, S. 267.*"

„ 544 nach Z. 23 v. o. schalte ein: „***Hexamethylphloroglucin*** *s. Hptw. Bd. II, S. 1025 u. Spl. dazu.*"

„ 585 Zeile 30 v. o. statt: „*B.* **18**" lies: „*R.* **18**".

„ 633 „ 8 v. o. statt: „375" lies: „352".

„ 649 „ 31 v. o. füge hinzu: „***1,3-γ*-Aminopropansulfonsäure** $SO_3H.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ *s. Spl. Bd. I, S. 654.*"

„ 654 „ 14 v. u. schalte ein: „Entsteht beim Erhitzen von 2,5 g μ-Mercaptopenthiazolin $C_4H_7NS_2$, gelöst in heissem Wasser, mit 500—600 ccm Bromwasser (GABRIEL, LAUER, *B.* **23**, 92)."

„ 656 „ 25 v. o. und S. 657 Z. 22 v. u. statt: „PAULMANN, Privatmitth." lies: „PAULMANN, *C.* **1895** I, 327."

„ 662 „ 27 v. o. füge hinzu: „Kp: 237°".

„ 664 „ 4 v. u. statt: „1320" lies: „1310".

„ 664 „ 1 v. u. statt: „α-Campheramid-" lies: „β-Campheramid-".

„ 665 „ 15 v. o. statt: „β-Campheramid-" lies: „α-Campheramid-".

„ 669 „ 17 v. u. statt: „Ca" lies: „Cu".

„ 671 „ 15 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 130—132°".

„ 672 „ 14 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 168°".

„ 678 „ 16 v. u. statt: „*B.* **27**, 261" lies: „*B.* **27** Ref., 261".

„ 683 „ 2 v. o. statt: „63°" lies: „53°".

„ 684 „ 24 v. o. statt: „1,353°" lies: „135,3°".

„ 686 „ 20 v. o. füge hinzu: „BARTHE, *C. r.* **118**, 1269".

„ 697 „ 24 v. o. füge hinzu: „Entsteht aus salzsaurem Dimethylamin und $COCl_2$ bei höherer Temperatur (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 85). — Ist gegen Wasser und Alkalien in der Kälte ziemlich beständig. Durch Hydroxylamin entsteht in wässeriger Lösung Dimethyloxyharnstoff.

„ 697 zwischen Z. 26 u. 27 v. o. schalte ein: „***Diäthylchlorformamid, Diäthylcarbaminsäurechlorid** $C_5H_{10}ONCl = ClCO.N(C_2H_5)_2$ (*S. 1236*). *B.* Aus $COCl_2$ und Diäthylaminchlorhydrat bei höherer Temperatur (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 90). Flüssig. — Kp: 186°."

„ 701 Zeile 28 v. o. statt: „*C.* **1998**" lies: „*C.* **1898**".

„ 712 „ 20—24 u. 34—36 v. o. Die an diesen Stellen aufgeführten Verbindungen sind schon im Hptw. S. 1235, Z. 26—21 v. u. und S. 1236, Z. 12—16 v. o. behandelt; die Ergänzungsartikel sind daher hier zu streichen und nach Spl. S. 697 zu übertragen (vgl. oben die Zusätze zu S. 697).

Seite 718 Zeile 15 v. o. statt: „2922“ lies: „2932“.
„ 723 „ 11 v. o. statt: „$C_{15}H_{31}.CO.SCN$“ lies: „$C_{15}H_{31}.CO.N:CS$“.
„ 724 „ 12 v. o. Die an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist identisch mit dem im Hptw. S. 1282, Z. 24 v. o. als „Aethylsenföloxyd“ bezeichneten Körper.
„ 725 „ 2 v. o. statt: „*G.* **24** I“ lies: „*G.* **24** II“.
„ 741 „ 15 v. u. statt: „$C_6H_{10}N_4S.2HgCl_2$“ lies: „$C_6H_{10}N_4S.HCl.2HgCl_2$“.
„ 753 „ 18 v. o. statt: „396“ lies: „335“.
„ 759 „ 9 v. u. füge hinzu: „Kp_{22}: 139°“.
„ 765 „ 15 v. u. statt: „Bromuraminobarbitursäure“ lies: „Bromaminobarbitursäure“.
„ 768 „ 1 v. u. statt der dortigen Structurformel ist zu lesen: „$CO\langle{NH.C.S.CH_3 \atop NH.CO}\rangle C.NH_2$“.
„ 771 „ 11 v. o. füge hinzu: „Entsteht aus Isopropylamin und Bernsteinsäureanhydrid (Miolati, Longo, *R. A. L.* [5] **4** I, 351). — Schmelzp.: 61°. Kp_{755}: 230°.“
„ 773 „ 20 v. o. füge hinzu: „Körner, Menozzi, *B.* **27** Ref., 121.“
„ 774 „ 3 v. o. hinter „Glutarsäurediacetamid“ schalte ein: „(identisch mit Glutariminodiacetat, Hptw. Bd. I, S. 1491).“
„ 776 „ 2 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 172° (Etaix, *A. ch.* [7] **9**, 402).“
„ 777 „ 16 v. u. statt: „*G.* **26** II“ lies: „*G.* **26** I“.
„ 778 „ 9 v. o. statt: „*G.* **26** II“ lies: „*G.* **26** I“.
„ 780 „ 1 v. o. lies: „Cis-Tetramethylendicarbonsäureamid“.
„ 780 „ 17 v. o. statt: „$CH_2\langle{CH_2.CH.CO_2H \atop CH_2.CH.CO_2H}\rangle CH_2$“ lies: „${CH_2.CH.CO_2H \atop CH_2.CH.CO_2H}\rangle CH_2$“ (die beiden CH_2 durch Strich verbunden).
„ 781 „ 18 v. o. statt: „Dihydroaminocampholytsäure (S. 664)“ lies: „Aminolauronsäure (S. 665)“.
„ 781 „ 21 v. u. statt: „Aminolauronsäure (S. 665)“ lies: „Dihydroaminocampholytsäure (S. 664)“.
„ 783 „ 18 v. o. füge hinzu: „Entsteht durch Reduction von Amalinsäure mittels H_2S (Maly, Andreasch, *M.* **3**, 105).“
„ 787 „ 7 v. o. statt: „$C_8H_4O_7N_4 + 2H_2O$“ lies: „$C_8H_6O_8N_4 + 2H_2O$“.
„ 788 „ 3 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 173° (Meissner, *B.* **30**, 1576).“
„ 800 „ 23 v. u. statt: „$C_2H_4N_2$“ lies: „$C_2H_4N_4$“.
„ 811 „ 26 v. o. statt: „$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3).CH.CN$“ lies: „$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CN$“.
„ 814 „ 10 v. o. statt: „695“ lies: „675“.
„ 815 „ 20 v. u. statt: „Kp“ lies: „Kp_{16}“.
„ 815 „ 2 v. u. Die an dieser Stelle aufgeführte Verbindung ist identisch mit der S. 480, Z. 24 v. o. aufgeführten Verbindung $C_9H_{17}O_2N$.
„ 820 „ 5 v. o. statt: „Kp“ lies: „$Kp_{37,5}$“.
„ 821 „ 27 v. u. statt: „528“ lies: „524“.
„ 826 „ 5 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 171° (Montemartini, *C.* **1896** II, 1092).“
„ 827 nach Z. 2 v. u. schalte ein: „**Nopinonsemicarbazon** $C_{10}H_{17}ON_3$ *s. Spl. zu Bd. III, S. 111.*“
„ 832 Zeile 19 v. o. statt: „57“ lies: „54“.
„ 835 „ 8 v. u. statt: „660“ lies: „1660“.
„ 841 „ 22 v. u. streiche die Angaben: „Schmelzp.: 85°; Kp_{13}: 194° unter geringer Zersetzung.“
„ 845 „ 6 v. o. nach „Curtius“ füge hinzu: „*B.* **27**, 61“.
„ 845 „ 16 v. o. statt: „582“ lies: „532“.
„ 845 „ 8 v. u. statt: „57 Thle. Wasser“ lies: „eine Lösung von 57 Thln. KOH in 93 Thln. Wasser (vgl. *B.* **33**, 3679 Anm.).“
„ 853 „ 16 v. o. füge hinzu: „*Ph. Ch.* **25**, 355“.
„ 859 „ 21—22 v. o. statt: „Diäthylester der activen Dioxystearinsäure $C_{22}H_{44}O_4 = C_{18}H_{34}O_4(C_2H_5)_2$“ lies: „Aethylester der activen Dioxystearinsäure $C_{20}H_{40}O_4 = C_{18}H_{35}O_4(C_2H_5)$“.
„ 859 „ 25 v. u. statt: „Z. 2 v. u.“ lies: „Z. 2 v. o.“.
„ 859 „ 6 v. u. statt: „Z. 21 v. u.“ lies: „Z. 21 v. o.“.
„ 860 „ 13 v. o. Die Berichtigung muss lauten: „statt: $C_5H_2O_3Br_3$ lies: $C_5H_3O_3Br_3$“.

C) zum II. Bande des Hauptwerkes.

(Erst nach Drucklegung der entsprechenden Seiten des Ergänzungsbandes bekannt geworden.)

Seite 14 Zeile 6 v. u. statt: „180“ lies: „129“.

„ 72 „ 21 v. o. Die Angabe: „Siedep.: 254° (JACOBSEN, *B.* **21**, 2818)“ ist zu streichen.

„ 139 „ 32 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 144° (WOLKOW, *Z.* **1870**, 325.“

„ 271 „ 4 v. u. statt: „Bibenzyl“ lies: „Benzil“.

„ 272 „ 7 v. o. statt: „β-Tolandichlorid“ lies: „α-Tolandichlorid“.

„ 272 „ 19 v. u. statt: „Siehe Tetraphenylthiophen“ lies: „Siehe Bd. III, S. 226“.

„ 360 zwischen Z. 4 u. 3 v. u. schalte ein: „**p-Chlorphenylcarbylamin** $C_6H_4Cl.N:C$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1219.*“

„ 441 Zeile 25 v. o. Hinter „Methylanilinomaleïnsäureanil“ schalte ein: „(Vgl. Spl. Bd. II, S. 232, Z. 24 v. o.).“

„ 519 „ 4 v. o. statt: „Siedep.: 300°“ lies: „Siedep.: oberhalb 300°“.

„ 526 „ 26—27 v. o. ist zu streichen.

„ 526 „ 30—31 v. o. der Passus: „Beim Kochen .... $C_{23}H_{20}N_2S$“ ist zu streichen.

„ 526 „ 21—20 v. u. ist zu streichen.

„ 528 „ 23 v. u. füge hinzu: „Beim Kochen mit ω-Bromacetophenon und Alkohol entsteht a,b-Phenyldibenzylaminothiazol $C_{13}H_{20}N_2S$.“

„ 528 „ 18 v. u. füge hinzu: „Beim Kochen mit ω-Bromacetophenon und Alkohol entsteht a,a-Phenyldibenzylaminothiazol $C_{13}H_{20}N_2S$.“

„ 529 zwischen Z. 4 u. 5 v. o. schalte ein: „**Phenyl-a,a-Dibenzylthioharnstoff** $C_6H_5.NH.CS.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Dibenzylamin (DIXON, *Soc.* **63**, 539). — Prismen. Schmelzp.: 145—146° (uncorr.). Leicht löslich in Chloroform und heissem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Aether und CS_2. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 100° Phenylthioharnstoff und Dibenzylamin.“

„ 530 „ 27—28 v. o. statt: „Benzylfumaramidsäure“ lies: „Benzylmaleïnamidsäure“.

„ 598 „ 20 v. u. statt: „*B.* **12**“ lies: „*B.* **22**“.

„ 615 zwischen Z. 33 u. 34 v. o. schalte ein: „**β-Naphtylcarbylamin** $C_{10}H_7.NC$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1454.*“

„ 626 Zeile 23 v. o. statt: „3491“ lies: „3401“.

„ 651 „ 4 v. u. statt: „$C_6H_4N_2O$“ lies: „CH_4N_2O“.

„ 769 „ 23 v. u. statt: „*G.* **5**“ lies: „*G.* **15**“.

„ 776 „ 12—14 v. o. sind zu streichen.

„ 784 „ 4 v. o. statt: „200 g“ lies: „20 g“.

„ 788 „ 11 v. o. statt: „Vereinigt sich mit Brom“ lies: „Vereinigt sich nicht mit Brom“.

„ 789 „ 20 v. o. Der Name muss lauten: „α-Oxy-β-Phenylsulfonisobuttersäure“.

„ 946 „ 19 v. o. statt: „2,5-Dinitrohydrochinon“ lies: „2,6-Dinitrohydrochinon“.

„ 946 „ 31 v. o. statt: „Methyläther“ lies: „x,x-Dinitrohydrochinonmethyläther“.

„ 946 „ 22 v. u. statt: „Aethyläther“ lies: „x,x-Dinitrohydrochinonäthyläther“.

„ 946 „ 20 v. u. statt: „Methyläthyläther“ lies: „x,x-Dinitrohydrochinonmethyläthyläther“.

„ 946 „ 2 v. u. statt: „Diacetat“ lies: „2,6-Dinitrohydrochinondiacetat“.

„ 965 „ 27 v. o. statt: „3263“ lies: „3236“.

„ 967 „ 15 v. u. statt: „$(CH_2)_2C_6H_2(OH)_2$“ lies: „$(CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$“.

„ 1161 „ 2 v. u. statt: „$C_{24}H_{41}O$“ lies: „$C_{24}H_{41}ON$“.

„ 1199 „ 27 v. u. statt: „NH_6“ lies „NH_3“.

„ 1324 „ 6 v. u. die Structurformel muss lauten: „$C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5).CO_2H$“.

„ 1381 zwischen Z. 7 u. 6 v. u. schalte ein: „**Carbaminsäurederivat der Phenyl-β,γ-Dibrom-α-Aminobuttersäure** *s.* **Styrylhydantoïndibromid**

$$C_6H_5.CHBr.CHBr.CH\Big<\begin{matrix}CO.NH\\ \cdot\\ NH.CO\end{matrix}$$ *Bd. II, S. 1655.*

„ 1400 Zeile 15 v. u. statt: „s. Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$“ lies: „s. S. 1933“.

„ 1406 „ 5 v. u. statt: „14°“ lies: „44°“.

„ 1425 zwischen Z. 19 u. 20 v. o. schalte ein: „**Säurederivate der Phenyl-α-Aminocrotonsäure** *s. Phenylcrotonnitrilharnstoff, Styrylhydantoïnsäure und Derivate Bd. II, S. 1654, Z. 8 v. u. bis S. 1655, Z. 27 v. o.*“

„ 1482 Zeile 19 v. o. statt: „3089“ lies: „3079“.

„ 1495 „ 18 v. o. füge hinzu: „Ergänzungen zu o-Phenoxybenzamid s. Spl. Bd. II, S. 891, Z. 2 v. u.“

Seite 1584 zwischen Z. 7 u. 8 v. o. schalte ein: „**Carbaminsäurederivat der γ-Phenyl-γ-brom-β-oxy-α-Aminobuttersäure** *s.* **Styrylhydantoïnhydroxylbromid** $C_6H_5.CHBr.CH(OH).CH<^{CO.NH}_{NH.CO}$ *u. dessen Aethyläther Bd. II, S. 1655, Z. 20 u. 15 v. u.*"

„ 1584 zwischen Z. 13 u. 14 v. o. schalte ein: „**Pseudostyrylhydantoïndibromid** $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH<^{CO.NH}_{O—C:NH}$ *s. Bd. II, S. 1656, Z. 7 v. o.*

„ 1600 Zeile 25 v. o. statt: „Aethylphenäthylonsäure(4)" lies: „o-Aethylbenzoylameisensäure".

D) zum II. Ergänzungsbande.

„ 15 „ 5 v. o. hinter „622" füge hinzu: „*G.* **25** I, 487".
„ 21 „ 6 v. o. statt: „*B.* **32**, 11" lies: „*B.* **32**, 1126".
„ 34 „ 15 v. u. statt: „100" lies: „1008".
„ 35 „ 23 v. o. statt: „S. 71" lies: „S. 72".
„ 38 „ 1 v. u. statt: „*G.* **30** I" lies: „*G.* **30** II".
„ 39 „ 18 v. o. füge hinzu: „Zersetzt sich bei 120°."
„ 39 „ 29 v. o. statt: „*G.* **30** I" lies: „*G.* **30** II".
„ 48 zwischen Z. 21 u. 20 v. u. schalte ein: „Verbindung mit Aluminiumbromid $(C_6H_5.NO_2 + AlBr_3)_2$ (KOHLER, *Am.* **24**, 390)."
„ 50 Zeile 16 v. o. statt: „$Na.C_7N_{11}O_4$" lies: „$Na.C_7H_{11}O_4$".
„ 59 „ 7 v. o. statt: „Schmelzp." lies: „Zersetzungsp.".
„ 63 „ 13 v. o. hinter „K." schalte ein: „*B.* **28**, 1858".
„ 65 „ 13 u. 12 v. u. sind zu streichen.
„ 65 nach Z. 1 v. u. ist einzuschalten: „**Trinitrodibutyltoluol** $C_{15}H_{21}O_6N_3$. Lamellen aus Alkohol. Schmelzp.: 152—153° (BAUR, *B.* **27**, 1609)."
„ 69 Zeile 18 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 31° (FRANCHIMONT, *R.* **16**, 138)."
„ 74 „ 14 v. o. statt: „p-Brombenzolsulfonpseudobutylamid" lies: „p-Brombenzolsulfonsecundärbutylamid".
„ 79 „ 6 v. o. statt: „Schmelzp.: 60°" lies: „Schmelzp.: 71°".
„ 79 „ 7 v. o. statt: „Schmelzp.: 204°" lies: „Schmelzp.: 177°".
„ 79 nach Z. 9 v. o. schalte ein: „***2,6-Dichlortoluolsulfonsäure(x).*** — Chlorid. Schmelzp.: 60°. — Amid. Schmelzp.: 204° (W., G., *P. Ch. S.* Nr. 154)."
„ 89 Zeile 17 v. u. statt: „Butylxylidin-Nitromethan" lies: „Tertiärbutylxylidin-Nitromethan".
„ 89 „ 14 v. u. statt: „Dinitrobutylxylidin-Nitromethan" lies: „Dinitrotertiärbutylxylidin-Nitromethan".
„ 106 „ 31 v. o. statt: „*J. pr.* [2] **66**" lies: „*J. pr.* [2] **60**".
„ 110 „ 28 v. o. statt: „*A.* **283**, 57" lies: „*A.* **283**, 157".
„ 111 „ 30 v. o. statt: „*Tetranitrodiphenylmethan" lies: „*2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylmethan".
„ 111 „ 37 v. o. statt: „*Diphenylmethandisulfonsäure" lies: „*Diphenylmethandisulfonsäure(4,4')".
„ 111 „ 20—17 v. u. Die Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 992 u. Spl. Bd. II, S. 603.
„ 116 „ 10 v. u. statt: „2553" lies: „2533".
„ 117 „ 18 v. u. hinter „*Caroten (S. 243)" schalte ein: „Fernere Angaben über Caroten s. auch Hptw. Bd. III, S. 625."
„ 123 „ 3 v. u. statt: „Dibromid" lies: „*Dibromid".
„ 125 „ 15 v. u. statt: „p-Chlordiphenylbenzyl" lies: „p-Chlordiphenylbenzol".
„ 130 „ 11 v. u. statt: „Privatmitth." lies: „*B.* **25** Ref., 427".
„ 131 „ 25 v. o. statt: „Privatmitth." lies: „*B.* **25** Ref., 427".
„ 133 „ 30 v. o. hinter „Bromderivat" schalte ein: „$C_{26}H_{19}Br$".
„ 138 „ 13 v. u. statt: „$CN.C(:N.OH).CO_2.C_2H_5 + C_6H_7N$" lies: „$2CN.C(:N.OH).CO_2.C_2H_5 + C_6H_7N$".
„ 161 zwischen Z. 20 u. 19 v. u. schalte ein: „Phenylsubstituirte Aminoguanidine *s. auch Hptw. Bd. IV, S. 1221 ff. u. Spl. dazu.*
„ 171 Zeile 21 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 78°".
„ 175 „ 25 v. u. füge nach „Nr. 182" hinzu: „vgl. BISTRZYCKI, ULFFERS, *B.* **27**, 91."

Seite 175 Zeile 23 v. u. statt: „**24** I, 445“ lies: „**24** I, 62, 445“.

„ 176 „ 25 v. u. statt: „C.R.P“ lies: „D.R.P.“

„ 177 „ 12 v. u. statt: „Kp“ lies: „Kp_{11}“.

„ 178 „ 9 v. o. füge nach „*B.* **30**, 290“ hinzu: „*G.* **29** II, 556“.

„ 178 „ 11 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 139—140°. Kp_{17}: 220—225°“.

„ 179 „ 8 v. o. statt: „1-Methylcyclohexan-2-Carbonsäureanilid“ lies: „Cis-1-Methylcyclohexan-2-Carbonsäureanilid“.

„ 179 „ 9 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 109—111° (Sernow, *B.* **32**, 1173).“

„ 179 zwischen Z. 10 u. 11 schalte ein: „**Trans-1-Methylcyclohexan-2-Carbonsäureanilid** *s. Spl. Bd. II, S. 705.*“

„ 182 Zeile 4 v. u. statt: „$C_{10}H_{11}O_2N$“ lies: „$C_{10}H_{11}O_3N$“.

„ 206 „ 21 v. o. füge hinzu: „$(C_{16}H_{13}N_2Cl_3)_2.PtCl_4$ (Wallach, Kamenski, *A.* **214**, 221; *B.* **13**, 518)“.

„ 215 „ 15 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 160°. Zersetzt sich bei 170°.“

„ 218 nach Z. 1 v. u. schalte ein: „**d-Isocamphersäureanilid** $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO.NH.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 201° (Aschan).“

„ 219 Zeile 20 v. u. füge hinzu: „Vgl. auch Hptw. Bd. III, S. 116, Z. 20 v. o.“.

„ 232 „ 24—26 v. o. Die hier als Anilinocitraconanil beschriebene Verbindung ist im Hptw. Bd. II, S. 441, Z. 25 v. o. als Methylanilinomaleïnsäureanil aufgeführt.

„ 234 „ 23 v. u. statt: „102°“ lies: „120°“.

„ 234 „ 14 v. u. hinter 1302 schalte ein: „, 1561 Berichtigung“.

„ 241 „ 1 v. o. statt: „1010“ lies: „1610“.

„ 254 „ 23—25 v. o. Das hier beschriebene α-o-Tolylhydantoïn ist schon im Hptw. Bd. II, S. 469, Z. 29 v. o. behandelt; die Angaben des Spl. sind daher dorthin zu übertragen.

„ 258 zwischen Z. 11 u. 12 v. o. schalte ein: „*α-**o-Tolylhydantoïn** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = CO<\begin{matrix}NH\quad CO\\ N(C_7H_7).CH_2\end{matrix}$ (*S. 469*). *Diese Verbindung ist im Spl. irrthümlich auf S. 254, Z. 23—25 registrirt worden.*

„ 266 Zeile 4 v. o. füge hinzu: „Pesci, *G.* **28** II, 109“.

„ 269 zwischen Z. 16 u. 15 v. u. schalte ein: „***p-Ditolylharnstoffchlorid** $C_{15}H_{14}ONCl = (CH_3.C_6H_4)_2N.COCl$ (*S. 490*). *Ergänzungen zu dieser Verbindung siehe sub Ditolylcarbamidsäurechlorid S. 271, Z. 7 v. u.*“.

„ 271 Zeile 7 v. u. schalte ein: „Die Verbindung ist im Hptw. Bd. II, S. 490, Z. 14 v. u. als p-Ditolylharnstoffchlorid aufgeführt“.

„ 272 „ 7 v. u. statt: „**95**“ lies: „**59**“.

„ 273 „ 8 v. u. statt: „Schmelzp.: 187—188°“ lies: „Schmelzp.: 116—117°“.

„ 289 „ 27 v. u. statt: „$C_{17}H_{26}O_2N$“ lies: „$C_{17}H_{26}ON_2$“.

„ 292 „ 13 v. u. statt: „S. 519, Z. 4 v. u.“ lies: „S. 519, Z. 4 v. o.“.

„ 294 „ 19 v. o. statt: „748“ lies: „743“.

„ 294 „ 34 v. o. statt: „$C_{22}H_{31}N_2J$“ lies: „$C_{22}H_{31}N_2Br$“.

„ 298 „ 9 v. o. vor „Nadeln“ schalte ein: „**Rhodanat** $C_{10}H_{12}N_2S.CH.NS$“.

„ 300 „ 6 v. o. füge hinzu: „Entsteht beim Lösen des Imids in conc. Kalilauge (Giustiniani, *G.* **22** I, 171)“.

„ 301 „ 18 v. u. statt: „Privatmittheilung“ lies: „*B.* **28** Ref., 161“.

„ 303 nach Z. 10 v. o. schalte ein: „**Aethenylamidoximbenzyläther** *s. Hptw. Bd. II, S. 1048*“.

„ 303 Zeile 18 v. o. nach „Oxyurethanbenzyläther“ schalte ein: „Identisch (?) damit ist der **Benzyläther der Carbäthoxyhydroxamsäure** $C_6H_5.CH_2.O.NH.CO.O.C_2H_5$ aus Benzylchlorid und dem Kaliumsalz der Carbäthoxyhydroxamsäure. Oel. Kp_{16}: 171—172°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in Alkalien. Giebt mit HCl α-Benzylhydroxylamin; vgl. Jones, *Am.* **20**, 47“.

„ 303 „ 29 v. u. statt: „Benzylsulfhydroxamsäurebenzyläther“ lies: „Benzolsulfhydroxamsäurebenzyläther“.

„ 303 zwischen Z. 25 u. 24 v. u. schalte ein: „**Benzyläther des Isonitrosoacetons** $CH_3.CO.CH:N.O.C_7H_7$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1048, Z. 8 v. u.* **Benzyläther der Mesityloxime** *s. Spl. Bd. II, S. 637.*“

„ 308 Zeile 20 v. u. statt: „$C_{11}H_{18}ONJ$“ lies: „$C_{11}H_{18}NJ$“.

„ 314 „ 15 v. u. statt: „218°“ lies: „128°“.

„ 315 „ 12 v. o. statt: „*B.* **18**, 2064“ lies: „*B.* **18**, 2664“.

„ 316 „ 11 v. u. statt: „$C_6H_5.C_3H_6.N(CH_3)$“ lies: „$C_6H_5.C_3H_6.N(CH_3)_2$“.

Seite 318 Zeile 4 v. o. statt: „1467“ lies: „467“.

„ 323 „ 6 v. o. statt: „868“ lies: „368“.

„ 326 „ 7 v. o. statt: „$C_7H_9O_6N_2S$“ lies: „$C_7H_9O_6NS_2$“.

„ 332 „ 4 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 86°. Flüchtig mit Wasserdampf (BAMBERGER, *B.* **27**, 682)“.

„ 333 nach Z. 7 v. u. schalte ein: „**α-Naphtylcarbylamin** *s. Hptw. Bd. II, S. 1446*“.

„ 336 zwischen Z. 13 u. 14 v. o. schalte ein:

„**Methylsuccinnaphtilsäure** $C_{15}H_{15}O_3N = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H_3(CH_3).CO_2H$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160—161° (BOETTINGER, *Ch. Ztg.* **19**, 2081). — $Ca(C_{15}H_{14}O_3N)_2 + 3H_2O$ (B., *Ar.* **234**, 189). — $Ba(C_{15}H_{14}O_3N)_2 + H_2O$ (B., *Ar.* **234**, 189).

Methylsuccinnaphtil $C_{15}H_{13}O_2N = \begin{matrix} CH_3.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}{>}N.C_{10}H_7$.

B. Beim Erhitzen von Brenzweinsäure und α-Naphtylamin auf 150° neben wenig Methylsuccindinaphtalid (B., *Ch. Ztg.* **19**, 2081). — Krystalle aus Wasser.

Methylsuccindinaphtalid $C_{25}H_{22}O_2N_2 = C_{10}H_7.NH.CO.C_2H_3(CH_3).CO.NH.C_{10}H_7$. Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzpunkt: 243—244° (B.).“

„ 337 zwischen Z. 6 u. 7 v. o. schalte ein: „***Dinaphtylharnstoffchlorid** $C_{21}H_{14}ONCl = (C_{10}H_7)_2N.COCl$ (*S. 615*). *Ergänzungen zu dieser Verbindung s. sub Dinaphtylcarbamidsäurechlorid S. 338, Z. 4 v. o.*“

„ 337 nach Z. 10 v. o. schalte ein: „**β-Naphtylcarbylamin** *s. Hptw. Bd. II, S. 1454*“.

„ 338 Zeile 4—7 v. o. „Dinaphtylcarbamidsäurechlorid“. Die Verbindung ist im Hptw. Bd. II, S. 615, Z. 29 v. o. als Dinaphtylharnstoffchlorid aufgeführt.

„ 339 „ 26 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 158—159° (BOETTINGER, *Ar.* **234**, 186). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$.“

„ 339 „ 29 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 158—159° (BOETTINGER, *Ar.* **234**, 176)“.

„ 341 „ 16 v. o. statt: „$C_{24}H_{27}O_3N_3$“ lies: „$C_{24}H_{27}O_3N$“.

„ 347 „ 1 v. u. füge hinzu: „$Na_3.\bar{A} + 3H_2O$. Blättchen (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2147).“

„ 349 „ 18 v. u. Die Bezeichnung „Acetylderivat“ ist mit einem Stern zu versehen und hinter der Formel einzuschalten: „(Hptw. Bd. II, S. 633, Z. 8 v. u.)“.

„ 358 „ 15 v. o. lies: „Bis-2,4-dichloranilin-N-Phosphinsäurephenylester“.

„ 358 „ 17 v. o. statt: „726“ lies: „724“.

„ 362 „ 16 v. o. statt: „319“ lies: „2468“.

„ 367 „ 17 v. u. statt: „Kp“ lies: „Kp_{11}“.

„ 370 „ 5 v. u. füge hinzu: „*Bl.* [3] **13**, 1069“.

„ 372 „ 29 v. o. statt: „Kp“ lies: „Kp_{16}“.

„ 374 „ 3 v. o. füge hinzu: „*Bl.* [3] **13**, 1069“.

„ 375 „ 10 v. o. statt: „129°“ lies: „29°“.

„ 383 zwischen Z. 31 u. 32 v. o. schalte ein: „**Aethyläther** $C_8H_8O_3NCl = C_2H_5.O.C_6H_3Cl.NO_2$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 64°. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich, ausser in Ligroïn (REVERDIN, DÜRING, *B.* **32**, 158).“

„ 398 Zeile 25 v. u. statt: „2085“ lies: „2083“.

„ 403 „ 4 v. u. statt: „$C_9H_{11}ON_3$“ lies: „$C_9H_{11}O_3N$“.

„ 409 „ 13 v. u. statt: „173°“ lies: „143°“.

„ 415 „ 20 v. o. statt: „$C_{14}H_{17}O_5N_2$“ lies: „$C_{14}H_{17}O_5N_3$“.

„ 416 „ 10 v. u. vor „Schwer flüchtig“ schalte ein: „Schmelzp.: 106°“.

„ 427 „ 24 v. u. statt: „$C_7H_{10}ON_2.HCl$“ lies: „$C_7H_{10}ON_2.2HCl$“.

„ 440 „ 22 v. u. statt: „85—86°“ lies: „85—88°“.

„ 448 „ 6 v. u. statt: „$C_{17}H_{17}ON_3S$“ lies: „$C_{12}H_{17}ON_3S$“.

„ 452 „ 25 v. o. statt: „2′-Jod-3,6-Dibrom ....“ lies: „2^1-Jod-3,6-Dibrom ....“.

„ 453 „ 16 v. o. statt: „$C_9N_9O_3NBr_2$“ lies; „$C_9H_9O_3NBr_2$“.

„ 454 „ 22 v. o. statt: „$C_{13}H_{14}O_5Br$“ lies: „$C_{13}H_{14}O_5Br_2$“.

„ 460 „ 10 v. u. die Constitutionsformel muss lauten: „$(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6HCl^3(NH_2)^5(OH)^2$“.

„ 461 „ 17 v. u. füge hinzu: „Das Semicarbazon schmilzt bei 162—163° (BAEYER)“.

„ 462 „ 1 v. u. füge hinzu: „Das Semicarbazon schmilzt bei 183—185° (BAEYER, *B.* **27**, 1923)“.

„ 463 „ 20—19 v. u. Die an dieser Stelle aufgeführte Thymolschwefelsäure ist im Hptw. Bd. II, S. 848, Z. 20 v. o. beschrieben. Die Angaben des Spl. sind daher dort nachzutragen.

„ 463 „ 16 v. u. statt: „$C_{13}H_{15}O_3$“ lies: „$C_{13}H_{18}O_3$“.

Seite 464 Zeile 31 v. o. statt: „Hptw. Bd. III“ lies: „Hptw. Bd. II“.
„ 465 „ 12 v. u. statt: „663“ lies: „1663“.
„ 466 „ 11, 15 u. 18 v. o. statt: „D.R.P. 51154“ lies: „51159“.
„ 467 „ 17 v. o. hinter „BAUR“ schalte ein: „*B.* **27**, 1616“.
„ 468 „ 11 v. u. statt: „Di-β-phenylsulfonpropyläther“ lies: „Di-γ-phenylsulfonpropyläther“.
„ 471 „ 7 v. u. hinter „322“ füge hinzu: „— Rhombisch (BRUGNATELLI, *R. A. L.* [5] **3** I, 78)“.
„ 471 „ 2 v. u. hinter „321“ füge hinzu: „— Monoklin (BRUGNATELLI)“.
„ 472 „ 11 v. o. hinter „330“ füge hinzu: „— Monoklin (BRUGNATELLI, *R. A. L.* [5] **3** I, 79)“.
„ 472 „ 15 v. o. hinter „329“ füge hinzu: „— Monoklin (BRUGNATELLI)“.
„ 474 „ 21 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 88—89°“.
„ 481 „ 17 v. o. statt: „Benzoldidisulfoxyd“ lies: „Benzoldisulfoxyd“.
„ 484 „ 32 v. o. füge hinzu: „Entsteht auch aus p-tolylsulfinsaurem Natrium und propylschwefelsaurem Natrium bei 130° (OTTO, *A.* **284**, 304)“.
„ 486 „ 25 v. u. hinter „330“ schalte ein: „— Rhombisch (BRUGNATELLI, *R. A. L.* [5] **3** I, 81)“.
„ 487 „ 10 v. u. statt: „Kp“ lies: „Kp_{16}“.
„ 503 „ 14 v. u. statt: „2054“ lies: „3054“.
„ 504 nach Z. 35 v. o. schalte ein: „**α-Naphtolglykuronsäure** *s. Hptw. Bd. II, S. 2049.*“
„ 508 Zeile 1 v. u. statt: „$C_{13}H_{13}O_3S$“ lies: „$C_{13}H_{12}O_3S$“.
„ 522 nach Z. 19 v. u. schalte ein: „**β-Naphtolglykuronsäure** *s. Hptw. Bd. II, S. 2049.*“
„ 526 nach Z. 22 v. o. schalte ein: „**4-Anilino-1,3-Dimethylnaphtol(2)** *s. Hptw. Bd. III, S. 171, Z. 9 v. u.*“.
„ 540 Zeile 32/33 v. o. hinter der Formel „$CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$“ schalte ein: „Im Hptw. Bd. II, S. 900, Z. 1—4 v. o. irrthümlich unter o-Oxystilben registrirt.“
„ 544 „ 13 v. o. statt: „17°“ lies: „217°“.
„ 549 „ 15 v. u. statt: „153°“ lies: „53°“.
„ 554 „ 13 v. o. statt: „$C_{18}H_{20}O_5$“ lies: „$C_{16}H_{20}O_5$“.
„ 555 „ 11 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 131°“.
„ 561 „ 3 v. o. hinter „*B.* **33**, 3403“ schalte ein: „VAN LINGE, *R.* **16**, 50. Durch Reduction von Nitropiperonylsäure (HESSE, *A.* **199**, 341).“
„ 561 „ 4 v. o. füge hinzu: „$(C_7H_7O_2N.HCl)_2PtCl_4$ (v. L.). — $C_7H_7O_2N.HBr$. — $C_7H_7O_2N.HNO_3$. — $(C_7H_7O_2N)_2.H_2SO_4$. — Oxalat $(C_7H_7O_2N)_2.C_2H_2O_4$. — Pikrat $C_7H_7O_2N.C_6H_3O_7N_3$. — $C_7H_7O_2N.CdCl_2$.“
„ 572 „ 26 v. o. füge hinzu: „Identisch(?) mit der im Hptw. Bd. II, S. 940, Z. 3 v. u. aufgeführten Verbindung“.
„ 572 „ 32 v. o. füge hinzu: „Identisch mit der im Hptw. Bd. II, S. 952, Z. 7 v. o. aufgeführten Säure“.
„ 575 zwischen Z. 18 u. 19 v. o. schalte ein: „***Hydrochinonschwefelsäure** $HO.C_6H_4.O.SO_2.OH$ (S. 952). *Ergänzungen s. Spl. Bd. II, S. 572.*“
„ 584 Zeile 16 v. u. statt: „Rhizoin“ lies „Rhizonin,‘.
„ 586 Zeile 8 v. u. statt: „1,2,4,5-Tetramethylphendiol(2,5)“ lies: „1,2,4,5-Tetramethylphendiol(3,6)“.
„ 593 „ 14 v. u. statt: „295“ lies: „2951“.
„ 600 „ 3 v. o. statt: „$C_{24}H_{18}O_6S_2$“ lies: „$C_{24}H_{18}O_4S_2$“.
„ 607 In der Kernformel des Leukochinizarin-Di-p-toluids sub Nr. 6 sind die zwischen den Sechsecken befindlichen beiden C-Atome durch einen Strich zu verbinden.
„ 627 nach Z. 1 v. u. schalte ein: „4) ***3,4,5-Trioxyphenanthren.*** **Anhydrid** $C_{14}H_7O.OH$ *s. Morphenol u. Derivate Spl. zu Bd. III, S. 443.*“
„ 632 Zeile 7 v. o. statt: „$C_{14}H_{14}O$“ lies: „$C_{14}H_{14}O_4$“.
„ 638 „ 23 v. u. statt: „**31**“ lies: „**21**“.
„ 643 „ 3—1 v. u. ist zu streichen.
„ 648 „ 21 v. o. füge hinzu: „Zerfällt beim Kochen mit Wasser in H_2SO_4 und p-Nitrobenzylalkohol“.
„ 648 „ 31 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 91,5° (STOBBE, *A.* **308**, 115)“.
„ 650 „ 18 v. o. statt: „*M.* **28**“ lies: „*Ж.* **28**“.
„ 655 „ 8 v. u. die Formel muss lauten: „$C_{29}H_{46}O_2Br_2$“.
„ 656 „ 4 v. o. statt: „$C_{29}H_{41}O_2Br_2$“ lies: „$C_{29}H_{46}O_2Br_2$.“
„ 669 „ 23 v. o. füge hinzu: „EBERHARDT, WELTER, *B.* **27**, 1814“.
„ 675 zwischen Z. 29 u. 28 v. u. schalte ein: „***9,10-Dioxyanthracen*** $C_{14}H_{10}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\ \vdots \\ C(OH)\end{matrix}>C_6H_4$ *s. Spl. Bd. II, S. 607.*“

Seite 676 zwischen Z. 16 u. 17 v. o. schalte ein: „**Anhydrid(?)** und *Derivate s. α-Benzpinakolin u. s. w. im Hptw. Bd. III, S. 264 u. Spl. dazu*“.
„ 676 Zeile 11 v. u. statt: „$C_{23}H_{28}O$“ lies: „$C_{30}H_{28}O$“.
„ 680 „ 17 v. u. statt: „$C_9H_9O_3Br_2$“ lies: „$C_9H_9O_3Br$“.
„ 687 „ 20 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 49—50°“.
„ 695 „ 3 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 110—111°“.
„ 700 „ 12 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 88°“.
„ 704 „ 11 v. u. die Structurformel soll lauten: „$C_6H_{10}<\begin{matrix}NH\text{———}\\C(:NH)\end{matrix}>O$“.
„ 707 „ 2 v. u. statt: „Brom-1,2-Dimethyl ....“ lies: „4-Brom-1,2-Dimethyl ....“.
„ 711 „ 21 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 164°“.
„ 716 „ 29 v. u. statt: „65“ lies: „655“.
„ 717 „ 20 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 108—109° (Scholl, Nörr, *B.* **33**, 1057)“.
„ 718 „ 1 v. o. statt: „$C_{17}H_{18}O_4N_3$“ lies: „$C_{17}H_{13}O_4N$“.
„ 720 „ 25 v. o. statt: „.... Tetrahydronaphtylen-1,2-Glykols“ lies: „.... Tetrahydronaphtylen-2,3-Glykols“.
„ 722 nach Z. 35 v. o. füge hinzu: „**Benzoyloxycrotonsäureester** $CH_3.C(O.C_7H_5O):CH.CO_2.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1867, Z. 10 v. u.*“.
„ 728 Zeile 1 v. u. ist zu streichen.
„ 732 „ 29 v. u. statt: „*G.* **28** I, 99“ lies: „*G.* **28** II, 99“.
„ 745 „ 8 v. u. statt: „283°“ lies: „238°“.
„ 750 „ 2 v. u. nach der Structurformel ist einzuschalten: „(Im Hptw. Bd. II, S. 1209, Z. 23—26 v. o. als β-Benzoyl-α-Benzylhydroxylamin beschrieben).“
„ 755 zwischen Z. 13 u. 14 v. o. schalte ein: „* **m-Nitrobenzenylhydrazoximamino-m-Nitrobenzyliden** (*S. 1206*). *Ergänzungen s. Spl. Bd. II, S. 774.*
„ 756 Zeile 27—26 v. u. müssen lauten: „* **α-Benzyl-β-Benzoylhydroxylamin** (*S. 1209, Z. 23 v. o.*). *Ergänzungen s. S. 750, Z. 3 v. u. bis S. 751, Z. 2 v. o.*“
„ 766 „ 26 v. u. statt: „C_7H_4OCBr“ lies: „C_7H_4OClBr“.
„ 793 „ 27 v. o. statt: „136°“ lies: „196°“.
„ 804 „ 5 v. o. statt: „128°“ lies: „138°“.
„ 807 „ 14 v. u. statt: „173°“ lies: „273°“.
„ 818 „ 11 v. o. vor „Trinitrophenylessigsäure“ schalte ein: „2,4,6-“.
„ 822 „ 9 v. o. hinter „1321“ schalte ein: „1841“.
„ 822 „ 18 v. u. statt: „$C_{10}O_{12}O_2$“ lies: „$C_{10}H_{12}O_2$“.
„ 823 zwischen Z. 18 u. 17 v. u. schalte ein: „**1¹,1¹,1¹-Trichlortoluylsäurechlorid** $CCl_3.C_6H_4.COCl$ *s. α-Chlorid $C_8H_4OCl_4$, Hptw. Bd. II, S. 1559, Z. 1 v. o. u. Spl. dazu.*
„ 824 Zeile 21 v. o. statt: „2733“ lies: „2738“.
„ 830 „ 3 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 105—106°“.
„ 851 „ 14 v. o. ist zu streichen.
„ 854 „ 18 v. u. statt: „132°“ lies: „123°“.
„ 855 zwischen Z. 16 u. 15 v. u. schalte ein: „**Aethylester** $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_{16}H_{13}N_2O_3(C_2H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich (Paal, Ganser, *B.* **28**, 3228).“
„ 857 nach Z. 17 v. u. schalte ein: „Derivate der β-Aminozimmtsäure *s. auch unter Benzoylessigsäure, Hptw. Bd. II, S. 1644 u. Spl. dazu*“.
„ 859 Zeile 8 v. o. statt: „v. u.“ lies: „v. o.“.
„ 859 „ 4 v. u. statt: „1 Mol.-Gew.“ lies: „2 Mol.-Gew.“.
„ 861 nach Z. 25 v. o. füge hinzu: „**Hydroabiëtinsäure** *s. Hptw. Bd. II, S. 1978.*“
„ 861 Zeile 1 v. u. statt: „**27**“ lies: „**24**“.
„ 862 „ 8 v. o. statt: „Triphenyltrimesinsäuremonoanhydrid“ lies: „Diphenylcyclobutadiëndicarbonsäureanhydrid“.
„ 865 „ 22 v. o. statt: „**1900**“ lies: „**1899**“.
„ 879 nach Z. 4 v. o. füge hinzu: „**Dimethylanilinisatin** $C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2\\ >CO \\ NH\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1618*“.
„ 879 Zeile 29 v. o. füge hinzu: „Entsteht auch durch Condensation von Phtalaldehydsäure mit Dimethylanilin (Ebert, *Ch. Ztg.* **19**, 2039)“.
„ 890 „ 1 v. o. füge hinzu: „*J. pr.* [2] **56**, 154“.
„ 890 „ 26 v. u. statt: „134“ lies: „137“.
„ 891 „ 2 v. u. füge hinzu: „Identisch mit der im Hptw. Bd. II, S. 1495, Z. 18 v. o. aufgeführten Verbindung“.
„ 894 „ 20 v. o. statt: „795°“ lies: „79°“.

Seite 898 Zeile 2 v. o. vor „Weisse Krystalle“ schalte ein: „Chlorhydrat $C_{11}H_{11}O_4N.HCl$“.

„ 901 „ 3 v. o. statt: „167“ lies: „1670“.

„ 909 „ 12 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 142°“.

„ 924 „ 3 v. o. nach „**1896**, 9“ füge hinzu: „*C.* **1897** I, 469“.

„ 939 „ 9 v. o. statt: „Methyl-Tertiärbutyl-Methylolbenzoësäure“ lies: „1-Methyl-5-Tertiärbutyl-3-Methylolbenzoësäure(4)“.

„ 939 „ 27 v. o. die Formel muss lauten: „$C_6H_2(CH_3)_2{}^{1,3}(C_4H_9)^5[CH(OH).CO_2H]^4$“.

„ 941 „ 30 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 146° (corr.)“.

„ 961 „ 13—17 v. o. Fernere Angaben über „p, p′-Dimethylindigo“ sind auf S. 961, Z. 20 bis 14 v. u. irrthümlich sub „m, m′-Dimethylindigo“ registrirt worden.

„ 961 „ 20—14 v. u. Die hier als „m, m′-Dimethylindigo“ aufgeführte Verbindung ist „p, p′-Dimethylindigo“ und identisch mit der S. 961, Z. 13 v. o. aufgeführten Verbindung.

„ 968 „ 18 v. u. statt: „p-Aethylbenzoylameisensäure $(C_2H_5)^1C_6H_4(CO.CO_2H)^4$“ lies: „Aethylbenzoylameisensäure $C_2H_5.C_6H_4.CO.CO_2H$“.

„ 968 „ 18 v. u. füge hinzu: „Von den im Hptw. Bd. II, S. 1660 sub Nr. 16 registrirten Verbindungen sind die Z. 35—14 v. u. aufgeführten Derivate der o-Aethylbenzoylameisensäure, die Z. 13—8 v. u. aufgeführten Derivate der m-Aethylbenzoylameisensäure“.

„ 968 „ 1 v. u. füge hinzu: „$Ba\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$“.

„ 977 „ 13 v. o. die Formel muss lauten: „$C_6H_2(CH_3)_2{}^{1,3}[C(CH_3)_3]^5(CO.CO_2H)^4$“.

„ 994 zwischen Z. 13 u. 14 v. o. schalte ein: „**Diphenylglykolid** $C_{14}H_{10}O_2$. *B.* Aus Glyoxylsäure, Benzol und conc. Schwefelsäure (Böttinger, *Ar.* **233**, 111). — Krystalle. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Choroform und Aether“.

„ 994 Zeile 15 v. u. füge hinzu: „Entsteht auch aus Phtalaldehydsäure und Dimethylanilin in Gegenwart von HCl-Gas, Oxalsäure u. s. w. (Ebert, *Ch. Ztg.* **19**, 2039). — Schmelzp.: 186°.“

„ 995 „ 12 v. u. statt: „$C_{14}H_{19}O_2Br$“ lies: „$C_{14}H_9O_2Br$“.

„ 998 „ 13 v. u. statt: „$C_{16}H_4O_2$“ lies: „$C_{16}H_{14}O_2$“.

„ 998 nach Z. 1 v. u. füge hinzu: „12) ***Ditolylglykolsäure*** $(C_7H_7)_2C(OH).CO_2H$. **Ditolylglykolid**(?) $C_{16}H_{14}O_2$. *B.* Aus Glyoxylsäure, Toluol und conc. Schwefelsäure (Böttinger, *Ar.* **233**, 111). — Krystalle. Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether. Bei der Einwirkung von Barytwasser entsteht eine amorphe Säure $C_{32}H_{30}O_5$.“

„ 1003 Zeile 19 v. u. statt: „β, γ-Diphenyl-γ-Isonitrosopropionsäure“ lies: „α, β-Diphenyl-β-Isonitrosopropionsäure“.

„ 1070 nach Z. 3 v. u. schalte ein: „**Carbonylderivat des Diaminoderivats** $CO{<}{NH. \atop NH.}$ $\left.{CH(CO_2H) \atop CH(C_6H_5)}\right>CH.CO_2H$ *s. Benzuraminobernsteinsäuremonoäthylester Hptw. Bd. II, S. 1963*“.



